

zu deuten ist, da der Eine ¹⁾ von uns mit Hülfe der Raoult'schen Methode die Moleculargrösse des Hofmann'schen Piperylentetrabromides bestimmt und somit nachgewiesen hat, dass auch in diesem Falle die beiden Tetrabromide isomere und nicht polymere Verbindungen sind.

Padua, Istituto Chimico della R. Università, 4. März 1888.

254. Theodor Wilm: Zum chemischen Verhalten des Kaliumplatincyankürs.

(Eingegangen am 10. April.)

Im Folgenden erlaube ich mir einige Resultate mitzutheilen, welche ich seit Erscheinung meiner ersten Notiz über Haloïdadditionsproducte an Kaliumplatincyankür ²⁾ erhalten habe.

Wie früher Chlor und Brom habe ich noch andere Agentien auf Gmelinsalz ³⁾ einwirken lassen in der Voraussetzung, den Chlor- und Bromadditionsproducten correspondirende Verbindungen zu gewinnen; solcherlei Agentien waren: Salpetersäure, Wasserstoffsperoxyd, Wasserstoffsperoxyd zusammen mit Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure, Schwefelsäure, ferner diese mit Wasserstoffsperoxyd und endlich der galvanische Strom.

In den meisten Fällen habe ich anfangs Verbindungen erhalten, welche ihrem äusseren Ansehen und ihren Eigenschaften nach sich wenig oder gar nicht von den bereits beschriebenen Chlor- oder Bromproducten unterschieden. Die analytischen Resultate konnten über die eigentliche Natur der entstandenen Körper keine Gewissheit geben, da bei dem hohen Moleculargewicht derselben, verglichen mit dem geringen Gehalt an dem ihnen vermeintlich zugeschriebenen Additionsbestandtheil, der Unterschied in der procentischen Zusammensetzung der einzelnen Producte die Grösse der Versuchsfehler umfasste.

Ich muss ferner meine in einer der Sitzungen des Jahres 1887 der russischen chemischen Gesellschaft mitgetheilten Resultate berichtigen, zufolge deren es mir gelungen, die den Chlor- und Bromadditionsproducten entsprechenden Verbindungen mit Salpetersäure,

¹⁾ G. Magnanini, Gazz. chim. XVI, 390. — Diese Berichte XX, 103 R.

²⁾ Diese Berichte XIX, 959 ff.

³⁾ Der Kürze wegen sei dieser Ausdruck auch im Folgenden für das längere Wort »Kaliumplatincyankür« angewandt.

Wasserstoffsuperoxyd und Sauerstoff zu erhalten, Resultate, welche alle mit Analysen belegt waren, die aber von einer falschen Voraussetzung ausgingen. In der Folge habe ich mich überzeugt, dass in den meisten Fällen aus einem für genugsam rein angenommenen Gmelinsalz oder aus einem solchen, auf dessen Trennung von den ihm von der Darstellung her hartnäckig anhaftenden Salzen (Chlorkalium, Cyankalium) keine besondere Aufmerksamkeit gerichtet worden war, bei Einwirkung von Brom, Salpetersäure, Schwefelsäure, Wasserstoffsuperoxyd oder Sauerstoff im stat. nasc. gar nicht diejenigen Producte entstehen, welche zu erwarten waren oder welche nach Analogie jene angewandten Agentien enthalten mussten, zumal, wenn man dabei ihre verhältnissmässig leichte Entstehung in Betracht zog. In allen Fällen wurden jene schönen kupferroth glänzenden Krystallnadeln erhalten, welche sich in ihrem Aussehen wenig oder gar nicht von der Chlor- und Bromverbindung unterschieden und ihrer mit jener vollständig analogen Bildungsweise nach um so eher als Additionsproducte vorhin genannter Agentien an Gmelinsalz angesehen werden konnten, als auch schon früher von Weselsky ¹⁾ durch Einwirkung von Salpetersäure auf Kaliumplatinocyanür eine ähnliche Verbindung erhalten, aber freilich unter anderem Namen beschrieben und später ²⁾ als eine mit jenen Chlor- und Bromadditionsproducten correspondirende Nitro- oder Salpetersäureverbindung angesprochen worden ist. Zahlreiche Analysen solcher Producte ergaben zumeist beinahe identische Zahlen für Platin, Kalium und Wassergehalt, welche am besten mit den für das Chloradditionsproduct $(2 \text{ K Cy} \cdot \text{Pt Cy}_2 + 3 \text{ aq})_3 \text{ Cl}$ theoretisch sich berechnenden übereinstimmten, während das Titriren des ausgeschiedenen Jods mit Natriumthiosulfat stets den nahezu theoretischen Werth für Salpetersäure, Sauerstoff, Wasserstoffsuperoxyd ergab. In der Folge zeigte es sich denn auch, dass in den meisten Fällen ein und dieselbe Chlorverbindung ³⁾ vorgelegen hatte, deren Bildung lediglich einem grösseren oder geringeren Rückhalt des Gmelin'schen Salzes an Chlor in Form von Chlorkalium zugeschrieben werden konnte; dieser Gehalt an Chlor wurde auch fast jedes Mal nach Verbrennung der einzelnen Producte im Sauerstoffstrom mit Platinschwamm sicher nachgewiesen. Es war somit klar, dass die Resultate der Titrirung keinen Beweis für die wirkliche Existenz einer der betreffenden Verbindungen mit Salpetersäure, Sauerstoff oder Wasserstoffsuperoxyd bieten konnte, da selbstverständlich nach Umrechnung des Titors der Lösung von

¹⁾ Jahresbericht 1856, 440.

