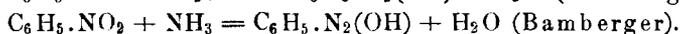
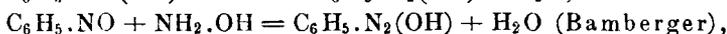
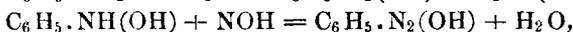
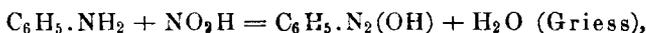


Hierbei habe ich mich der Methode bedient, die in anderen Fällen erfolgreich von Bamberger¹⁾ benutzt wurde; ich habe nämlich eine alkoholische Lösung von Benzolsulhydroxamsäure und Phenylhydroxylamin auf α -Naphthol bei Gegenwart von Alkali einwirken lassen. In dieser Weise erhielt ich ein Product, das die Zusammensetzung und die Eigenschaften des Benzolazo- α -naphthols, $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6(OH)$, zeigt. Stellt man nun die Reactionen vergleichsweise zusammen, welche gestatten, die aromatischen Diazoverbindungen darzustellen, so erhält man die folgende Reihe:



Die Glieder der ersten Reihe stellen die aufeinander folgenden Oxydationsproducte des Anilins, die der zweiten die Reductionsproducte der salpetrigen Säure dar: ihre Summe bleibt immer constant.

Palermo, Universität, 21. Mai 1904.

358. Hans und Astrid Euler: Notizen über ammoniakalische Platinverbindungen.

(Eingegangen am 3. Juni 1904.)

Im Folgenden sollen einige Beobachtungen mitgeteilt werden, welche gelegentlich einer physikalisch-chemischen Untersuchung über gelöste Platinbasen gemacht wurden.

I. Geht man bei der Darstellung von Platosamminverbindungen von einem nicht völlig von Platinchlorid befreiten Platinchlorür aus, so erhält man beim Eindampfen des Filtrates von Magnus'schem Salz aus der salmiakgesättigten Lösung Abscheidung eines ziegelrothen Pulvers, welches von Grimm²⁾ zum ersten Mal erwähnt und von Cleve³⁾ unter den gleichen Umständen wie die eben angegebenen erhalten wurde. Grimm, welcher dieses Product als Doppelsalz von Ammonium-Platinchlorür und Salmiak auffasste, giebt an, dass dasselbe in heissem Wasser ziemlich löslich ist, aber nicht unverändert wieder auskrystallisirt. Weiteres über diese Verbindung scheint nicht veröffentlicht worden zu sein.

¹⁾ Diese Berichte 37, 629 [1904].

²⁾ Ann. d. Chem. 99, 95 [1856].

³⁾ Acta Soc. Upsal. 6 V, 25 [1866].

In der That findet man, dass die wässrige Lösung des rothen Pulvers, auch wenn sie vorher mit Salmiak gesättigt wird, nie dasselbe Pulver wieder abscheidet, sondern theils röthlichgelbe Schuppen, theils ein ockergelbes, krystallinisches Pulver. Letztere Krystalle zeigen die gleiche empirische Zusammensetzung wie Grimm's rothes Pulver.

$\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_4$. Ber. Pt 48.12. Gef. Pt 48.4.

Für die Schuppen wurde der gleiche Platingehalt nachgewiesen wie für das gelbe Pulver, nämlich 48.7 pCt.

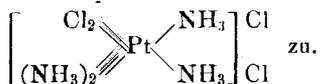
Aus dem gelben Pulver lässt sich ungefähr die Hälfte des Chlors durch Silbernitrat fällen.

Ber. Cl 35.06. Gef. Cl 15.1.

Leitet man in die Lösung dieses Salzes Schwefelwasserstoff ein, so bildet sich unter Schwefelausscheidung Platodiamminchlorid, welches mit Baryumplatinchlorür Magnus-Salz liefert.

Wird die Lösung des gelben Salzes mit ziemlich concentrirter Schwefelsäure versetzt, so scheiden sich in der Wärme nach einiger Zeit schön ausgebildete, dünne, flache, rothe Nadeln aus, welche unter kaltem Wasser weiss-opak werden und auf Zusatz von heisser, concentrirter Schwefelsäure ihre rothe Farbe wieder annehmen, also als Chloroplatinidiammin-sulfat anzusehen sind.

