Das aus Eisessig in langen, orangefarbenen Nadeln auskristallisierende *p*-Nitro-phenylhydrazon des Brom-päonols, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{Br}(\text{OH})(\text{OCH}_3)$, zersetzt sich bei 222° und wird von Natronlauge ebenfalls aufgenommen.

0.1948 g Sbst.: 0.0974 g AgBr.

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_3\text{Br}$. Ber. Br 21.05. Gef. Br 21.26.

Unlöslich in Natronlauge erwiesen sich dagegen die folgenden vier Verbindungen:

m-Nitro-phenylhydrazon des Päonols: Rote, bei 197° schmelzende Tafeln aus Eisessig.

0.1973 g Sbst. gaben 24.6 ccm trocknen Stickstoff (21° , 763 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_3$. Ber. N 13.95. Gef. N 14.60.

m-Nitro-phenylhydrazon des Brom-päonols: Braunrote, bei 208° schmelzende Tafeln.

0.1737 g Sbst.: 0.0864 g AgBr.

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_3\text{Br}$. Ber. Br 21.05. Gef. Br 21.15.

o-Nitro-phenylhydrazon des Päonols: Tiefrote, anscheinend monokline Prismen aus Eisessig, die sich bei 217° verflüssigen.

0.2659 g Sbst. gaben 32.7 ccm trocknen Stickstoff (28° , 763 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_3$. Ber. N 13.95. Gef. N 14.06.

o-Nitro-phenylhydrazon des Brom-päonols: Dicke, rote Nadeln vom Schmp. $253-254^\circ$.

0.2661 g Sbst.: 0.1324 g AgBr.

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_3\text{Br}$. Ber. Br 21.05. Gef. Br 21.16.

Harvard University, Cambridge, U. S. A., 20. September 1910.

497. A. Gutbier: Über Bromosalze des Platins.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 10. November 1910.)

Mit Fr. Bauriedel habe ich im vorigen Jahre über Hexabromoplatineate aliphatischer Ammoniumverbindungen berichtet¹⁾ und die Fortsetzung dieser Arbeit in Aussicht gestellt. Ich konnte nun die Versuche mit Unterstützung von Fr. Bauriedel und C. J. Obermaier weiterführen und will die Resultate ganz kurz mitteilen.

Zur Darstellung des Wasserstoffplatinebromids aus dem von W. C. Heraeus-Hanau gelieferten chemisch reinen Platin bedienten wir uns des bereits beschriebenen Verfahrens²⁾. Die Bereitung der neuen

¹⁾ Diese Berichte **42**, 4243 [1909].

²⁾ l. c.

Verbindungen erfolgte im allgemeinen so, daß man die Lösung des aus der reinen, von C. A. F. Kahlbaum in Berlin bezogenen Base und Bromwasserstoffsäure dargestellten Ammoniumbromids zu der des Wasserstoff-platinebromids hinzufügte und die sich bildenden krystallinischen Niederschläge aus verdünnter Bromwasserstoffsäure reinigte. Zeigte das Reaktionsprodukt Neigung, sich, teils schon unter der Mutterlange, teils erst beim Umkrystallisieren, zu zersetzen, so wandte man verdünnt alkoholische Lösungen des betreffenden Bromids bezw. von Bromwasserstoff an und konnte dadurch Verharzung vermeiden.

Die weiter unten beschriebenen Hexabromoplatineate sind meist ausgezeichnet krystallisiert erhalten worden. Hr. Professor Dr. H. Lenk war, wofür ich ihm auch an dieser Stelle den verbindlichsten Dank ausspreche, wiederum so freundlich, diese Präparate krystallographisch zu untersuchen. Er behält sich Messungen einiger besonders gut ausgebildeter Krystalle vor, hat mir alle, im experimentellen Teile gebrachten diesbezüglichen Angaben zur Verfügung gestellt und auch folgenden allgemeinen Bericht übergeben:

Krystallographisch undefinierbare, schuppige oder filzige Aggregate bilden Anilinium-, Dimethyl- und Äthylanilinium-, sowie β -Naphthylammoniumhexabromoplatineat. Dem monoklinen Systeme gehören an das *o*- und *p*-Phenylen-diammoniumsalz. Mehr monoklin als rhombisch erscheinen *o*- und *p*-Toluidinium-, α -Naphthyl- und Benzyläthylammonium-, sowie Chinolinium-hexabromoplatineat; sie sind zumeist flach prismatisch entwickelt und weisen gerade oder wenig schiefe Auslöschung auf. Eher rhombisch wie monoklin sind die Derivate des *m*-Toluidiniums, 1.2.4-, 1.3.4- und 1.4.5-Xylidiniums, des Pyridiniums, α -Picoliniums und Benzylammoniums; sie zeigen tafelige oder prismatische Formen und gerade Auslöschung. Man findet immer Glasglanz, manchmal Diamantglanz, und beobachtet bei den nicht regulären Krystallen fast durchweg kräftige Lichtbrechung und starke Doppelbrechung.

