

IV. Caesium-hexachloroosmeat, Cs_2OsCl_6 .

Fügt man zu einer salzsauren Lösung des Ammonium- oder Natriumhexachloroosmeats eine wäßrige Lösung von Caesiumchlorid hinzu, so scheidet sich die neue Verbindung in Gestalt eines außerordentlich schwer löslichen, ziegelroten, krystallinischen Niederschlages aus, während die über ihm stehende Flüssigkeit nur noch schwach gefärbt ist. Die Verbindung ist in kaltem, wie in heißem Wasser sehr schwer, in Alkohol gar nicht löslich. Sie krystallisiert aus viel verdünnter Salzsäure in kleinen, unter dem Mikroskope deutlich erkennbaren, himbeerroten Oktaedern von durchsichtiger Beschaffenheit und starkem, fast diamantähnlichen Glanze. Eine dreimal umkrystallisierte Probe dieses Chlorosalzes lieferte bei jedesmal schnell erfolgendem Abkühlen ein äußerst feines, hell ziegelrotes Krystallpulver, das die unangenehme Eigenschaft besaß, beim Erwärmen unter Wasserstoff oder Kohlendioxyd lebhaft zu versprühen.

0.0753 g Sbst.: 0.0210 g Os. — 0.1518 g Sbst.: 0.0836 g Cs_2SO_4 .

Cs_2OsCl_6 . Ber. Os 28.52, Cs 39.69.

Gef. » 27.89, » 40.44.

Die vorliegende Untersuchung, zu deren Ausführung Mittel von der Jubiläumstiftung der deutschen Industrie zur Verfügung gestellt worden sind, wird nach verschiedenen Richtungen fortgesetzt.

Erlangen, im Oktober 1909.

615. A. Gutbier und Fr. Bauriedel: Über Platin.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 30. Oktober 1909.)

Während bekanntlich Wasserstoffplatinechlorid zur Charakterisierung organischer Ammoniumverbindungen in ausgedehntem Maße verwendet wird, sind Hexabromoplatineate dieser Art bisher kaum dargestellt worden. Das mag seinen Grund mit darin haben, daß reines Chlorid leicht darzustellen und auch Handelsprodukt ist, das Bromid dagegen infolge der Tatsache, daß Platin durch Brom auch in statu nascendi nur schwer angegriffen wird, heute noch zu den seltenen Reagenzien zählt.

Wasserstoffplatinebromid wurde zuerst von H. Topsøe¹⁾ durch Erhitzen von Platin mit Bromwasserstoff- und Salpetersäure und Verdunsten der mehrmals mit überschüssiger Bromwasserstoffsäure abge-

¹⁾ Oefers. af k. Vetensk. Akad. Färh. 1868, 123.

rauchten Lösung über Kalk gewonnen. Nach unseren Versuchen wird nur äußerst fein verteiltes, gefälltes Platin von dem Säuregemisch in befriedigender Weise angegriffen; Platinblech, selbst wenn es noch so dünn ist und möglichst fein zerschnitten wurde, kann damit tagelang bei höherer Temperatur digeriert werden, ohne daß vollständige Lösung eintritt; auch bei größeren Mengen von Platinmohr geht die Einwirkung nur sehr langsam vor sich.

Die gleiche Beobachtung scheinen auch schon Victor Meyer und H. Züblin¹⁾ gemacht zu haben, denn sie empfehlen, ein Gemenge von Platinschwamm mit Brom und bei 126° siedender Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohre auf 180° zu erhitzen. Dieses Verfahren führt gut zum Ziele, konnte aber von uns nicht angewandt werden, da die durch die Einwirkung der Bromwasserstoffsäure auf das Glas bedingten Verunreinigungen aus der Lösung des Wasserstoffplatinebromids mit Sicherheit nicht zu entfernen sind.

Einar Biilmann und A. C. Andersen²⁾ erwärmen Platin mit Brom und Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbade in einem großen, mit eingesenktem Rückflußkühler versehenen Kolben und erreichen so vollständige Lösung von 24.2 g Platinschwamm durch 80 g 48-prozentiger, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnter Bromwasserstoffsäure und 30 g Brom in zehn Stunden.

Als wir noch mit der Nachprüfung dieser Methoden beschäftigt waren, beobachtete der eine von uns mit M. Rieß⁴⁾, daß die rotbraun gefärbte Lösung von Iridechlorid beim Erwärmen mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure eine prachtvoll blaue Farbe annimmt, und die nähere Untersuchung lehrte, daß hier auf so einfache Weise Überführung in das gesuchte Bromid stattgefunden hatte.

