

- Trautz, Prof. Dr. Max, Handschuhsheimer Landstr. 62,
Heidelberg (durch A. Windaus und E. H. Riesenfeld);
Kaiser, H. F. G., van 't Hoff-Laboratorium, Utrecht
(durch E. Cohen und H. Kruyt);
Hefti, Dr. Fritz, Altstetten bei Zürich (durch R. Will-
stätter und F. P. Treadwell);
Friedrichs, Oskar von, Apotheker, Karlbergsvägen 28,
Stockholm (durch H. Euler und I. Bolin);
Ehlers, Curt, Anorganisches Laboratorium der Universität,
Bern (durch V. Kohlschütter und F. Ephraim);
Schreier, Dr. Arthur, Fasanenstr. 42, Berlin W. 15 (durch
G. Koch und P. Jacobson);
Palmén, J. F., Albertsgatan 23, } Helsingfors (durch
Hämäläinen, J. H., Physiologisches } E. Hjelt und
Institut, } O. Aschan).

Der Vorsitzende:
H. Wichelhaus.

Der Schriftführer:
F. Mylius.

Mitteilungen.

188. M. Dennstedt und F. Hassler: Das Bleisuperoxyd in der Elementaranalyse.

[Mitteilung aus dem Chemischen Staatslaboratorium in Hamburg.]

(Eingegangen am 13. April 1910.)

Im Heft 1 dieser Berichte laufenden Jahrganges S. 149 warnt Hugo Weil vor der allgemeinen Anwendung des Bleisuperoxyds an Stelle reduzierter Kupferspiralen in der Elementaranalyse. Obwohl er die Meinung ausspricht, daß die von ihm beobachteten Erscheinungen bei der vereinfachten Elementaranalyse vielleicht nicht in dem Maße bemerklich werden, weil das Superoxyd jedesmal gewechselt wird, so glauben wir doch, das Bleisuperoxyd in Schutz nehmen zu müssen, von dem wir seinerzeit und mit Recht aussprachen, daß es für alle Zwecke der Elementaranalyse so zuverlässig wirkt, als ob es geradezu für diesen Zweck erschaffen wäre.

Natürlich ist dazu nötig, daß man die Eigenschaften dieser Verbindung genau kennt; wir glauben auch, daß unsere Untersuchungen

alle Bedenken, die man je gehegt hat und noch hegen kann, gehoben sind¹⁾.

Hugo Weil glaubt, daß das Bleisuperoxyd aus nicht aufgeklärten Ursachen Kohlensäure zentigrammweise zurückhalte, weil er bei einer Anzahl Probeanalysen 0.4 bis über 1 % Kohlenstoff zu wenig gefunden hat, und daß das dabei verwendete Bleisuperoxyd dann bei stärkerem Erhitzen langsam wieder Kohlensäure abgebe. Nach den gleich anzuführenden Eigenschaften des Bleisuperoxyds kann diese Annahme unmöglich zutreffen. Der Fehlbetrag in den Analysen Weils muß daher einen anderen Grund haben.

Bei Temperaturen von etwa 100—350° nimmt Bleisuperoxyd keine Kohlensäure auf, unter 100° findet man geringe Spuren, die aber wohl nur adsorbiert sind; Mennige, die durch Erhitzen von Bleisuperoxyd hergestellt wird, und Gemische von solcher Mennige und Bleisuperoxyd verhalten sich ebenso.

Da Weil den vorderen Teil des Verbrennungsrohrs ganz mit Bleisuperoxyd ausfüllt, war noch die Möglichkeit ins Auge zu fassen, ob es etwa beim Erhitzen Verbindungen mit dem Glase eingehe, die Kohlensäure zurückhalten. Der Versuch hat diese Mutmaßung nicht bestätigt.

Dagegen enthält fast jedes aus dem Handel erhältliche Bleisuperoxyd organische Stoffe, Staub, Fasern und dergl. — ganz reines haben wir nur vorübergehend von Merck erhalten können —, und wenn deren Menge meist auch nur gering ist, so ist doch nicht ausgeschlossen, daß einmal daran sehr reiche Präparate vorkommen.

Eine große Zahl von uns untersuchter, als rein gekaufter, tatsächlich auch carbonatfreier Proben gaben beim Erhitzen im Sauerstoffstrom auf 400—450° auf 10 g, das ist die Menge, die bei der vereinfachten Elementaranalyse bei jeder Verbrennung höchstens verwendet wird, 5—10 mg Kohlensäure ab. Reichlich die Hälfte dieser Kohlensäure wird schon bei 250—300° abgegeben, kommt also für die vereinfachte Methode nicht in Betracht, der Rest sitzt sehr fest und wird erst bei 400—450° frei; dieses Temperaturgebiet kann man vermeiden.

Es kann daher bei der Verwendung von weniger als 10 g Bleisuperoxyd ein wesentlicher Fehler nur entstehen, wenn der Kohlenstoffgehalt sehr groß ist, oder wenn man versäumt, das Bleisuper-

¹⁾ M. Dennstedt und F. Hassler, Über das Bleisuperoxyd als Absorptionsmittel bei der Elementaranalyse, Ztschr. f. analyt. Chem. 1903, 417 und M. Dennstedt und F. Hassler, Die Verbrennung stickstoffhaltiger Verbindungen nach der Methode der vereinfachten Elementaranalyse, Chem.-Ztg. 1909, 133.

oxyd vor der Verbrennung im Rohr mindestens eine halbe Stunde auf 250–300° zu erhitzen, was auch schon für eine genaue Wasserstoffbestimmung nötig ist.