Es ergibt sich hieraus, dass der gelbe Körper, welcher durch Umsetzung von Grimm's rothem Pulver entsteht, Chloroplatinidiamminchlorid ist. Es kommt ihm also die Formel



Was Grimm's rothes Salz selbst betrifft, so ist anzunehmen, dass es eine Platingruppe enthält, da es sonst wohl nicht direct beim Umkrystallisiren eine Platinverbindung liefern würde. Gegen Grimm's Auffassung, dass hier ein Doppelsalz zwischen Ammoniumplatinchlorür und Salmiak vorliegt, dürften u. a. die geringe Löslichkeit des Salzes — 3.5 g im Liter Wasser von 18° — und die Leitfähigkeit der gesättigten Lösung ($k_{18} = 0.0016$) sprechen.

II. Versucht man, das Salz $(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\text{Cl}:\text{ClNH}_4)_2$ aus berechneten Mengen Platochlorwasserstoffsäure¹⁾ und Ammoniak darzustellen, so trübt sich die anfangs klare Lösung beim Erwärmen in wenigen Minuten, in der Kälte nach einigen Stunden, und es fällt allmählich ein grünlich-schwarzer Niederschlag aus. Später krystallisiren hellgelbe,

¹⁾ Dieselbe wurde aus Baryumplatinchlorür und Schwefelsäure dargestellt und kam in 0.2-n. Lösung zur Anwendung.

zugespitzte Nadelbüschel aus der gleichgefärbten Lösung. Die quantitative Untersuchung der gebildeten Körper ergab folgende Resultate.

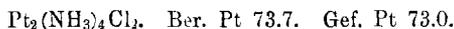
Der grünlich-schwarze Niederschlag wurde durch Auskochen mit Wasser von einer geringen Quantität gelber Beimengungen befreit und stellte sich alsdann als ein tiefschwarzes, äusserst fein vertheiltes Pulver dar. Dasselbe betrug 33 pCt. des Ausgangsmaterials. Die Menge der eben erwähnten Nadeln — Platosemidiamminchlorid — betrug 20 pCt. Ungefähr 45 pCt. des Ausgangsmaterials wurden durch Eindampfen der Lösung zurückgewonnen. Diese Salzmasse bestand theils aus Salmiak, theils aus Semidiamminchlorid, welches als gelbes Pulver beim Zusatz von wenig Wasser zurückbleibt (3 pCt. des Ausgangsmaterials). Die Analyse des Semidiamminchlorids ergab einen Platingehalt von 64.5 pCt., während die Zusammensetzung $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ 64.9 pCt. fordert. Vielleicht ist der zurückbleibenden Salzmasse ein wenig von Cossa's Ammoniumdoppelchlorid beigemischt; wurde nämlich das Filtrat vor dem Eindampfen mit Platodiamminchlorid versetzt, so schied sich ein gelber Niederschlag ab, welchem ebenfalls die empirische Zusammensetzung $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ zukommt.



Nach dem Auswaschen lieferte dieses Salz mit Baryumplatinchlorür Magnus-Salz.

Das Filtrat schien etwas oxydirt zu sein, da Platodiamminchlorid eine Fällung von feinen, weissen Nadeln (Hydroxylochloroplatindiamminchlorid?) erzeugte, welche durch ein wenig Magnus-Salz verfärbt waren.

Das tiefschwarze Pulver löst sich leicht in Chlorwasserstoffsäure zu einer gelben Flüssigkeit.



Nach Analyse und Eigenschaften erweist sich dieser Körper als Cleve's¹⁾ Diplatosemidiamminchlorid. Während diese Verbindung früher aus der entsprechenden Base dargestellt wurde¹⁾, erhielten wir dieselbe in obiger Weise direct aus Platochlorwasserstoffsäure und Ammoniak.

Uebrigens haben mehrere Forscher diese Verbindung — allerdings ohne sie zu erkennen — gelegentlich in Händen gehabt. So erwähnt Peyrone betreffs der Darstellung des Platosemidiamminchlorids, dass sich vor dem Ausscheiden des Semidiamminchlorids ein schmutzig-grüner Niederschlag bildet; derselbe war offenbar durch Semidiamminchlorid verunreinigt.

¹⁾ K. Sv. Vet. Akad. Handl. 10, No. 9 56 [1871].

J. Thomsen¹⁾ gewann den gleichen Körper bei der Darstellung von Platosemidiamminchlorid aus der entsprechenden Kupferverbindung mit Schwefelwasserstoff. Er erhielt dabei eine Lösung, in welcher sich die beiden Componenten in der gleichen relativen Menge befanden wie bei unserem Versuch, nämlich 2 Mol. NH_3 auf 1 Mol. $\text{PtCl}_4(\text{NH}_4)_2$.

