IV. *Analyse zweier Bromsalze; von P. A. von Bonsdorff.*

(Kongl. Vetensk. Acad. Handl. f. 1832.)

In der Abhandlung, welche unter dem Titel: *Beitrag zur Entscheidung der Frage, ob Chlor, Brom, Jod und mehre andere Metalloide, gleich dem Sauerstoff, säuren- und basenbildende Körper seyen*, ich die Ehre hatte der Königl. Academie zu übergeben, und welche in deren Denkschriften für d. J. 1828 und 1830 eingerückt worden ist ¹⁾, habe ich zu beweisen gesucht, daß die Bromide der elektro-negativen Metalle Platin und Gold, gleichwie die Chloride dieser Metalle, Verbindungen mit den Bromiden der elektro-positiven Metalle eingehen, und wiewohl ich, hauptsächlich wegen Mangels an hinreichendem Vorrath von Brom, von diesen Verbindungen nicht mehr als eine einzige, nämlich die von Platinbromid mit Kaliumbromid (*Bromo-platinas kalicus*) analysiren konnte, so habe ich doch, gestützt auf Beobachtungen über die Krystallisation hieher gehöriger Salze, bemerkt, daß die meisten von ihnen Analogie und Isomorphie mit den entsprechenden Chlorsalzen zeigen ²⁾. Da ich später Gelegenheit gehabt zwei andere hieher gehörige Salze zu untersuchen und dabei das genannte analoge Verhalten bestätigt gefunden habe, so nehme ich mir die Freiheit der Königl. Academie hier die Resultate dieser Untersuchung vorzulegen.

Im Zusammenhang hiermit und ehe ich zur Analyse selbst übergehe, halte ich es nicht für zu fern vom Gegenstand, rücksichtlich der Krystallisation des eben er-

1) *Annal.* Bd. XVII S. 115 und 247.

P.

2) *Kongl. Vetensk. Acad. Handl.* 1830, p. 128 (*Annal.* Bd. XIX S. 336).

wähnten aus Platinbromid und Kaliumbromid gebildeten Salzes Einiges anzuführen, was in der früheren Untersuchung nicht bemerkt worden ist. Wenn man eine kalte Auflösung des genannten Salzes einer langsamen, freiwilligen Verdunstung bei gewöhnlicher Temperatur überläßt, so schießt das Salz in sehr schönen und deutlichen Krystallen an, theils von regelmässig octaëdrischer, theils von cubo-octaëdrischer Form. Da die Zusammensetzung analog war der des Chlorsalzes (*Chloro-platinas kalicus*), welches, wie bekannt, in regelmässigen Octaëdern anschiesst, so konnte man voraussetzen, daß auch die Krystallform dieselbe seyn würde, was mitbin die obengenannte Beobachtung bestätigt hat.

Bromo-Platinas natricus. Die Krystallisation und übrigen Kennzeichen dieses Salzes sind in der angeführten Abhandlung beschrieben ¹⁾. Die Analyse wurde auf folgende Weise angestellt.

0,865 Grm. dieses Salzes in regelmässig angeschossenen großen Krystallen brachte ich in die Kugel eines kleinen Apparats, gemacht aus einer Barometerröhre, deren ein 6 bis 7 Zoll lang ausgezogenes dünneres Ende allmählig oder in einem Halbkreise niedergebogen war. Das nämliche Ende steckte ich luftdicht in eine tubulirte Flasche, welche eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd mit einigen Tropfen überschüssiger Säure enthielt, und von dieser Flasche ging eine gekrümmte Glasröhre zu einer anderen Flasche, welche eine Auflösung desselben Metallsalzes enthielt. Das andere, kürzere Ende des Apparates war auf gewöhnliche Weise mittelst einer Kautschuckröhre mit einem Apparat zur Entwicklung von Wasserstoffgas verbunden, und auch wie gewöhnlich mit einer, Chlorcalcium enthaltenden Röhre versehen. Nachdem die Wasserstoffgasentwicklung eine Weile von Statuten gegangen, wurde die Kugel gelinde mit einer Wein-

