

295. P. Jannasch und C. Stephan:

Ueber die Bestimmung und Trennung des Platins von Kalium, Natrium, Baryum, Strontium, Calcium, Magnesium, Mangan, Wolfram, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink und Cadmium in ammoniakalischer Lösung durch Hydrazin.

[II. Mittheilung<sup>1)</sup>.]

(Eingegangen am 2. Mai 1904.)

### I. Die Trennung des Platins von Kalium.

Als ein geeignetes und reines Ausgangsmaterial verwandten wir ein mehrfach aus heissem Wasser umkrystallisirtes Kaliumplatinchlorid und als Fällungsmittel meistens Hydrazinchlorhydrat, in vereinzelt Fällen auch Hydrazinsulfat bezw. die freie Base selbst. Die Ausführung der Bestimmung geschah in der folgenden Weise:

Eine abgewogene Menge Kaliumplatinchlorid (0.25–0.3 g) wurde in der etwas mehr als hinreichenden Menge (ca. 30 ccm) Wasser unter Zusatz von 2–5 ccm verdünnter Salzsäure (1 : 10) durch Kochen gelöst. Zu der in einem Becherglas befindlichen Flüssigkeit setzt man eine Lösung von 0.5–1 g Hydrazinchlorhydrat und kocht das Ganze etwa 5 Minuten. Allmählich wird die Lösung immer blasser, bis nur noch ein schwach hellgelber Farbenton übrig bleibt. Zu der kochenden Flüssigkeit kommt nun ganz allmählich concentrirtes Ammoniak, bis auf einmal ein Umschlag der Färbung in farblos erfolgt. Es ist für die völlige Ausfällung des Platins von Wichtigkeit, dass man beim Eintritt besagter Erscheinung sogleich mit dem Ammoniakzusatz aufhört und die Flüssigkeit mit einem Glasstabe kräftig umrührt. Das Platin scheidet sich alsdann unter lebhaftem Aufschäumen durch Stickstoffentwicklung meist ganz plötzlich als schwarzgrauer Niederschlag ab. Das Umrühren hat dabei den Zweck, die Bildung eines Metallspiegels an den Glaswänden, wie es sonst leicht vorkommt, zu verhüten und den feinen Niederschlag zum Zusammenballen zu bringen. Nach dem Ausfallen des Platins fügt man noch einige Cubikcentimeter (ca. 5) concentrirtes Ammoniak der Flüssigkeit zu und kocht weitere 5–10 Minuten. Hiernach filtrirt man den Niederschlag auf einem doppelten Filter ab, derart, dass man das kleinere Filter in das grössere einsetzt und Ersteres nicht über den Rand anfüllt. Wäscht man die Fällung nur mit heissem Wasser tüchtig aus, so läuft mitunter am Ende etwas Platin höchst feinvertheilt mit durch, so fein, dass selbst ein geübtes Auge es nicht zu erkennen vermag. Erst wenn die Filtrate einen Tag ruhig standen, sieht man, wie sich auf dem Boden

<sup>1)</sup> J. Mittheilung, diese Berichte 31, 2377 [1898].

des Becherglases mit. Platin als sammtschwarzes Pulver abgesetzt hat. Es ist also beim Filtriren und Auswaschen die grösste Sorgfalt geboten, zumal schon scheinbar geringe Mengen bei dem hohen Atomgewicht des Platins für die Analyse oft von Ausschlag sind.

Um aber das Durchlaufen des Platins durch das Filter sicherer zu verhüten, kann man dasselbe mit einer 1 — 5-procentigen, chlorfreien reinen Salpetersäure warm auswaschen, ohne dass Platin dadurch in Lösung geht.

Das ausgewaschene Filter sammt Niederschlag wird noch nass in einem gewogenen Porzellantiegel verascht und das Platin direct gewogen. Ein vorheriges Glühen desselben im Wasserstoffstrome ist nicht erst erforderlich. Führt man in obiger Weise die Platinbestimmung aus, so erhält man immer gute Resultate.

In dem erhaltenen Platinfiltrate ist alles Kalium als Chlorkalium enthalten neben dem bei der Reaction gebildeten Chlorammonium. Um Letzteres zu entfernen, trocknete man das Filtrat in einer Platinschale ein, verjagte auf einem Asbestdrahtnetz das Ammoniumsalz, nahm den Rückstand mit etwas verdünnter Salzsäure und heissem Wasser auf, filtrirte die Flüssigkeit von Verunreinigungen ab, dampfte in einem gewogenen Porzellantiegel wieder ein und glühte den Rest schwach, wodurch ein reinweisses Chlorkalium resultirte. Bei Anwendung von Hydrazinsulfat ist eben dieser Rückstand mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure abzurauchen und das Kalium als Sulfat zu wägen.

I. Analyse: 0.2982 g  $K_2PtCl_6$ : 0.1260 g Pt = 40.24 pCt. (Theorie 40.11) und 0.1074 g  $K_2SO_4$  = 36.02 pCt. (Theorie 35.88).

II. Analyse: 0.2952 g  $K_2PtCl_6$ : 0.1189 g Pt = 40.28 pCt. (Theorie 40.11) und 0.0905 g KCl = 30.66 pCt. (Theorie 30.72).

Ergänzend bemerken möchten wir am Schlusse noch, dass ein blosses Erhitzen der Flüssigkeit bei Wasserbadhitze zur vollständigen Ausfällung des Platins nicht genügt, sondern die Lösungen hierzu im richtigen Sieden zu halten sind. Ausserdem vermeide man unnöthige Ueberschüsse von Ammoniumsalzen und freiem Ammoniak, sowie zu starke Concentrationen bezw. Verdünnungen.