III. Fällt man die glänzenden Schuppen des zweifach sauren Sulfates der ersten Reiset'schen Base, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{HSO}_4)_2$, aus dem entsprechenden Chlorid, presst ab und löst wieder in Wasser, so krystallisirt nun ein anderes saures Sulfat aus in Form wohlausgebildeter Prismen von der Zusammensetzung $3\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

Analyse des bei 100° getrockneten (wasserfreien) Salzes:

Ber. Pt 49.72, SO_4 32.69.

Gef. ■ 49.9, » 32.97.

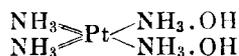
Das im Exsiccator getrocknete Salz verliert bei 100° 1 Mol. Wasser.

$3\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 1.51. Gef. H_2O 1.4, 1.7.

Die Titration der Salzlösung mit Natronlauge bestätigte die angegebene Zusammensetzung.

Dieses Salz wurde früher gelegentlich von Cleve²⁾ erhalten bei dem Versuch, einen Alaun des Sulfates darzustellen. Entgegen den Angaben einiger Handbücher³⁾ ist bei der Darstellung des neutralen Sulfats aus dem zweifach sauren Salz der Zusatz von Ammoniak nicht nur zweckmässig, sondern nothwendig.

Die aus dem neutralen Sulfat gewonnene freie Base wurde in Lösung durch physikalisch-chemische Messungen untersucht, über welche an anderer Stelle zu berichten ist. Nach denselben ist der Base die Construction:



zuzuschreiben.

Das Ammoniak fungirt also theils als (substituirt) Base, theils als amphoter gebundene Atomgruppe. Es wird durch die erwähnten Messungen der von Claus⁴⁾ zum ersten Mal ausgesprochene und in der Chemie der ammoniakalischen Platinverbindungen angewandte

¹⁾ Oversigt Danske Vid. Selsk. Forhandl. 1867, 229.

²⁾ Acta Soc. Sc. Upsal. III, 6, 33 [1866].

³⁾ Graham-Otto, 5. Aufl. IV 2, 1233; Gmelin-Kraut, 6. Aufl., III, 1102.

⁴⁾ Beiträge zur Chemie der Platinmetalle. Dorpat 1854.

Satz bestätigt, »dass das Ammoniak in mehreren Verbindungen eine in Beziehung seiner Basicität passive Rolle übernehmen und gleich dem Wasser, als basisches und nicht basisches Wasser, fungieren kann«¹⁾.

Stockholms Hööskola.

359. H. Moissan und F. Siemens: Einwirkung von Silicium auf Wasser unterhalb 100°.

(Eingegangen am 10. Juni 1904.)

Man hat bisher das Silicium für ein bei 100° das Wasser nicht zersetzendes Element gehalten. Wenn man jedoch reines amorphes Silicium oder pulverisirte Siliciumkrystalle in einem Glasgefäss mit destillirtem Wasser von 95° behandelt, so bemerkt man nach 6—12 Stunden, dass eine Zersetzung des Wassers und Bildung von Kieselsäurehydrat stattgefunden hat. Wenn man besonders dünne, gelblich durchscheinende Krystalle, wie sie M. Vigouroux²⁾ beschrieben hat, zu diesem Versuche verwendet, so kann man unter dem Mikroskop erkennen, dass jeder Krystall mit einer durchsichtigen Haut von Kieselsäurehydrat umgeben ist. Dieses Experiment ist von uns oft und mit verschiedenen Siliciumarten wiederholt worden, und wir konnten stets dieselbe Beobachtung machen. Zu starkes Schütteln des Siliciums im Wasser muss vermieden werden.

Wir haben die Wasserzersetzung durch Silicium auch noch durch folgenden Versuch beweisen können.

Gepulvertes Silicium wurde auf den Boden eines ziemlich weiten Reagensglases gelegt und destillirtes Wasser darüber geschichtet. In das Wasser hinein tauchte ein kleiner Trichter mit der weiten Oeffnung nach unten. Das Trichterrohr war nach unten umgebogen und verschlossen. Das Ganze war vollkommen mit destillirtem Wasser gefüllt, um eventuell sich entwickelnde Gase aufzufangen, und wurde mittelst eines Wasserbades auf einer Temperatur von 95—98° erhalten. Nach einigen Stunden konnte man kleine Bläschen auf der Oberfläche des Siliciums wahrnehmen. Diese lösten sich bald los und sammelten sich im oberen Theile des umgebogenen und mit

¹⁾ Diesen Gedanken hat auch in neuerer Zeit P. Klason seinen Arbeiten über Platinammoniakverbindungen zu Grunde gelegt. Vergl. diese Berichte 28, 1477 [1895] und 37, 1349 [1904]; ferner Journ. für prakt. Chem. [2] 67, 1 [1903].

²⁾ Vigouroux, Le silicium et les siliciures métalliques (Ann. de Phys. et de Chim. [7] 12, 64 [1897].