Da sich die umkrystallisierten ¹⁾ Verbindungen erst bei sehr hohen Temperaturen verflüssigen und lange vorher schon unter Dunkelfärbung zusammengesintert sind, waren die Schmelzpunkte ²⁾ mit absoluter Sicherheit nicht zu ermitteln; soweit sie im experimentellen Teile angegeben sind, stellen sie immer das Mittel aus den von mehreren Beobachtern ausgeführten Bestimmungen dar.

¹⁾ Alle Angaben im experimentellen Teile beziehen sich, wenn nicht anders vermerkt, ausschließlich auf die umkrystallisierten Präparate. Betreffend aller Einzelheiten der Versuche verweise ich auf die Dissertationen meiner Mitarbeiter. (Fr. Bauriedel, Druckerei von Benedikt Hilz, Nürnberg 1910; C. J. Obermaier, Druckerei von Junge & Sohn, Erlangen 1910.)

²⁾ Unkorrigiert und beim schnellen Erhitzen beobachtet.

Die Präparate lösen sich in kaltem Wasser meist nur sehr wenig und mit gelber Farbe, in warmem Wasser etwas mehr mit gelbroter bis roter Färbung auf. Durch Kochen mit viel Wasser werden sie fast ausnahmslos zersetzt. In verdünnter Bromwasserstoffsäure sind sie bei gewöhnlicher Temperatur unter Gelbfärbung relativ wenig, beim Erhitzen aber mit roter Farbe so gut löslich, daß sie aus diesem Mittel bequem umkrystallisiert werden können. Von absolutem Alkohol werden diese Anlagerungsverbindungen auch in der Siedehitze nur schwer aufgenommen; enthält der Alkohol aber eine gewisse Menge von Wasser oder von verdünnter Bromwasserstoffsäure gelöst, so bilden sich bei gewöhnlicher Temperatur schwach gelb bis gelbrote Flüssigkeiten. Aus siedendem, mit verdünnter Bromwasserstoffsäure vermischtem Alkohol lassen sich die Präparate umkrystallisieren.

Durch konzentrierte Natronlauge werden aus den Lösungen die Basen in Freiheit gesetzt, und beim Erhitzen tritt meist weitgehende Zersetzung unter Dunkelfärbung ein. — Ammoniak bildet bei Zimmertemperatur rein gelbe Lösungen, die sich beim Erhitzen in bekannter Weise vollständig entfärben. — Hydrazinhydrat entfärbt die Lösungen schon in der Kälte, schneller beim Erwärmen unter Abscheidung von Platin und Entwicklung von Stickstoff. Ebenso verhält sich Hydraziniumchlorid bezw. -sulfat bei Gegenwart von Alkali.

Die Analysen der mit verdünnter Bromwasserstoffsäure gewaschenen und an der Luft getrockneten Präparate wurden wie früher¹⁾ ausgeführt.

Experimenteller Teil.

(Mitbearbeitet von Fr. Bauriedel und C. J. Obermaier.)

I. Anilinium-hexabromoplatineat, $[C_6H_5.NH_3]_2PtBr_6$.

Bildet gelblichrote, filzige Krystallschüppchen, die krystallographisch undefinierbar sind. Liefert beim Zerreiben ein rotgelbes Pulver, das bei 260° noch nicht geschmolzen ist.

$C_{12}H_{16}N_2PtBr_6$. Ber. Pt 22.62. Gef. Pt 22.51, 22.62, 22.63, 22.55.

II. Methylanilinium-hexabromoplatineat, $[C_6H_5.NH_2.CH_3]_2PtBr_6$.

Wird in leuchtend roten Nadeln und dunkelroten verästelten Spießen erhalten. Diamantglänzende Krystallskelette; anscheinend rhombisch. Läßt sich zu einem rotgelben Pulver zerreiben, das unter Zersetzung zwischen 227° und 228° schmilzt.

$C_{14}H_{20}N_2PtBr_6$. Ber. Pt 21.91. Gef. Pt 21.98, 21.94, 21.92, 21.85.

¹⁾ Ztschr. f. phys. Chem. 69, 304 [1909].