## II. Die Trennung des Platins von Natrium.

Für die Ausführung der Trennung benutzt man zweckmässig Platinschwamm und Kochsalz. Diese Trennung erfolgt in ganz analoger Weise wie diejenige von Platin und Kalium. Zur Controlle der Methode kann man auch so verfahren, dass man sich eine abgewogene Menge reines Platin in Königswasser löst und eintrocknet. Das rückständige Platinchlorid wird mit circa 5 ccm verdünnter Salzsäure und

heissem Wasser aufgenommen und zu der Lösung die abgewogene Menge Chlornatrium hinzugeben.

I. Analyse:  $0.1036 \text{ g Pt} + 0.4057 \text{ g NaCl} = 0.5153 \text{ g}$ ;  $0.1098 \text{ g Pt} = 21.31 \text{ pCt.}$  (Theorie 21.26) und  $0.4060 \text{ g NaCl} = 78.79 \text{ pCt.}$  (Theorie 78.73).

II. Analyse:  $0.0984 \text{ g Pt} + 0.3894 \text{ g NaCl} = 0.4878 \text{ g}$ ;  $0.0987 \text{ g Pt} = 20.23 \text{ pCt.}$  (Theorie 20.17) und  $0.3899 \text{ g NaCl} = 79.93 \text{ pCt.}$  (Theorie 79.83).

### III. Die Trennung des Platins von Calcium, Baryum und Strontium.

Den Trennungen obiger drei Erdmetalle von Platin durch Hydrazinchlorhydrat und Ammoniak stellten sich keinerlei Schwierigkeiten entgegen. Natürlich war eine Verwendung von Hydrazinsulfat ausgeschlossen; auch musste berücksichtigt werden, dass in der ammoniakalischen Lösung durch die Kohlensäure der Luft kleine Mengen von Carbonaten mit ausgefällt werden. Letzterem Uebelstande wird indess dadurch begegnet, dass man ja das ausgefallene Platin auf dem Filter mit verdünnter heisser Salpetersäure anwäscht, wobei die Carbonate wieder in Lösung gehen. Die Fällung und Bestimmung des Platins entsprach vollkommen derjenigen bei den Alkalien. In den betreffenden Filtraten des Platinniederschlags ist das Calcium als Calciumoxalat, das Baryum nach dem Ansäuern mit Salzsäure als Baryumsulfat und das Strontium ebenfalls als Sulfat zu isoliren.

I. Analyse:  $0.0974 \text{ g K}_2\text{PtCl}_6 + 0.2990 \text{ g CaCO}_3 = 0.3964 \text{ g}$ ;  $0.0388 \text{ g Pt} = 9.79 \text{ pCt.}$  (Theorie 9.86) und  $0.1677 \text{ g CaO} = 42.31 \text{ pCt.}$  (Theorie 42.23).

II. Analyse:  $0.1039 \text{ g K}_2\text{PtCl}_6 + 0.3427 \text{ g CaCO}_3 = 0.4466 \text{ g}$ ;  $0.0412 \text{ g Pt} = 9.23 \text{ pCt.}$  (Theorie 9.32) und  $0.1924 \text{ g CaO} = 43.08 \text{ pCt.}$  (Theorie 42.97).

III. Analyse:  $0.0835 \text{ g K}_2\text{PtCl}_6 + 0.3987 \text{ g BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 0.4822 \text{ g}$ ;  $0.0334 \text{ g Pt} = 6.93 \text{ pCt.}$  (Theorie 6.95) und  $0.3812 \text{ g BaSO}_4 = 79.05 \text{ pCt.}$  (Theorie 79.01).

IV. Analyse:  $0.2880 \text{ g K}_2\text{PtCl}_6 + 0.3990 \text{ g BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 0.6870 \text{ g}$ ;  $0.1160 \text{ g Pt} = 16.89 \text{ pCt.}$  (Theorie 16.81) und  $0.3806 \text{ g BaSO}_4 = 55.40 \text{ pCt.}$  (Theorie 55.49).

V. Analyse:  $0.2954 \text{ g K}_2\text{PtCl}_6 + 0.3976 \text{ g SrCO}_3 = 0.6930 \text{ g}$ ;  $0.1177 \text{ g Pt} = 16.99 \text{ pCt.}$  (Theorie 17.16) und  $0.4942 \text{ g SrSO}_4 = 71.31 \text{ pCt.}$  (Theorie 71.39).

VI. Analyse:  $0.3027 \text{ g K}_2\text{PtCl}_6 + 0.3893 \text{ g SrCO}_3 = 0.6920 \text{ g}$ ;  $0.1220 \text{ g Pt} = 17.63 \text{ pCt.}$  (Theorie 17.54) und  $0.4840 \text{ g SrSO}_4 = 69.94 \text{ pCt.}$  (Theorie 70.01).

### IV. Die Trennung des Platins von Magnesium.

Obigen Trennungen reichten wir noch diejenige des Platins von dem Magnesium an. Wie bei den vorhergehenden Scheidungen waren irgend welche Schwierigkeiten auch hier nicht zu überwinden. Die

Platinreduction geschah wie bisher mit Hydrazinchlorhydrat und Ammoniak, und es genügte stets eine einmalige Ausfällung, da sich dem Niederschlag kein Magnesium beimengte. In dem Filtrat bestimmt man Letzteres in bekannter Weise.