Mit dieser Entdeckung war auch für uns ein Weg gewiesen, auf dem wir leicht zum Wasserstoffplatinebromid gelangen konnten. Wir werden das Verfahren weiter unten beschreiben.

Soviel wir aus der uns zugänglichen Literatur entnehmen können, sind bisher nur die Hexabromoplatineate des Di- und Trimethylammoniums, sowie des Di- und Triäthylammoniums von J. Hjortdahl³⁾ und H. Topsøe⁴⁾ zu krystallographischen Zwecken dargestellt worden.

Für uns handelte es sich um die eingehende Prüfung, ob die Hexabromosalze für eine in Angriff genommene Revision des Atom-

¹⁾ Diese Berichte **13**, 404 [1830]. Vergl. auch W. Halberstadt, diese Berichte **17**, 2962 [1884].

²⁾ Diese Berichte **36**, 1565 [1903]. ⁴⁾ Diese Berichte **42**, 3905 [1909].

³⁾ Ztschr. f. Krystallogr. **6**, 462 [1882].

⁴⁾ Ztschr. f. Krystallogr. **8**, 246 [1884].

gewichts von Platin als Analysenmaterialien Verwendung finden könnten. Daher wurde eine systematische Untersuchung begonnen, über deren ersten Teil wir im Folgenden kurz ¹⁾ berichten wollen.

Die Darstellung der Verbindungen erfolgte allgemein so, daß man die Lösung des aus der reinen, von C. A. F. Kahlbaum in Berlin bezogenen Base und Bromwasserstoffsäure bereiteten organischen Ammoniumbromids zu der des Wasserstoffplatinebromids tropfenweise hinzufügte und die sich bildenden krystallinischen Niederschläge aus verdünnter Bromwasserstoffsäure umkrystallisierte.

Die so leicht rein zu erhaltenden Verbindungen sind ausgezeichnet krystallisiert. Hr. Prof. Dr. H. Lenk hatte, wofür ihm auch an dieser Stelle der verbindlichste Dank ausgesprochen sei, die Güte, auch diese Präparate krystallographisch zu untersuchen. Er behält sich Messungen einiger besonders gut ausgebildeter Krystalle vor und teilt uns von den allgemeinen ²⁾ Resultaten seiner Untersuchungen Folgendes mit:

Die Hexabromplatineate des Mono- und Trimethylammoniums, sowie des Monoäthylammoniums sind regulär. Die des Diäthyl- und *n*-Propylammoniums sind deutlich monoklin. Die des *n*-Butylammoniums, Äthyl- und Propylendiammoniums weisen tafelige oder prismatische Formen und gerade Auslöschung auf und sind eher rhombisch als monoklin. Die des Triäthyl-, Isopropyl- und Isobutylammoniums, sowie eine zweite Krystallisation von Diäthylammoniumhexabromplatineat zeigen mehr monoklinen als rhombischen Habitus und gerade oder wenig schiefe Auslöschung; sie sind zumeist flach prismatisch entwickelt. Bei den nicht regulären findet sich fast durchweg kräftige Lichtbrechung und starke Doppelbrechung. Alle Krystalle sind durch Glasglanz, manche auch durch Diamantglanz ausgezeichnet.

Die Schmelzpunkte der Verbindungen waren mit absoluter Sicherheit nicht zu bestimmen, da sich die Produkte erst bei sehr hohen Temperaturen verflüssigen und lange vorher schon unter Dunkelfärbung zusammengesintert sind. Die weiter unten angegebenen Schmelzpunkte sind immer das Mittel aus den von zwei Beobachtern ausgeführten Bestimmungen.

Die Hexabromplatineate lösen sich in Wasser meist schon bei gewöhnlicher Temperatur zu prächtig rot gefärbten Flüssigkeiten auf und lassen sich auch wohl aus Wasser umkrystallisieren; wir haben jedoch, um Zersetzung zu vermeiden, die Löslichkeit der Produkte in verdünnter Bromwasserstoffsäure benutzt, um zu reinen Krystallen zu gelangen. In absolutem Alkohol sind die Anlagerungsverbindungen praktisch unlöslich; enthält der Alkohol aber eine gewisse Menge von

¹⁾ Die ausführliche Schilderung der Versuche wird man in der Dissertation von Fr. Bauriedel finden.

²⁾ Einige spezielle Angaben folgen im experimentellen Teile.

Wasser oder verdünnter Bromwasserstoffsäure, so bilden sich schwach rot gefärbte Flüssigkeiten. Alle Lösungen nehmen beim Verdünnen eine reingelbe Farbe an.