III. Dimethylanilinium-hexabromoplatineat,
 $[\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH}(\text{CH}_3)_2]_2\text{PtBr}_6$.

Die in verdünnter Bromwasserstoffsäure gelösten Komponenten reagieren bei gewöhnlicher Temperatur mit einander unter Bildung einer schleimigen Fällung, die unter der Mutterlauge nach und nach, schneller bei dem Versuche, sie aus heißer verdünnter Bromwasserstoffsäure zu reinigen, verharzt. Infolgedessen wurde in Gegenwart von Alkohol gearbeitet. Nach längerem Stehen schied dann die Lösung rote, krystallographisch undefinierbare Spieße und Nadeln ab.

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{PtBr}_6$. Ber. Pt 21.24. Gef. Pt 21.45.

IV. Äthylanilinium-hexabromoplatineat, $[\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH}_2.\text{C}_2\text{H}_5]_2\text{PtBr}_6$.

Scheidet sich in leuchtend roten, mikroskopisch kleinen Nadeln aus, die krystallographisch undefinierbar sind. Das rötlichgelbe Pulver schmilzt zwischen 209° und 210° .

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{PtBr}_6$. Ber. Pt 21.24. Gef. Pt. 21.53, 21.37, 21.03, 21.44.

V. Diäthylanilinium-hexabromoplatineat, $[\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{PtBr}_6$.

Hier traten dieselben Erscheinungen auf wie bei dem Dimethyl-ammoniumsalze. Deshalb wurde auch hier Alkohol hinzugegeben. Nach einigen Tagen setzte die Lösung große, leuchtend rote, prismatische Krystalle ab.

$\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{PtBr}_6$. Ber. Pt 20.02. Gef. Pt 19.76.

VI. o-Toluidinium-hexabromoplatineat, $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3).\text{NH}_2]_2\text{PtBr}_6$.

Krystallisiert in leuchtend gelbroten, seidenglänzenden Nadeln. Eher monoklin als rhombisch. Aus der Mutterlauge schieden sich prachtvoll rotgelbe, farrenkrautähnlich an einander gelagerte Nadeln aus. Beim Zerreiben der Substanz wird ein rotgelbes Pulver erhalten, das bei 222° zu sintern beginnt und zwischen 225° und 226° unter Zersetzung schmilzt.

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{PtBr}_6$. Ber. Pt 21.91. Gef. Pt 22.19, 22.11.

VII. m-Toluidinium-hexabromoplatineat, $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3).\text{NH}_2]_2\text{PtBr}_6$.

Erscheint in leuchtend roten, kleinen, glänzenden Krystallen. Doppeltbrechende Schüppchen; hin und wieder in rhombischen Formen. Ein zweiter Versuch lieferte rote, zu Würzchen vereinigte Aggregate. Läßt sich zu einem rotgelben Pulver zerreiben, das unter Zersetzung bei 266° schmilzt.

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{PtBr}_6$. Ber. Pt 21.91. Gef. Pt 21.69, 22.38.

VIII. p-Toluidinium-hexabromoplatineat, $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3).\text{NH}_2]_2\text{PtBr}_6$.

Bildet prächtig glänzende, gelbrote Spieße und Platten. Unter dem Mikroskop tafelige Prismen; meist gerade Auslöschung. Liefert ein rötlichgelbes Pulver, das zwischen 268° und 269° schmilzt.

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{PtBr}_6$. Ber. Pt 21.91. Gef. Pt 21.92, 21.74.

IX. Xylidinium-(1.2.4)-hexabromoplatineat, $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\cdot\text{NH}_3]_2\text{PtBr}_6$.

Wird in leuchtend roten, seidenglänzenden, verfilzten Nadeln und Spießen gewonnen. Unter dem Mikroskop rhombische, schlanke, leistenförmige und tafelige Krystalle von gerader Auslöschung. Beim Verreiben resultiert ein rötlichgelbes Pulver, das zwischen 262° und 263° schmilzt.

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{PtBr}_6$. Ber. Pt 21.24. Gef. Pt 21.00, 21.08.

X. Xylidinium-(1.3.4)-hexabromoplatineat, $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\cdot\text{NH}_3]_2\text{PtBr}_6$.

Gelblichrote, zarte, seidenglänzende Nadeln, Platten und Spieße, die sich bei mikroskopischer Betrachtung als schlanke, leistenförmige Krystalle von gerader Auslöschung zu erkennen geben. Ihr rötlichgelbes Pulver schmilzt bei 256° .

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{PtBr}_6$. Ber. Pt 21.24. Gef. Pt 20.73, 20.65.