I. Analyse:  $0.3057 \text{ g K}_2\text{PtCl}_6 + 0.4060 \text{ g MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 0.7117 \text{ g}$ :  
 $0.1234 \text{ g Pt} = 17.33 \text{ pCt. (Theorie 17.28)}$  und  $0.1834 \text{ g Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 25.77 \text{ pCt.}$   
 (Theorie 25.79).

II. Analyse:  $0.3022 \text{ g K}_2\text{PtCl}_6 + 0.4033 \text{ g MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 0.7060 \text{ g}$ :  
 $0.1217 \text{ g Pt} = 17.24 \text{ pCt. (Theorie 17.18)}$  und  $0.1829 \text{ g Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 25.91 \text{ pCt.}$   
 (Theorie 25.86).

#### V. Die Trennung des Platins von Mangan.

Da Manganlösungen durch Ammoniak und Hydrazinchlorhydrat nicht gefällt werden, so lag es nahe, auch eine Trennung des Mangans von Platin auf dieser Grundlage auszuführen. Verwendet wurden hierzu Manganammoniumsulfat und Kaliumplatinchlorid. Aus dem Gemisch beider wird das Platin gleichfalls, wie schon angegeben, ausgefällt. Hierbei aber zeigt sich, dass sich durch den Luftsauerstoff geringe Mengen von Manganoxyden als braune Beschläge an den Glaswänden abscheiden. Diesen Fehler beseitigt man dadurch, dass man das Becherglas mit heisser wasserstoffsuperoxydhaltiger Salpetersäure ausspritzt, wobei die Manganoxyde glatt in Lösung gehen. Auch das Filter mit dem Platin wäscht man mit obengenannter Flüssigkeit aus. Wie besondere Proben ergaben, wird das Platin dadurch in keiner Weise angegriffen.

In dem Platinfiltrate wurde das Mangan nunmehr durch Zusatz von überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd nach der von Jannasch<sup>1)</sup> angegebenen Weise gefällt. Bemerkt sei an dieser Stelle, dass hierzu eine grössere Menge Wasserstoffsuperoxyd erforderlich ist, weil ein besonderer Theil des Reagens zur Zerstörung von noch vorhandenem Hydrazin verbraucht wird. Es ist daher auch nothwendig, nach dem Absetzen des Manganniederschlages auf dem Wasserbade nochmals durch einen erneuten Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd zu prüfen, ob die erste Ausfällung wirklich eine vollständige war. Will man den Verbrauch grösserer Mengen von Wasserstoffsuperoxyd vermeiden, so ist zuvor das Hydrazin nach dem Verjagen des überschüssigen Ammoniaks entweder durch Eindampfen mit starker Salpetersäure oder durch Bromwasser zu zerstören und darnach erst die Manganfällung zu bewerkstelligen.

I. Analyse:  $0.1982 \text{ g K}_2\text{PtCl}_6 + 0.3996 \text{ g Mn(NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 0.5978 \text{ g}$ :  
 $0.0796 \text{ g Pt} = 13.32 \text{ pCt. (Theorie 13.30)}$  und  $0.0783 \text{ g Mn}_2\text{O}_3 = 13.10 \text{ pCt. (Theorie 13.03)}$ .

<sup>1)</sup> Dessen Prakt. Leitfaden der Gewichts-Analyse, II. Auflage, S. 31 und 54.

II. Analyse:  $0.1950 \text{ g K}_2\text{PtCl}_6 + 0.4008 \text{ g Mn}(\text{NH}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} = 0.5958 \text{ g}$ ;  
 $0.0785 \text{ g Pt} = 13.18 \text{ pCt.}$  (Theorie 13.13) und  $0.0788 \text{ g Mn}_2\text{O}_4 = 13.23 \text{ pCt.}$   
 (Theorie 13.13).

## VI. Die Trennung des Platins von Wolfram.

Eine weitere Platintrennung mit Hydrazin, welche sich glatt durchführen lässt, ist diejenige des Platins von Wolfram. Verwandt wurden hierzu Kaliumplatinchlorid und Natriumwolframat. Aus der wässrigen Lösung der beiden Salze wurde das Platin wie bisher ausgefällt, während das Wolfram in Lösung blieb. Es zeigte sich öfters beim Zutropfen von Ammoniak eine tiefblaue Farbe, die jedoch beim Kochen ziemlich rasch wieder verschwand. Das Auswaschen des auf einem Filter gesammelten metallischen Platins darf hier nicht mit verdünnter Salpetersäure geschehen, sondern mit verdünntem, heissem Ammoniak, welches ebenfalls das Durchlaufen des Niederschlages verhindert.

In dem Platinfiltrate versuchten wir zunächst, die Wolframsäure durch Ansäuern desselben mit Salzsäure, Zusatz von 2 g Hydrazinchlorid und Concentriren auf ca. 30 ccm zu fällen, analog wie es Jannasch und Bettges<sup>1)</sup> zuerst für die Bestimmung der Wolframsäure in reinem Natriumwolframat mit Erfolg durchgeführt haben. Da jedoch hierbei nicht alles Wolfram aus der Lösung ausfiel, wiederholten wir die früheren Analysen, konnten aber nur deren völlige Richtigkeit und Genauigkeit feststellen. Die Ursache lag also an den ganz anderen Versuchsbedingungen. Zum Ziele führte uns später nach vielfachen Versuchen am besten der folgende Weg:

Die Hauptmenge der Wolframsäure wird hierbei zunächst durch Eindampfen mit concentrirter Salpetersäure zur Trockne als gelbes Pulver abgeschieden, nach Behandlung des Trockenrückstandes mit verdünnter, heisser Salpetersäure das ungelöst bleibende Wolframtrioxyd abfiltrirt und gehörig mit 10-procentiger, heisser Salpetersäure ausgewaschen. Aus dem sauren Filtrat, in welchem sich immer noch wechselnde Mengen von Wolfram befinden, fällt man schliesslich Letzteres nach Kehrman<sup>2)</sup> mit essigsauerm Chinolin als Chinolindoppelsalz. Dieser weisse flockige Niederschlag ist nach Verlauf von 1—2 Stdn. abzufiltriren und mit einer kalten, stark verdünnten Lösung von essigsauerm Chinolin auszuwaschen. In dem Filtrat konnte jetzt mit den empfindlichsten Wolframreactionen kein Wolfram mehr nachgewiesen werden. Da bei dem Abscheiden der Wolframsäure mit concentrirter

<sup>1)</sup> Diese Methode werde ich in einer demnächstigen dritten Abhandlung über Hydrazinmethoden mittheilen. P. J.

<sup>2)</sup> F. Kehrman, Zeitschr. für anorgan. Chem. 4, 142 u. 143 [1893].

Salpetersäure ersterer sich stets mehr oder weniger viel Kieselsäure beimengt, so wurde der gesammelte Niederschlag zunächst in einem Platintiegel verascht und schwach geglüht, hierauf mit Flusssäure und Schwefelsäure zur Verflüchtigung der Kieselsäure behandelt, der Ueberschuss von Schwefelsäure am Schluss im Nickelbecher abgeraucht, der Rückstand nochmals leicht geglüht und nunmehr erst der Chinolinniederschlag zum Veraschen und Glühen hinzugegeben. Auf besagte Art erzielten wir immer sehr gut stimmende Resultate.

I. Analyse.  $0.0810 \text{ g } K_2PtCl_6 + 0.8970 \text{ g } Na_2WO_4 \cdot 2H_2O = 0.4780 \text{ g} :$   
 $0.0328 \text{ g Pt} = 6.86 \text{ pCt. (Theorie 6.80) u. } 0.2796 \text{ g } WoO_3 = 58.49 \text{ pCt. (Theorie 58.37).}$

II. Analyse.  $0.0994 \text{ g } K_2PtCl_6 + 0.4026 \text{ g } Na_2WO_4 \cdot 2H_2O = 0.5020 \text{ g} :$   
 $0.0401 \text{ g Pt} = 7.99 \text{ pCt. (Theorie 7.96) und } 0.2832 \text{ g } WoO_3 = 56.48 \text{ pCt. (Theorie 56.47).}$

### VII. Das Verhalten des Molybdäns.

Bereitet man sich eine Lösung von Kaliumplatinchlorid und Ammoniummolybdat, versetzt diese mit ca. 2 cem verdünnter Salzsäure nebst 0.5 g Hydrazinchlorhydrat, kocht einige Minuten und macht nun mit Ammoniak alkalisch, so scheidet sich hier nicht, wie bei dem Wolfram, nur das Platin, sondern auch gleichzeitig eine niedrigere Oxydstufe des Molybdäns aus, welches abweichende Verhalten eine exacte Trennung dieses Metalles von dem Platin unmöglich macht.

Wie auch Knövenagel und Ebler<sup>1)</sup> qualitativ constatirt haben, fällt Hydrazin aus Molybdänlösungen, die man vorher einige Zeit mit Salzsäure kochte, dieses Element beim nachfolgenden Zusatz von Ammoniak zum grössten Theile als einen dem Ferrihydroxyd ähnlichen, braunen Niederschlag. Da es nun bei der vollkommenen Ausfällung des Platins durch Hydrazin unumgänglich nothwendig ist, wie uns alle Versuche zeigten, die saure Hydrazinlösung vorher zu kochen, so versuchten wir nun durch Zusatz von Weinsäure oder Citronensäure die Mitfällung des Molybdäns zu umgehen, was aber nicht gelang. Es ist also auf besagtem Wege eine Trennung des Platins von Molybdän vorläufig nicht durchführbar.

### VIII. Die Trennung des Platins von Zink.

Von denjenigen Metallen, die durch Ammoniak und Hydrazin nicht gefällt werden, waren ausser den obigen zunächst Zink, Cadmium, Kobalt, Nickel und Kupfer in ihrem Verhalten zu Platin zu untersuchen. Wir stellen diese Metalle hier besonders zusammen, weil ihre Trennungen von dem Platin entweder ganz versagten, wie bei

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 3055 [1902].

Zink und Cadmium, oder nur auf indirectem Wege gelangen. Merkwürdig dabei ist, dass diese Metalle in der elektrischen Spannungsreihe auch genau so aufeinander folgen nach denjenigen Metallen, welche der Trennung von Platin mit Ammoniak und Hydrazin keine Schwierigkeiten entgegensetzen, wie Kalium, Natrium, Baryum, Strontium, Calcium, Magnesium und Mangan.

Als Trennungsmaterial verwandten wir  $K_2PtCl_6$  und  $ZnSO_4 + 7H_2O$ . Bei den ersten Versuchen lösten wir abgewogene Mengen dieser Salze in der nöthigen Quantität Wasser auf, fügten einige Cubikcentimeter verdünnte Salzsäure und ca. 0.5 g Hydrazinchlorhydrat hinzu, kochten einige Minuten und fällten endlich das Platin in der gewohnten Weise mit Ammoniak unter fortgesetztem Kochen der Flüssigkeit aus. Es scheidet sich allerdings Platin ab, aber wie sich bei der Wägung herausstellte, nur ein Theil davon (durchschnittlich 50—70 pCt. desselben).