Von chemischen Reaktionen, die die Lösungen zeigen, seien nur folgende erwähnt: Konzentrierte Natronlauge im Überschuß färbt die Lösungen gelb; beim Erwärmen werden die Flüssigkeiten farblos und die Basen in Freiheit gesetzt. — Ammoniak erzeugt bei gewöhnlicher Temperatur rein gelb gefärbte Flüssigkeiten, die sich beim Erwärmen in bekannter Weise vollständig entfärben. — Hydrazinhydrat entfärbt die Lösungen schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Abscheidung von metallischem Platin und Entwicklung von Stickstoff.

Experimenteller Teil.

Als Ausgangsprodukt diente chemisch reines Platin, das in Blechform von W. C. Heraeus in Hanau bezogen wurde.

Zur Darstellung von Wasserstoffplatinbromid wurde das Metall in bekannter Weise in Chlorid übergeführt und dessen Lösung von Salpetersäure vollständig befreit. Man übergießt den erkalteten Rückstand mit höchst konzentrierter Bromwasserstoffsäure und raucht den Überschuß des Lösungsmittels auf dem Wasserbade ab. Nach etwa sechsmaliger Wiederholung dieser Operation fügt man Brom enthaltende Bromwasserstoffsäure hinzu und behandelt damit das Reaktionsprodukt in gleicher Weise drei- bis viermal. Schließlich nimmt man den Rückstand mit mäßig verdünnter Bromwasserstoffsäure auf. Daß die so entstehende, schön dunkelcarmoisinrot gefärbte Lösung reines Wasserstoffplatinbromid enthält, läßt sich beweisen 1. dadurch, daß die filtrierte Flüssigkeit beim Eindunsten über Kalk die charakteristischen Krystalle der Verbindung $H_2PtBr_6 + 9H_2O$ liefert, und 2. dadurch, daß auf Zusatz von Bromidlösungen direkt analysenreine Hexabromoplatineate ausgefällt werden.

Wir wählten die Konzentration der Lösung so, daß die neu zu bildenden Verbindungen schon bei der ersten Abscheidung immer krystallisierte Form besaßen¹⁾.

Die Analysen der mit verdünnter Bromwasserstoffsäure gewaschenen und an der Luft getrockneten Präparate wurden nach den bei den Hexahalogeneirideaten²⁾ befolgten Methoden ausgeführt.

I. Monomethylammonium - hexabromoplatineat, $[CH_3.NH_3]_2PtBr_6$.

Bildet braunrote bis hellbraune, sechsseitige, reguläre Täfelchen, meist Oktaeder und dazu untergeordnet Hexaeder. Liefert beim Zerreiben ein bräunlichgelbes Pulver, das bei 260° noch vollständig fest ist³⁾.

¹⁾ Die folgenden Angaben über Farbe, Krystallographie usw. beziehen sich ausschließlich auf die umkrystallisierten Präparate.

²⁾ Ztschr. f. phys. Chem. **69**, 304 [1909].

³⁾ Alle Schmelzpunktsangaben sind unkorrigiert und beziehen sich auf schnelles Erhitzen.

0.1101 g Sbst.: 0.0287 g Pt. — 0.1214 g Sbst.: 0.0316 g Pt. — 0.1820 g Sbst.: 0.0478 g Pt.

$C_2H_{12}N_2PtBr_6$. Ber. Pt 26.40. Gef. Pt 26.07, 26.03, 26.26.

II. Dimethylammonium-hexabromoplatineat, $[(CH_3)_2NH_2]_2PtBr_6$.

Wird in prachtvoll roten Nadeln und breiten Spießeln erhalten, die sich unter dem Mikroskope als schlanke, rhombische Prismen mit domatischer Endigung, $\infty P \cdot \bar{P}\infty$, erweisen. Bilden beim Verreiben ein gelblich rotes Pulver, das sich bei ungefähr 200° dunkel färbt und unter Zersetzung unscharf bei 232° schmilzt.

0.1292 g Sbst.: 0.0331 g Pt. — 0.1112 g Sbst.: 0.0286 g Pt. — 0.1523 g Sbst.: 0.0391 g Pt.

$C_4H_{16}N_2PtBr_6$. Ber. Pt 25.43. Gef. Pt 25.62, 25.72, 25.67.