Benutzt man, wie es bei stickstoffhaltigen Stoffen überhaupt vorgeschrieben ist¹⁾, ein durch Erhitzen von Bleisuperoxyd dargestelltes Gemisch von Mennige und Bleisuperoxyd, so gehen von den vorhandenen 10 mg schon bei dieser Behandlung 5 mg weg; von den übrig bleibenden 5 mg verliert man etwa die Hälfte beim Trocknen im Rohr, und den dann noch verbleibenden Rest von 2.5 mg kann man nur in die Absorptionsapparate treiben, wenn man beide Superoxydschiffchen so stark erhitzt, daß ihr Inhalt vollständig in Mennige übergeführt wird.

Trotzdem ist bei der Analyse absolut reines, also nicht nur schwefel- und halogenfreies, was man im Handel bekommt, sondern auch von organischen Stoffen freies Bleisuperoxyd vorzuziehen. Wir stellen es uns jetzt elektrolytisch selbst her, indem wir eine etwa halbgesättigte, mit Salpetersäure angesäuerte Bleinitratlösung elektrolysieren, als Anode ein starkes Platinblech, als Kathode Draht oder Blech. Das Bleisuperoxyd scheidet sich an der Anode in schweren krystallinischen Krusten ab; an der Kathode tritt anfangs Abscheidung von Blei ein, das sich aber später von selbst wieder auflöst. Die Bleisuperoxydkrusten springen beim Biegen des Platinblechs leicht ab. Sie werden grob zerkleinert im Rundkolben öfter mit verdünnter Salpetersäure, dann mit Wasser ausgekocht, einige Zeit unter der Flüssigkeit stehen gelassen, die Flüssigkeit abgossen und das zurückbleibende Bleisuperoxyd durch Auspumpen unter mäßigem Erwärmen getrocknet. Man zerkleinert in einer Kugelmühle, die keine Gummierschüsse oder dergl. haben darf, gibt das Pulver durch ein Metallsieb von 144 Maschen auf den qcm, dann wieder in den Rundkolben, wo es nochmals mit Salpetersäure und Wasser behandelt und wieder im Vakuum bei 100°, dann im Metallbade bei etwa 350° getrocknet wird. Die Hälfte des getrockneten Pulvers wird dann durch Erhitzen auf 450°, am besten in dünner Schicht im Verbrennungsrohr, in Mennige übergeführt und der anderen Hälfte beigemischt; es ist dann zum Gebrauch fertig. Bei 350° entweicht auch zum größten Teile das sehr fest gebundene Hydratwasser, von dem ein kleiner Rest erst bei der Überführung in Mennige abgespalten wird. Das ist für die Verbrennung ohne Belang, da die Temperatur so hoch nicht getrieben wird. Bei der Darstellung ist jede Berührung mit organischen Stoffen ängstlich zu vermeiden, auch Filtrieren; es darf auch nicht im Trockenschrank, überhaupt nicht an der Luft getrocknet werden, da hierbei stets schweflige Säure aufgenommen und das Bleisuperoxyd für die Schwefelbestimmung unbrauchbar wird.

Die Abgabe merklicher, die Analyse störender Mengen von Kohlensäure ist daher nur erklärlich, wenn man große Massen davon anwendet, also wenn man wie Weil überflüssigerweise das ganze Rohr

¹⁾ M. Dennstedt und F. Hassler, Chem.-Ztg. 1909, 133.

damit ausfüllt. Die Abspaltung kann natürlich je nach der Art des Erhitzens auch allmählich bei verschiedenen Verbrennungen erfolgen. Für den Kohlenstoffverlust, den Weil bei seinen Analysen beobachtet hat, wissen wir auch keine Erklärung, jedenfalls darf man ihn nicht dem Bleisuperoxyd in die Schuhe schieben.

**189. L. Tschugaeff und W. Subbotin:
Über isomere Platinverbindungen organischer Sulfide.**

[XVII. Mitteilung über Komplexverbindungen, aus dem Chem. Laboratorium der Kais. Universität St. Petersburg.]

(Eingeg. am 8. April 1910; mitget. in der Sitzung von Hrn. F. W. Hinrichsen.)

Die Verbindungen des Platinchlorürs mit organischen Sulfiden, $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{R}_2\text{S}$, deren Studium wir namentlich den klassischen Untersuchungen Blomstrands¹⁾ und seiner Schüler, ferner denjenigen von P. Klason²⁾ verdanken, existieren im allgemeinen in zwei isomeren Formen, welche sich durch ihre Löslichkeit in den meisten organischen Lösungsmitteln auszeichnen und gewöhnlich als α und β bezeichnet werden.

Sie entsprechen nach den Versuchen von P. Klason der obigen einfachen Molekularformel und lassen sich gemäß der von diesem Forscher entwickelten Ansicht³⁾ folgendermaßen auffassen:



Nach A. Werners⁴⁾ Koordinationstheorie sind sie dagegen stereoisomer, und zwar kommt der α -Modifikation die *cis*-Konfiguration, der β -Modifikation die *trans*-Konfiguration zu.



Für eine Verbindung, nämlich für $\text{PtCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{S}$, ist außer den obigen zwei Modifikationen sicherlich noch eine dritte unlösliche und anscheinend amorphe Modifikation von rötlicher Farbe vorhanden.

¹⁾ C. W. Blomstrand, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] **27**, 161; **38**, 345, 497.

²⁾ Diese Berichte **28**, 1493 [1895]; Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] **67**, 1

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] **67**, 24.

⁴⁾ A. Werner, Lehrbuch der Stereochemie, S. 340 u. ff.