Zunächst vermutheten wir, dass zu wenig Hydrazinchlorhydrat hinzugesetzt worden war und wiederholten deshalb den Versuch unter Zugabe von 3 g Hydrazinchlorhydrat statt 0.5 g; allein das Resultat blieb dasselbe. Um die Ursache dieses auffallenden Verhaltens festzustellen, erhitzen wir das alkalische Filtrat unter erneutem Zusatz von Hydrazinsalz einige Stunden auf dem Wasserbade. Hierbei schied sich wiederum Platin ab, indessen bei weitem nicht alles. Nun wurde nochmals abfiltrirt und das erhaltene Filtrat wiederum mit einer Menge von Hydrazinchlorhydrat längere Zeit erwärmt, indessen mit dem gleichen Ergebniss; selbst ein nachträgliches 30-stündiges Stehenlassen des Filtrats auf dem heissen Wasserbade bewirkte nicht die völlige Ausscheidung des Platins.

Es war hiermit constatirt, dass das Zink hartnäckig Platin in Lösung hält, gleichgültig, ob es als Sulfat, Chlorid oder Acetat zur Anwendung gelangte, was besondere Versuche ergaben. Die Menge des in der Lösung verbliebenen Platins ist natürlich eine sehr schwankende (25—70 pCt.), weil abhängig von der Dauer des Kochens, der Hydrazinmenge etc.

Wir vermutheten, dass in Folge der Bildung complexer Zink-Platin-Verbindungen, ähnlich denen der Platin-Metall-Cyanide, nur das nicht hierzu umgesetzte Platin gefällt würde, während der eigentliche Platincomplex gelöst bleibt, bezw. nur äusserst schwierig durch Hydrazin zerstört wird.

Zur Begründung dieser Annahme beachteten wir nun das Verhältniss des in Lösung gebliebenen Platins zu der angewandten Zinkmenge und stellten Versuche an, bei denen einmal verhältnissmässig viel Zink auf wenig Platin, ein andermal viel Platin auf wenig Zink vorlag. Allein die hierbei gewonnenen analytischen Resultate stimmten mit obiger Vermuthung wenig überein. Allerdings liess sich bestätigen, dass die grössere Zinkmenge auch die grössere Platinmenge in Lösung hält; aber die Werthe waren doch untereinander zu schwankend, als dass sich darauf positive theoretische Schlüsse hätten gründen lassen.

Um noch eine stärkere Reductionswirkung zu erzielen und dadurch ein besseres Ausfallen des Platins zu ermöglichen, gaben wir vor dem Zusatz

des Hydrazinchlorids 5 ccm concentrirte Ameisensäure in die Flüssigkeit. Die Ameisensäure wirkte aber gerade im entgegengesetzten Sinne und verhinderte selbst die Ausfällung des Platins vollständig; erst nach sehr langem Kochen traten ganz geringe Trübungen von ausgeschiedenem Platin ein.

Eine Möglichkeit, die Platin-Zink-Trennung auszuführen, bot sich noch darin, das Hydrazinchlorhydrat in ammoniakalischer Lösung unter Druckeinwirken zu lassen. Schon früher hatte P. Jannasch<sup>1)</sup> damit gute Resultate bei der Trennung des Chroms von Mangan mit Wasserstoffsperoxyd und Ammoniak erzielt. Diese neuen Versuche führten wir im geschlossenen Rohr aus, welches zu diesem Zweck möglichst weit, aber nicht allzu lang gewählt war (sog. Volhard'sche Bomben). Das Salzgemisch wurde in möglichst wenig heissem Wasser gelöst, die Flüssigkeit in die Bombe eingefüllt und mit ca. 5 ccm verdünnter Salzsäure und 1 g Hydrazinchlorhydrat versetzt, worauf wir einige Minuten auf dem Wasserbade erhitzen und schliesslich langsam concentrirtes Ammoniak hinzufügten, bis eine Platin-Ausscheidung eintrat. Nach weiterer Zugabe von etwas Ammoniak schmolzen wir die Bombe zu und erhitzen sie im Gattermann'schen Röhrenofen 4–5 Stunden auf 150°. Dadurch hatte sich ein Theil des Platins in der Form eines schwarzen Niederschlages, ein anderer Theil aber als Spiegel an die Glaswand festgesetzt, sodass er mechanisch nicht zu entfernen war. Wir gaben deshalb nach dem quantitativen Ausspülen des Rohres etwas Königswasser in dasselbe und erhitzen einige Minuten (Wasserbad), wobei sich das Platin leicht auflöste. Diese Lösung dampften wir dann in einem gewogenen Porzellantiegel unter Oxalsäurezusatz zur Trockne ein und glühten darauf vorsichtig, bis das Chlorid vollständig reducirt war. Hierzu brachten wir schliesslich den abfiltrirten Platinniederschlag, veraschten und wogen.

Genau in derselben Weise wurde noch ein zweiter Versuch durchgeführt, aber die Resultate beider Trennungen entsprachen nicht den gehegten Erwartungen, da auch unter diesen Versuchsbedingungen grössere Mengen von Platin in der Lösung verblieben, und zwar bei dem ersten Versuche mehr als 40 und bei dem zweiten mehr als 60 pCt.