III. Trimethylammonium-hexabromoplatineat, $[(CH_3)_3NH]_2PtBr_6$.

Scheidet sich in prächtig dunkelroten, regulären Krystallen, meist Oktaedern, dazu untergeordnet Hexaedern ab, die beim Zerreiben ein rötlich gelbes Pulver liefern. Färbt sich wenig über 200° dunkler und schmilzt unter Zersetzung zwischen 253° und 254°.

0.3580 g Sbst.: 0.0867 g Pt. — 0.1448 g Sbst.: 0.0348 g Pt. — 0.2455 g Sbst.: 0.0599 g Pt.

$C_6H_{20}N_2PtBr_6$. Ber. Pt 24.54. Gef. Pt 24.23, 24.03, 24.40.

IV. Monoäthylammonium-hexabromoplatineat, $[C_2H_5.NH_2]_2PtBr_6$.

Krystallisiert in stark schimmernden, gelblich roten, sechsseitigen Tafelchen regulär, tafelig nach O verzerrt; isotrop. Das rötlich gelbe Pulver der Krystalle schmilzt noch nicht bei 264°.

0.1867 g Sbst.: 0.0474 g Pt. — 0.1014 g Sbst.: 0.0257 g Pt. — 0.1153 g Sbst.: 0.0292 g Pt.

$C_4H_{16}N_2PtBr_6$. Ber. Pt 25.43. Gef. Pt 25.39, 25.34, 25.32.

V. Diäthylammonium-hexabromoplatinat, $[(C_2H_5)_2NH_2]_2PtBr_6$.

Erscheint in prachtvoll roten, glänzenden, monoklinen Tafelchen; ein großer, rubinroter, einzelner Krystall stellte ein deutlich monoklines Hohlprisma, ∞P mit vertieftem OP dar. Auch bei anderen Krystallisationen wurde immer monokliner Habitus beobachtet. Liefert beim Zerreiben ein rotgelbes Pulver, das bei etwa 246° erweicht und zwischen 251° und 252° unter Zersetzung schmilzt.

0.2866 g Sbst.: 0.0670 g Pt — 0.1056 g Sbst.: 0.0249 g Pt. — 0.1113 g Sbst.: 0.0262 g Pt.

$C_8H_{24}N_2PtBr_6$. Ber. Pt 23.70. Gef. Pt 23.37, 23.58, 23.54.

VI. Triäthylammonium-hexabromoplatineat, $[(C_2H_5)_3NH]_2PtBr_6$.

Bildet rubinrote, dicke Krystalle von 1–2 mm Durchmesser und rhombendodekadrischem Habitus. Kanten gerundet, Flächen stark gerieft, lebhaft Doppelbrechung; Auslöschung erfolgt diagonal auf einem meist glatten

Flächenpaar. Vielleicht monoklin. Das rotstichig gelbe Pulver verschiedener Präparate schmolz zwischen 231° und 232° .

0.2010 g Sbst.: 0.0442 g Pt.

$C_{12}H_{32}N_2PtBr_6$. Ber. Pt 22.19. Gef. Pt 21.99.

VII. *n*-Propylammonium-hexabromoplatineat, $[C_3H_7.NH_3]_2PtBr_6$.

Leuchtend rote, monokline Täfelchen. Ein einzelner, besonders gut ausgebildeter Krystall stellte ein deutlich monoklines Hohlprisma, ∞P mit vertieftem OP dar. Geht beim Verreiben in ein schwach gelbstichig rotes Pulver über, das zwischen 257° und 258° unter Zersetzung schmilzt.

0.2774 g Sbst.: 0.0675 g Pt. — 0.1566 g Sbst.: 0.0382 g Pt.

$C_6H_{20}N_2PtBr_6$. Ber. Pt 24.54. Gef. Pt 24.33, 24.39.

VIII. Isopropylammonium-hexabromoplatineat, $[C_3H_7.NH_3]_2PtBr_6$.

Wird in prächtig glänzenden, gelblichroten, sechsseitigen und schwach doppelbrechenden Täfelchen erhalten. Gibt beim Zerreiben ein rotgelbes Pulver, das sich wenig über 200° dunkel färbt und bei 267° schmilzt.

0.1022 g Sbst.: 0.0250 g Pt. — 0.1285 g Sbst.: 0.0308 g Pt. — 0.1724 g Sbst.: 0.0409 g Pt.

$C_6H_{20}N_2PtBr_6$. Ber. Pt 24.54. Gef. Pt 24.46, 23.97, 23.73.

IX. *n*-Butylammonium-hexabromoplatineat, $[C_4H_9.NH_3]_2PtBr_6$.

Scheidet sich in lebhaft glänzenden, rotgelben, langgestreckten, sechsseitigen Täfelchen von gerader Auslöschung und rhombischem Habitus aus. Das gelbrote Pulver färbt sich über 200° dunkel und schmilzt bei 256° .