XI. Xylidinium-(1.4.5)-hexabromoplatineat, $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\cdot\text{NH}_3]_2\text{PtBr}_6$.

Krystallisiert in roten, zarten, seidenverfilzten Nadeln, in zarten Spießen und in hellrubinroten, glänzenden, langen Nadeln. Eine Krystallisation lieferte monokline, gelbrote Täfelchen, verzwillingt nach $\infty\text{P}\infty$; gipsähnlich. Auslöschungstiefe = 30° zur Zwillingsenebene $\infty\text{P}\infty$. Gerade Auslöschung. Dichroitisch gelbrot und hellgelb. In einer anderen Krystallisation fanden sich rhombische Täfelchen, ähnlich dem Xylidinium-(1.2.4)-hexabromoplatineat. Gibt ein rotgelbes Pulver, das bei 241° schmilzt.

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{PtBr}_6$. Ber. Pt 21.24. Gef. Pt 20.43, 20.71, 21.59.

XII. Pyridinium-hexabromoplatineat, $[\text{C}_5\text{H}_5\cdot\text{NH}]_2\text{PtBr}_6$.

Bildet prachtvoll glänzende, rotbraune, große Nadeln und Spieße. Unter dem Mikroskop schlanke, leistenförmige Krystalle von gerader Auslöschung. Ihr rotbraunes Pulver ist bei 270° noch nicht geschmolzen.

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{PtBr}_6$. Ber. Pt 23.38. Gef. Pt 23.34, 23.26, 23.26.

XIII. α -Picolinium-hexabromoplatineat, $[\text{C}_5\text{H}_4(\text{CH}_3)\cdot\text{NH}]_2\text{PtBr}_6$.

Prachtvoll glänzende, rote bis rotbraune, rhombische Täfelchen von gerader Auslöschung; barytähnlich. Beim Zerreiben erhält man ein gelbstichig rotes Pulver, das zwischen 211° und 212° schmilzt.

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{PtBr}_6$. Ber. Pt 22.62. Gef. Pt 21.88, 22.07, 21.77.

XIV. Chinolinium-hexabromoplatineat, $[\text{C}_9\text{H}_7\cdot\text{NH}]_2\text{PtBr}_6$.

Der sich beim Vermischen der gelösten Komponenten ausscheidende schleimige Niederschlag muß sehr oft aus verdünnter Bromwasserstoffsäure unkrySTALLisiert werden, ehe die Krystalle analysenrein sind. Leuchtend rote, glänzende, monokline Prismen. Aus der Mutterlauge scheiden sich lange, glasklare, rubinrote Nadeln aus; Entwicklung flach prismatisch; schiefe Auslöschung. Das rotstichig gelbe Pulver schmilzt unter Zersetzung zwischen 254° und 255° .

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{PtBr}_6$. Ber. Pt 20.88. Gef. Pt 20.57, 20.00, 19.97.

XV. Benzylammonium-hexabromoplatineat, $[\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_3]_2\text{PtBr}_6$.

Der sich direkt ausscheidende, schleimige Niederschlag wird beim Stehen unter der Mutterlauge nach und nach pulverig und fest. Er krystallisiert aus verdünnter Bromwasserstoffsäure in prächtig glitzernden, gelbroten, rhombischen Täfelchen von gerader Auslöschung. Das rotgelbe Pulver beginnt gegen 256° zusammenzusintern und ist zwischen 257° und 259° unter Zersetzung geschmolzen.

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{PtBr}_6$. Ber. Pt 21.91. Gef. Pt 22.10, 21.79.

XVI. Benzyl-äthyl-ammonium-hexabromoplatineat,
 $[\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5]_2\text{PtBr}_6$.

Leuchtend hellrote Blättchen und zarte, zu Büscheln vereinigte Nadeln, deren schwach rotstichig gelbes Pulver bei 172° zusammensintert, bei 174° erweicht und bei 177° schmilzt.

$\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{PtBr}_6$. Ber. Pt 20.61. Gef. Pt 20.05, 20.31, 19.82.

XVII. Benzidinium-hexabromoplatineat, $[(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{N}_2\text{H}_6]\text{PtBr}_6$.

Erscheint meist in gelbroten, feinen, krystallographisch undefinierbaren Nadeln. Eine besonders gut gelungene Krystallisation lieferte monokline, spießige Krystalle; ziemlich stark pleochroitisch; c orangerot, a rotgelb.

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{PtBr}_6$. Ber. Pt 22.67. Gef. Pt 22.15, 22.08.