### IX. Die Trennung des Platins von Cadmium.

Es war nun von Interesse, zu sehen, wie das dem Zink so verwandte Cadmium sich bei einer Trennung von dem Platin auf obigem Wege verhalten würde. Als Ausgangsmaterial wandten wir hier Kaliumplatinchlorid und Cadmiumsulfat an. Die Ausfällung des Platins geschah ganz wie bei dem Zink. Schon die ersten Versuche zeigten, dass das Verhalten des Cadmiums dem des Zinks völlig analog ist, indem dasselbe ebenfalls beträchtliche Mengen Platin in Lösung hält und zwar schwankend von ca. 40–60 pCt.

### X. Die Trennung des Kupfers von Platin.

Da Kupfer durch Hydrazinchlorhydrat in ammoniakalischer Lösung nicht gefällt wird, so lag es nahe, hierauf eine Trennung des Kupfers

<sup>1)</sup> P. Jannasch, Leitf., II. Auflage, S. 60.



von Platin zu gründen. Aus der Lösung der abgewogenen Mengen  $K_2PtCl_6$  und  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  wurde auf die bisherige Weise das Platin ausgefällt. Der entstandene, anfangs schwarze Niederschlag vermehrte sich jedoch allmählich und nahm dabei eine röthliche Farbe an, die auf eine Kupferbeimengung hindeutete. Nachdem wir zum Schluss noch einige Minuten gekocht hatten, war das Aussehen des Niederschlags ausgeprägt kupferfarben. Wir filtrirten denselben ab und wuschen ihn mit heissem, verdünntem Ammoniak gut aus. Um das Kupfer in der farblosen Lösung von Cuproammoniumsalzen nachzuweisen, zerstörten wir zunächst das vorhandene Hydrazin durch Wasserstoffsperoxyd und gaben dann noch einen Ueberschuss dieses Reagens hinzu, wodurch die Cuprosalze wieder in die entsprechenden Cuprisalze übergeführt wurden. Dadurch musste in der ammoniakalischen Flüssigkeit eine Blaufärbung auftreten, was jedoch nicht geschah, sodass also unser Filtrat gar kein Kupfer mehr enthielt, dasselbe somit quantitativ mit dem Platin reducirt worden war.

Bei einer zweiten Trennung versuchten wir das Kupfer in dem angesäuerten Filtrat durch Zusatz von Rhodankalium als Kupferrhodanür nachzuweisen, erhielten aber keine Spur von Niederschlag, sodass sich auch in diesem Falle alles Kupfer gleichzeitig mit dem Platin abgeschieden hatte.

Den Niederschlag übergossen wir nun auf dem Filter mit einer heissen 10-procentigen Salpetersäure (chlorfrei), um das Kupfer daraus zu isoliren. Schon beim Aufspritzen der heissen Säure auf den Niederschlag entwickelten sich reichlich rothbraune Dämpfe, die darauf hinwiesen, dass das Kupfer als Metall vorlag. Wir fuhren mit dem Auswaschen so lange fort, bis das Filtrat mit Ammoniak keine Blaufärbung mehr ergab. Das Filter sammt dem zurückgebliebenen Platin wurde darauf in einem Porzellantiegel verascht, geglüht und gewogen. Bei allen Versuchen ergab sich immer ein Plus von einigen Milligrammen. Wir vermutheten, dass Letzteres nur von hartnäckig zurückgehaltenem Kupfer herrühren könne, und erwärmten deshalb das im Tiegel befindliche Platin auf dem Wasserbade einige Zeit mit concentrirter, chlorfreier Salpetersäure, wobei schwache Blaufärbung der Flüssigkeit eintrat. Den Tiegelinhalt gaben wir dann in ein Becherglas, verdünnten stark mit Wasser und filtrirten das Platin wieder ab. Es wurde in denselben Porzellantiegel zurückgegeben, verascht und gewogen, welche Wägung ein mit der Theorie gut übereinstimmendes Resultat lieferte.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass unter den angegebenen Verhältnissen alles Kupfer als metallisches Kupfer mit dem Platin gefällt wird, und ferner, dass das ausgefällte Platin in heisser, concentrirter, chlorfreier Salpetersäure bei kurzer Einwirkungsdauer derselben ganz unlöslich ist.

Es war schon früher P. Jannasch bei Metalltrennungen mit Hydrazin gelungen<sup>1)</sup>, durch Zusatz von Weinsäure, Citronensäure oder Ameisensäure

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 2378 [1898].

das Kupfer in Lösung zu halten. Wir hofften nun gleichfalls, durch Zusatz dieser Säuren zu demselben Ziele zu gelangen, hatten jedoch damit keinen Erfolg; selbst relativ sehr grosse Mengen dieser Säuren (10 g) vermochten das Kupfer nicht in Lösung zu halten.

Wir glaubten weiterhin, die Kupferfällung noch dadurch zu vermeiden, dass wir dasselbe in die complexe Cyanverbindung überführten. Zu diesem Zweck setzten wir gleichzeitig mit dem Ammoniak Cyankalium (ca. 1 g) hinzu, und zwar in der Weise, dass wir das Salz vorher in der Ammoniakflüssigkeit auflösten. Allerdings blieb dadurch das Kupfer in Lösung, aber auch das Platin.

Wir stellten noch Versuche mit Kaliumplatinchlorid allein an, um die Einwirkung des Cyankaliums zu studiren, und fanden dabei, dass dasselbe in verhältnissmässig geringen Mengen die Fällung des Platins durch Hydrazinchlorid und Ammoniak vollkommen verhindert. Hier sind es zweifellos die Bildung der complexen Cyan-Platin-Verbindung und das entgegengesetzte Verhalten ihrer Ionen, welche das Platin in Lösung halten. Diese Eigenschaften stehen auch im Einklange mit der bei dem Zink und Cadmium ausgesprochenen Erklärung, nur mit dem Unterschied, dass deren Ammonium-Complexe nicht so beständig sind wie die correspondirenden Cyan-Platin-Verbindungen.