0.2034 g Sbst.: 0.0483 g Pt. — 0.1411 g Sbst.: 0.0334 g Pt. — 0.1180 g Sbst.: 0.0277 g Pt.

$C_8H_{24}N_2PtBr_6$. Ber. Pt 23.70. Gef. Pt 23.75, 23.67, 23.48.

X. Isobutylammonium-hexabromoplatineat, $[C_4H_9.NH_3]_2PtBr_6$.

Krystallisiert in rubinroten, glitzernden, feinen, monoklinen Prismen und liefert ein rotgelbes Pulver, das bei 264° zu erweichen beginnt und bei 266° schmilzt.

0.1322 g Sbst.: 0.0310 g Pt. — 0.1476 g Sbst.: 0.0346 g Pt. — 0.1717 g Sbst.: 0.0405 g Pt.

$C_8H_{24}N_2PtBr_6$. Ber. Pt 23.70. Gef. Pt 23.45, 23.44, 23.58.

XI. Äthylendiammonium-hexabromoplatineat, $[C_2H_4:N_2H_6]PtBr_6$.

Bildet leuchtend rote, sechsseitige Prismen, auch Tafeln mit gerader Auslöschung. Gibt beim Zerreiben ein rotgelbes Pulver, das bei 270° noch nicht geschmolzen ist.

0.1789 g Sbst.: 0.0475 g Pt. — 0.1677 g Sbst.: 0.0446 g Pt.

$C_2H_{10}N_2PtBr_6$. Ber. Pt 26.47. Gef. Pt 26.55, 26.59.

XII. Propylendiammonium-hexabromoplatineat, $[C_3H_6:N_2H_6]PtBr_6$.

Krystallisiert in dunkelroten, rektangulären, gedrungenen Prismen, die starke Lichtbrechung und gerade Auslöschung aufweisen. Das rotgelbe Pulver der Krystalle ist bei 270° noch nicht geschmolzen.

0.1888 g Sbst.: 0.0488 g Pt. — 0.1241 g Sbst.: 0.0321 g Pt.

$C_3H_{12}N_2PtBr_6$. Ber. Pt 25.98. Gef. Pt 25.85, 25.87.

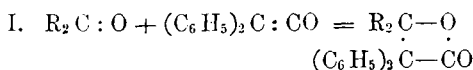
Die vorliegende Untersuchung ist durch eine gütige Spende der Jubiläumsstiftung der deutschen Industrie ermöglicht worden und wird fortgesetzt.

Erlangen, im Oktober 1909.

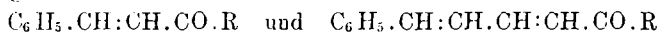
616. H. Staudinger: Über Ketene. 13. Mitteilung¹⁾: Über die Einwirkung von Diphenylketen auf carbonylhaltige Verbindungen.

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Technischen Hochschule zu Karlsruhe.]
(Eingeg. am 25. Oktober 1909; mitget. in der Sitzung von Hrn. F. Sachs.)

Wie in der 8. Mitteilung²⁾ angegeben, lagert sich Diphenylketen an gewisse Ketone mit einer reaktionsfähigen Carbonylgruppe an. Die dabei primär sich bildenden β -Lactone sind in der Regel nicht beständig und oft nicht zu fassen, sondern nur ihre Zersetzungsprodukte, ungesättigte Verbindungen, und Kohlensäure.



Mit Diphenylketen verbanden sich einmal Chinone, und man erhielt so Chinomethane und Chinodimethane, dann noch andere ungesättigte Ketone³⁾, wie Dibenzal-aceton und ähnliche Verbindungen. Gesättigte Ketone reagieren dagegen nicht, oder nur sehr langsam, mit Diphenylketen. Es ergibt sich daraus die Aufgabe, zu prüfen, wie weit die Reaktionsfähigkeit des Carbonyls von benachbarten Gruppen abhängt. Zur Lösung dieser Frage untersuchte Hr. Buchwitz eine Reihe von Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung



in Bezug auf ihr Verhalten gegen Diphenylketen, in der Hoffnung, so den Einfluß der wechselnden Substituenten R auf die Reaktionsfähigkeit des Carbonyls ermitteln zu können.

¹⁾ 12. Mitteilung, diese Berichte **42**, 4213 [1909].

²⁾ Diese Berichte **41**, 1355 [1908]. ³⁾ Diese Berichte **41**, 1493 [1908].