²⁾ Beilstein, Handbuch d. org. Chem., 1. Aufl. S. 684.

³⁾ oder ein Gemenge dieser mit einem der weiter unter beschriebenen Producte.

Natriumthiosulfat bezw. auf Chlor, Brom, Salpetersäure, Sauerstoff, Wasserstoffsuperoxyd nahezu theoretische Zahlenwerthe erhalten werden mussten, wenn anstatt der erwarteten Verbindung jedesmal ein und dasselbe Chloradditionsproduct vorgelegen hatte.

Die Eigenthümlichkeit des Gmelinsalzes, unter verschiedenen Umständen — selbst bei verhältnissmässig geringen Beimengungen von Chlor in Form von Salzsäure oder Chlorkalium — so ausnehmend leicht die Chlorverbindung zu bilden, in Fällen namentlich, wo man seine Entstehung am wenigsten erwarten durfte, und die steten Täuschungen, denen man bei den untereinander fast absolut gleich aussehenden Producten der Einwirkung verschiedener Agentien auf Gmelinsalz ausgesetzt ist, werden am besten im Verlauf der Beschreibung einzelner Versuche illustriert.

1. Einwirkung von Salpetersäure auf Kaliumplatincyanür.

Das zu den folgenden Versuchen angewandte Gmelinsalz stammte, wie ich es früher angegeben habe ¹⁾, von verschiedenen Darstellungsweisen her; theils war es durch Kochen von Kaliumplatinchlorid mit Cyankalium, öfters noch aus Platinchlorür und Cyankalium, endlich auch durch Rückwärtsverwandeln verschiedener Additionsproducte in Gmelinsalz mit Cyankalium erhalten. Das Aussehen des in so verschiedener Weise gewonnenen Salzes schwankte in demselben Masse, wie ich es früher ²⁾ beschrieben. Obgleich jede der angewandten Sorten Gmelinsalz durch Umkrystallisiren gereinigt war, hatte ich die Schwierigkeit der vollständigen Beseitigung von Chlorkalium übersehen und das im Uebrigen homogen und schön krystallisirte Salz als reines Kaliumplatincyanür angenommen.

Setzt man zu einigen Tropfen concentrirter Lösung des in meergrünlich gefärbten Säulen und Nadeln krystallisirenden Gmelinsalzes erst sehr wenig reiner Salpetersäure (spec. Gew. ungefähr 40° Beaumé), so färbt sich die einflussende Säure braungelb, beim Vermischen färbt sich auch die übrige Flüssigkeit schwach gelblich und es setzen sich, solange noch kein Ueberschuss von Salpetersäure zugegen, bald verfilzte feine hellgelbbraune Nadeln mit Kupferglanz ab; auf Zusatz von mehr Salpetersäure lösen sich diese Kryställchen unter Entfärbung der Flüssigkeit und es scheiden sich dann oft ohne Erwärmung oder vorhergehende Concentration gallertartige farblose Oeltropfen aus, kaum von einem amorph-durchsichtigen Niederschlage zu unterscheiden. Dampft man die Probe auf dem Wasserbade etwa zur Hälfte ab, so erscheint der klare Flüssigkeitstropfen von einer amorphen, klebrigen, glasig gesprungenen farblosen Masse umgeben, welche bei Berührung

¹⁾ Diese Berichte XIX, 952.

²⁾ Diese Berichte XIX, 952.

mit dem klaren Tropfen sich sofort in eine mehr opake, feste, glasige Substanz zu verwandeln scheint. Nach öfterem Eindampfen mit Wasser und Stehenlassen an der Luft krystallisirt Alles zu undeutlichen schwert- und spiessähnlichen flachen Nadeln, an denen Wasser kaum adhärirt und wie von einer fettigen Oberfläche abfließt. Oft bilden sich nach dem Eindampfen zur Trockne violett gefärbte Ringe. Aus diesem wahrscheinlich der Perchlorverbindung, $2 \text{KCy} \cdot \text{PtCy}_2 \cdot \text{Cl}_2$, entsprechenden Endproduct der Einwirkung von Salpetersäure liess sich keine Verbindung rein erhalten.