1) *Kongl. Vetensk. Acad. Handl. f.* 1830, p. 130, (Ann. Bd. XIX S. 345.)

geistlampe erwärmt, bis sich in der Kugel und der engeren Röhre eine kleine Portion Wasser abgesetzt hatte, dann wurde die Erwärmung unterbrochen. Der fortgehende trockne Wasserstoffgasstrom führte nun allmählig das abgesetzte Wasser weg, worauf die Kugel aufs Neue gelinde erwärmt und das abermals abgesetzte Wasser wiederum in dem Wasserstoffgase verdunsten gelassen wurde. Sammelte sich in der Röhre etwas mehr Wasser als in Form von Dunst, so konnte auch dieses in dem sanft herabgebogenen Rohre langsam herabfließen, nebst der darin aufgelösten gebildeten Bromwasserstoffsäure, welche dann anfang in der tubulirten Flasche Bromsilber zu fällen. Nachdem die Entwicklung von Wasser aufgehört hatte, wurde die Wärme allmählig bis zum Glühen verstärkt und ununterbrochen fortgesetzt, so lange noch ein sichtbarer Niederschlag entstand, und selbst eine gute Weile länger.

Nach dem Erkalten des Apparats wurde die dünnere Röhre, mit Hülfe eines Diamants und eines gebogenen, dicken, glühenden Platindrahts, in der Krümmung abgeschnitten. Das in der tubulirten Flasche und auch am Ende der dünneren Röhre abgesetzte Bromsilber (in der zweiten Flasche war ebenfalls ein, aber kaum wägbarer Niederschlag entstanden) wurde mit Genauigkeit auf einem Filtrum gesammelt, gewaschen, getrocknet und geglüht, wo es dann 0,764 Grm. wog, entsprechend 0,321 Grm. Brom.

Von dem Rückstand in der Kugel des kleinen Apparats wurde, nachdem er gewaschen war, das Bromnatrium in tropfenweise eingeschüttetem Wasser gelöst und die Lösung von dem unlöslichen Platinpulver abgegossen. Die Lösung wurde abgedunstet, der Rückstand geglüht und gewägt, und darauf auch das Gewicht des Platinpulvers gehörig bestimmt. So fand sich der genannte Rückstand bestehend aus 0,221 Grm. Bromnatrium und 0,205 Grm. Platin.

Ich darf hierbei nicht unbemerkt lassen, daß sich während der Operation eine geringe Menge eines Sublimats in der Glasröhre abgesetzt hatte, und daß dieses, nach der Probe, die mit einer so geringen Menge angestellt werden konnte, vermuthlich aus bromwasserstoffsäurem Ammoniak bestand, welches sich während der oft wiederholten Krystallisation durch die lange Berührung mit der Luft gebildet hatte. Durch stärkere Erhitzung wurde es leicht aus der Röhre fortgetrieben. Da übrigens das Fehlende an der zum Versuche angewandten Menge aus Wasser bestehen mußte, so wird das Resultat der Analyse und das darnach berechnete Verhältniß folgendes:

		Berechnet.
Bromnatrium	25,55	24,72
Platin	23,70	24,02
Brom	37,11	38,11
Wasser	13,64	13,15
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

und die Formel, welche die chemische Zusammensetzung des Salzes ausdrückt, wird:

Bromo-Auras kalicus. Auch dieses Salz habe ich seinen äußeren Eigenschaften nach schon beschrieben ¹⁾. In Bezug auf seine Krystallform muß ich jedoch hinzufügen, daß an dem rhombischen Prisma, welches seine einfachste und aller Wahrscheinlichkeit nach seine Grundform ausmacht, die Seitenwinkel ganz nahe $77^\circ \frac{1}{2}$ und $102^\circ \frac{1}{2}$ sind, und daß dasselbe ein gerades Prisma zu seyn oder mindestens nur wenig davon abzuweichen scheint. Das Salz löst sich, ohne Wärme, in Alkohol, und ist darin leichtlöslicher als in Wasser.