#### XI. Die Trennung des Nickels von Platin.

Zur Trennung gelangten Kaliumplatinchlorid und Nickelammoniumsulfat,  $\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Aus der Lösung abgewogener Mengen dieser Salze fällten wir das Platin wie im Vorhergehenden. Es änderte sich die Farbe der gelbgrünen Lösung nach dem Zusatz des Ammoniaks in blau, das sich aber beim Kochen sehr abschwächte. Das aus der gekochten Lösung ausgefallene Platin wurde hierauf abfiltrirt, mit Ammoniak gut ausgewaschen, verascht und gewogen. Die ersten Versuche ergaben hierbei ein Plus von mehreren Milligrammen, das sich als eine Nickelbeimengung erwies. Bei den weiteren Versuchen beseitigten wir diese geringe Nickelmitfällung durch Behandlung des Platinniederschlags mit heisser, 10-procentiger Salpetersäure. Niemals gelang es aber, unmittelbar ein nickelfreies Platin durch blosse Fällung zu erhalten.

Die Nickelbestimmung im Filtrat geschah dann in der Weise, dass nach Verjagung der Ammoniumsalze, Aufnahme des Rückstandes in Salzsäure, Abfiltriren von Verunreinigungen, in denen nie Platin nachzuweisen war, alles Nickel mit Natronlauge gefällt wurde etc. (selbstverständlich nach Vereinigung mit den bei dem Platin gebliebenen kleinen Nickelmenngen).

I. Analyse.  $0.0931 \text{ g } \text{K}_2\text{PtCl}_6 + 0.3960 \text{ g } \text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 0.4891 \text{ g} : 0.0375 \text{ g Pt} = 7.67 \text{ pCt. (Theorie 7.63) u. } 0.0591 \text{ g Ni} = 12.08 \text{ pCt. (Theorie 12.62)}.$

II. Analyse.  $0.0977 \text{ g K}_2\text{PtCl}_6 + 0.4015 \text{ g Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O} = 0.4992 \text{ g}$ ;  
 $0.0388 \text{ g Pt} = 7.77 \text{ pCt.}$  (Theorie 7.85) u.  $0.0600 \text{ g Ni} = 12.02 \text{ pCt.}$  (Theorie  
 11.96).

## XII. Die Trennung des Kobalts von Platin.

Im Vergleich mit dem Nickel zeigt das Kobalt bei der Trennung ein wesentlich anderes Verhalten.

Als Analysenmaterial verwandten wir Kobaltammoniumsulfat und Kaliumplatinchlorid. Aus der gemeinschaftlichen Lösung der abgewogenen Salze versuchten wir zuerst, auf die bisherige Art das Platin abzuscheiden. Bei dem Zusatz des Ammoniaks fiel zunächst ein violetter Körper, eine Kobaltaminoverbindung, aus, der sich bei weiterem Zusatz mit rothvioletter Farbe wieder löste, während das Platin als schwarzes Pulver ausfiel, das sich rasch zusammenballte. Bei weiterem Kochen aber verwandelte sich die grauschwarze Farbe des Platins in eine röthliche (einmal erhielten wir sogar einen röthlichen Metallspiegel). Indem die Farbe des Platins sich änderte, entfärbte sich auch die rothe, überstehende Flüssigkeit immer mehr, jedoch niemals vollkommen. Wir filtrirten nun das Platin ab und wuschen den Niederschlag mit verdünntem Ammoniak aus. Das Filtrat war schwach röthlich gefärbt, enthielt also noch Kobalt.

Zur Wägung des Niederschlages behandelten wir denselben mit einer 10-procentigen, heissen Salpetersäure, um das beigemengte Kobalt zu lösen. Schon die ersten Tropfen, die durchfiltrirten, waren tiefroth gefärbt, ein Zeichen dafür, dass sich ganz beträchtliche Mengen Kobalt bei dem Platin befanden. Sobald das durchlaufende Filtrat keine Kobaltreaction mehr giebt, hört man mit dem Auswaschen des Platins durch Salpetersäure auf, verascht und glüht den Niederschlag. Die ersten Wägungen gaben auch hier, ähnlich wie bei der Kupfertrennung, etwas zu hohe Resultate, weshalb das ge-glühte Platin im Tiegel wieder mit concentrirter Salpetersäure auf dem Wasserbade zu erhitzen ist, welche Operation ein kobaltfreies Metall liefert.

In seinem ganzen Verhalten zeigt das Kobalt sehr grosse Aehnlichkeit mit dem Kupfer. Bei diesem ist die Mitfällung quantitativ, bei dem Kobalt beträgt sie bis zu 90 pCt. Der Unterschied des Kobalts vom Nickel besteht in der weit geringeren Mitfällung (bis zu 3 pCt.) des Letzteren und dessen leichter Löslichkeit in heisser, verdünnter Salpetersäure, indem durch blosses Auswaschen mit Salpetersäure das Platin nickelfrei erhalten wird, was sich bei dem Kobalt nicht erreichen lässt. Versuchte Zusätze von Weinsäure etc. verhin-derten nicht die Mitfällung des Kobalts.

Das Kobalt kann demnach unter den obigen Versuchsverhältnissen nicht unmittelbar vom Platin getrennt werden, wohl aber indirect.