XVIII. o-Phenylendiammonium-hexabromoplatineat,
 $[\text{C}_6\text{H}_4:(\text{NH}_3)_2]\text{PtBr}_6$.

Nach längerem Stehen krystallisieren aus der Lösung der Komponenten glänzende, braungelbe Nadeln aus, die sich beim Umkrystallisieren zersetzen. Die direkt erhaltene Abscheidung bestand aus monoklinen, tafeligen Kryställchen von der Form $\infty\text{P} + \text{P} \cdot \infty\text{P}$. Braun; im durchfallenden Licht gelbrot. Starker Pleochroismus; c orange, a gelb. Auslöschungstiefe auf $\infty\text{P} = 4^\circ$. Ebene der optischen Achsen $\perp \infty\text{P}$. Spaltbar nach ∞P und 0P .

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{PtBr}_6$. Ber. Pt 24.71. Gef. Pt 26.43.

XIX. m-Phenylendiammonium-hexabromoplatineat,
 $[\text{C}_6\text{H}_4:(\text{NH}_3)_2]\text{PtBr}_6$.

Aus der Lösung scheiden sich nach und nach dunkelrote, prachtvoll glitzernde Nadelchen aus, die nicht umkrystallisiert werden konnten. Anscheinend rhombisch. Liefert beim Zerreiben ein rotbraunes Pulver, das bei 270° noch nicht geschmolzen ist.

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{PtBr}_6$. Ber. Pt 24.71. Gef. Pt 24.46.

XX. p-Phenylendiammonium-hexabromoplatineat,
 $[\text{C}_6\text{H}_4:(\text{NH}_2)_2]\text{PtBr}_6$.

Direkt wurden dunkelrote, metallschimmernde Prismen gewonnen. Monoklin; von der Form $\infty\text{P} \cdot 0\text{P}$ oder $-\text{P} \cdot \infty$, manchmal auch $\infty\text{P} \cdot \infty$. Schwach

pleochroitisch; c dunkelbraun, a und b hellbraun. Auslöschungstiefe auf ∞P anscheinend 300.

$C_6H_{10}N_2PtBr_6$. Ber. Pt 24.71. Gef. Pt 24.73, 24.77.

XXI. α -Naphthylammonium-hexabromoplatineat,
 $[C_{10}H_7.NH_3]_2PtBr_6$.

Stark zugespitzte, zahnstocherartige, rote, glänzende Krystalle. Schräge Spaltrisse deuten auf monoklines System. Das gelbrote Pulver ist bei 270° noch nicht geschmolzen.

$C_{20}H_{20}N_2PtBr_6$. Ber. Pt 20.26. Gef. Pt 18.91, 19.01, 19.25.

XXII. β -Naphthylammonium-hexabromoplatineat,
 $[C_{10}H_7.NH_3]_2PtBr_6$.

Prachtvoll glänzende, rötlichgelbe Krystalle. Tafelig und prismatisch; krystallographisch undefinierbar. Liefert beim Verreiben ein gelbes Pulver, das bei 275° noch fest ist.

$C_{20}H_{20}N_2PtBr_6$. Ber. Pt 20.26. Gef. Pt 20.31.

Diese Untersuchung ist durch eine gütige Spende der Jubiläumsstiftung der deutschen Industrie ermöglicht worden.

Erlangen, im Oktober 1910.

498. A. Gutbier: Über Chlorosalze des Osmiums.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 10. November 1910)

Von Hexachloro-osmeaten organischer Ammoniumverbindungen sind bisher nur die des Methyl- und Äthylammoniums von L. Wintrebert¹⁾ durch Einwirkung von konzentrierter Salzsäure auf Methyl- bzw. Äthylammonium-osmyloxalat dargestellt worden.

Im Anschluß an die im vorigen Jahre mitgeteilte Arbeit²⁾ habe ich das Studium dieser Verbindungen aufgenommen und durch Hrn. K. Maisch zunächst die Hexachloroosmeate aliphatischer Ammoniumverbindungen systematisch untersuchen lassen.

Chemisch reines, von der Firma W. C. Heraeus in Hanau besonders dargestelltes Osmium wurde in Natrium-hexachloroosmeat³⁾ übergeführt. Aus diesem⁴⁾ gewann man durch Umsetzung mit den

¹⁾ Ann. chim. phys. [7] 28, 122 [1903].

²⁾ Diese Berichte 42, 4239 [1909]. ³⁾ Diese Berichte 42, 4240 [1909].

⁴⁾ Methyl- und Diäthylammonium-hexachloroosmeat auch aus einem rohen, viel $Na_2OsCl_6 \cdot 2H_2O$ enthaltenden Präparate des Ammoniumsalzes.