Wenn das krystallisirte wasserhaltige Salz in die

1) *Kongl. Vetensk. Acad. Handl. f. 1830, pt. I.* (Ann. Bd. XIX S. 344.)

Wärme gestellt wird, so verwittert es sehr bald und verliert all sein Krystallwasser. Löst man dieses Salz darauf in absolutem Alkohol und läßt die Lösung in der Wärme abdunsten, so schießt ein wasserfreies Salz an, von derselben Farbe wie das wasserhaltige, und in theils rhombischer, theils davon abgeleiteter sechsseitiger prismatischer Form, mit bedeutend schiefen Winkeln als das wasserhaltige Salz.

Die Analyse des wasserhaltigen Salzes geschah auf folgende Weise. 0,625 Grm. desselben, in reinen und deutlichen Krystallen, wurden auf einem Uhrglase abgewogen, und in die Temperatur $+60^{\circ}$ C. gebracht; nach ein Paar Stunden hatte sich das Gewicht auf 0,582 Grm. vermindert; ferner eine Stunde lang der Wärme 75° C. ausgesetzt, behielten sie ihr Gewicht unverändert. Das Gewicht des Krystallwassers betrug also 0,043. Die rückständigen 0,582 Grm. brachte ich in die Kugel eines ähnlichen Apparats, wie er beim Platinsalz angewandt und beschrieben wurde, bewerkstelligte die Reduction mit Wasserstoffgas unter Anwendung einer sogleich stärkeren Hitze, und liefs die gebildete Bromwasserstoffsäure von einer Lösung salpetersauren Silberoxyds aufnehmen, ohne jedoch das Gewicht des Bromsilbers zu bestimmen. Die Masse in der Kugel wurde dunkler und schmolz während der Operation, ohne dafs sich in der Röhre flüssige Säure bildete, wonach es scheint, dafs bei dem Verwittern in der Wärme das Wasser vollständig fortgegangen war. Der Rückstand in der Kugel nach vollendeter Reduction wurde durch Behandlung mit Wasser zerlegt in 0,126 Grm. Kaliumbromid und 0,207 Grm. metallisches Gold. Wird die Summe, nämlich 0,333, abgezogen von 0,582, so ist der Rest: 0,249 Grm. das Gewicht des fortgegangenen Broms. Auch bei dieser Ope-

ration setzte sich ein dem früher erwähnten ähnliches weisses Sublimat ab, aber auch hier in so geringer Menge, dafs es kaum auf der Wage zu bemerken war. Das Resultat der Analyse wird folgendes:

		Berechnet.
Bromkalium	20,16	19,70
Gold	33,12	33,36
Brom	39,84	39,39
Wasser	6,88	7,55
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

wornach die Formel für die chemische Zusammensetzung des Salzes wird:

Aus dieser Untersuchung folgt also, dafs die Verbindung, welche das Platinbromid und Natronbromid mit Krystallwasser bildet, vollkommen analog ist der längst bekannten, von Vauquelin analysirten Verbindung von Platinchlorid mit Natriumchlorid, so wie auch, dafs das Salz, welches das Goldbromid mit Kaliumbromid und Krystallwasser bildet, in allen Theilen übereinstimmt mit dem entsprechenden, aus den Chloriden der beiden letzteren Metalle bestehenden Salze, gemäß der neuerlich von Berzelius damit angestellten Analyse ¹⁾.

Es folgt ferner aus den obigen Analysen, dafs die Bromide von Platin und Gold, der Atomenzahl nach, vollkommen den Chloriden der genannten Metalle analog zusammengesetzt sind. Der Berechnung nach enthalten

100 Th. Platinbromid.	100 Th. Goldbromid.
61,34 Th. Brom	54,17 Th. Brom
38,66 - Platin	45,83 - Gold.

1) *K. F. A. Handl. f.* 1829, p. 155. (*Ann. Bd.* XVIII S. 597.)