Unsere Versuche ergaben, dass sämtliche Anfangsglieder der gewöhnlichen elektrischen Spannungsreihe von dem Platin leicht nach der Hydrazinmethode trennbar sind. Von dem Zink ab zeigt sich aber ein merkwürdiges, abweichendes Verhalten der Metalle unter den vorliegenden Versuchsbedingungen. Einmal wird durch Zink, Cadmium und Cyankalium das Platin in Lösung gehalten, das andere Mal fällt mit demselben das Kobalt ziemlich vollständig, das Nickel nur in kleinen Mengen und das Kupfer quantitativ als Metall aus. Diese Thatsachen deuten entschieden auf ein elektrisches Verhalten hin. Stellen wir uns die ältere übliche Spannungsreihe für die von uns untersuchten Metalle in ihren gewöhnlichen Salzlösungen auf, so haben wir die nachstehende Aufeinanderfolge derselben: K, Na, Ba, Sr, Ca, Mg, Mn, Zn, Cd, Co, Ni, Cu, Pt. In dieser Reihe vermag nun jedes vorangehende Element das folgende (unter sonst vergleichbaren Umständen bis zu einem gewissen Grade) aus der Lösung zu fällen. Vom Zink ab und je weiter wir uns dem Platin, das ganz rechts steht, nähern, verhalten sich die Thatsachen gerade umgekehrt wie die alte Theorie einer von dem Zustande der gelösten Metallverbindung unabhängigen Spannungsreihe. Statt dass Zink und Cadmium dahin wirken sollten, die Platinabscheidung zu befördern, thun sie gerade das Gegentheil; weiterhin, statt dass Kobalt, Nickel und Kupfer in Lösung bleiben müssten, werden sie umgekehrt zu Metallen reducirt.

Es liegen vielleicht hier ganz ähnliche Fälle vor wie bei der elektrischen Kette: Zink gegen Kupfer. Hat man Kupfermetall in gewöhnlicher Kupfersulfatlösung, so geht der Strom richtig von der Kupferelektrode durch den Draht nach dem Zink; giebt man aber zur Kupferlösung Cyankalium, so dreht sich die Stromrichtung um, d. h. jetzt wird umgekehrt das Zink durch das Kupfer elektrisch gefällt. Da nun bei unseren Versuchen immer eine in Bezug auf die verschiedenen Metalle verschieden complexe, ammoniakalische Lösung vorliegt und die Erscheinungen damit übereinstimmen, so können ähnliche elektrische Complex-Anomalien in der That der Grund für die abnorme analytische Reihenfolge der Metalle bei unseren Versuchen sein. Ebenso kann Bildung von Legirungen der gemischt ausfallenden Metalle die Spannungsreihe ändern. So würde Platin wirklich im Stande sein, das Kupfer, Nickel und Kobalt aus den Lösungen abzuscheiden. Diese Vermuthungen sind allerdings noch durch Untersuchungen des elektrischen Verhaltens der besprochenen Metalle in der betreffenden Lösung zu prüfen und näher aufzuklären.

Wir möchten am Schluss unserer Mittheilungen nicht vergessen, darauf besonders aufmerksam zu machen, dass die von uns angewandten Zusätze von Reagentien u. s. f. keine absoluten, sondern relative sind. Bei veränderter Versuchsgrundlage, bei Benutzung minimaler oder übernormaler Analysenmengen u. s. f., werden voraussichtlich auch die erforderlichen Reagentienzusätze entsprechende Modificationen zu erleiden haben, welche nach den von uns gemachten positiven Angaben aufzufinden, dem erfahrenen und geübten Analytiker sicherlich keinerlei Schwierigkeiten verursachen dürfte.

Eine Hauptgrundlage zum Gelingen der mitgetheilten Trennungen ist vor allem die Verwendung von chemisch reinen Platinsalzen. Die gewöhnlichen, sogenannten reinen Platin-Verbindungen hinterlassen meist kleine Antheile ihrer Begleiter in den Fällungsfiltraten. Völlig reines metallisches Platin erwies sich auch viel schwieriger löslich in Königswasser als die reinsten Sorten des käuflichen Metalles.

---

**296. Fr. Fichter und Chaskel Wortsman: Ueber nitrobenzylirte Acetondicarbonsäureester.**

(Eingegangen am 3. Mai 1904.)

Vor einigen Jahren haben Fichter und H. Schiess<sup>1)</sup> nachgewiesen, dass die Reaction zwischen Benzylchlorid und Acetondicarbonsäureester durchaus nicht in der einfachen Art verläuft, wie es v. Pechmann und Dünschmann<sup>2)</sup> geschildert haben, sondern dass in Folge von Austausch der Natriumatome zwischen dem Natriumacetondicarbonsäureester und den stärker sauren, benzylirten Estern bei jeder Synthese, wie auch die Ansätze gewählt werden mögen, immer höher benzylirte Ester entstehen, von denen der Tribenzylacetondicarbonsäureester durch seine Krystallisationsfähigkeit am besten isolirt werden kann.

Um nun die einzelnen Stufen der Reaction kennen zu lernen, haben wir das *p*-Nitrobenzylchlorid mit dem Acetondicarbonsäureester combinirt und dabei krystallisirte Producte gewonnen, deren Untersuchung einen Ueberblick über den Verlauf solcher vielgestaltiger Synthesen gestattet.

Trägt man die alkoholische Lösung von 1 Mol.-Gew. Natriumacetondicarbonsäureester ein in die heisse, alkoholische Lösung eines Mol.-Gew. *p*-Nitrobenzylchlorid, so erhält man nach dreistündigem

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 1996 [1901].    <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 261, 184 [1891].