Etwas anders sind die Erscheinungen, wenn man bei gewöhnlicher Temperatur in eine concentrirte Lösung von Gmelinsalz langsam und vorsichtig reine Salpetersäure tropfen lässt; jeder Tropfen Säure färbt sich gelb und nach und nach auch die ganze Lösung; dabei ist nur ein sehr schwacher Geruch der niedrigeren Oxydationsproducte des Stickstoffs wahrzunehmen; eine Entwicklung röthlichgelber Gase konnte ich nicht constatiren. Nach kurzer Zeit scheidet sich aus der schwach gelben Flüssigkeit ein Haufenwerk von kupferglänzenden Krystallen aus; oft erstarrt die Flüssigkeit, wenn die ursprüngliche Lösung des Gmelinsalzes recht concentrirt war, zu einem kupferrothen Krystallbrei, genau wie das Chlor- und Bromadditionsproduct. Man saugt ab, wäscht erst mit wenig kaltem Wasser, dann mit Alkohol aus und lässt an der Luft trocknen. Aus der Mutterlauge lassen sich höchstens bei längerem Stehen und freiwilliger Verdampfung noch weitere geringe Mengen desselben Salzes gewinnen; meistens aber trübt sich die Flüssigkeit dabei und scheidet als weiteres Zersetzungsproduct jenen hellgelben amorphen Niederschlag aus, welcher sich nach dem Abfiltriren beim Waschen mit Wasser wieder löst oder grösstentheils durch's Filter geht. Noch schneller geht diese Zersetzung beim Abdampfen der Mutterlauge auf dem Wasserbade vor sich; beim Erkalten erstarrt die eingeeengte Flüssigkeit zu einer citronengelben amorphen halbflüssigen Masse, in welcher nach längerem Stehen hier und da dunkel gefärbte krystallinische Salze zum Vorschein kommen, die aber allem Anschein nach nicht dasselbe Product darstellen; die Trennung derselben vom gelben amorphen Niederschlage gelingt nicht in Folge der eben genannten unangenehmen Eigenschaften des letzteren.

Das durch Einwirkung von Salpetersäure auf Gmelinsalz erhaltene Product, welches in seinen äusseren Eigenschaften absolut nicht von der Chlorverbindung zu unterscheiden war, schied ebenfalls Jod schon bei gewöhnlicher Temperatur aus Jodkalium aus. Auf Grund der Versuche von Weselsky¹⁾, und da ausser Salpetersäure nichts Anderes angewandt war, habe ich diesen Körper anfangs für ein Nitroadditions-

¹⁾ loc. cit.

product angenommen; ein Additionsproduct von Salpetersäure konnte es nicht sein, da letztere kein Jod frei macht; die titrimetrischen Bestimmungen stimmten beinahe theoretisch auf eine Salpetersäure- resp. Nitroverbindung, auch die Bestimmung der anderen Bestandtheile passte ziemlich gut auf eine Verbindung von der Formel $(2 \text{ KCy} \cdot \text{PtCy}_2 + 3 \text{ H}_2\text{O})_3 \cdot \text{NO}_2$ oder statt NO_2 — HNO_3 . Da aber, wie die folgende Zusammenstellung zeigt, der Unterschied im procentischen Gehalt der einzelnen Bestandtheile der drei Verbindungen: Salpetersäure-, Nitro- und Chlorproduct so geringe sind, als die Versuchsfehler betragen können, so konnte auch eine vollständige Analyse nebst Titrirung keinen Aufschluss darüber geben, mit welcher Verbindung man eigentlich zu thun habe. Spätere Erfahrungen überzeugten mich dann vom Irrthum, dass hier eine der beiden erstgenannten Verbindungen vorliege.

Es berechnen sich für die Formel:	Pt	Ka	H ₂ O	HNO ₃	NO ₂	Cl
$(2 \text{ KCy} \cdot \text{PtCy}_2 + 3 \text{ aq})_3 \cdot \text{HNO}_3$	43.12	17.29	11.94	4.64	—	— pCt.
$(2 \text{ KCy} \cdot \text{PtCy}_2 + 3 \text{ aq})_3 \cdot \text{NO}_2$	43.60	17.50	12.08	—	3.43	— »
$(2 \text{ KCy} \cdot \text{PtCy}_2 + 3 \text{ aq})_3 \cdot \text{Cl}$. .	44.03	17.70	12.19	—	—	2.67 »
Gefunden wurden	43.60	17.26	12.36	4.63	3.33	2.64 »

wenn man die gefundene Menge der titrimetrisch bestimmten Cubikcentimeter Natriumthiosulfat-Lösung auf die drei verschiedenen Bestandtheile umrechnet.

Schon bei der Platin- und Kaliumbestimmung durch Eindampfen der Probe mit concentrirter reiner Schwefelsäure fiel es mir auf, dass sich keine Spur von Salpetersäuredämpfen oder sonst ein gefärbtes Gas entwickelte: in der That zeigte die bekannte scharfe Probe auf Salpetersäure mit Schwefelsäure und Ferrosulfat keine Spur von Salpetersäure an. — Als aber eine Probe mit Platinschwamm gemengt in Sauerstoff verbrannt war, gab die durch Auslaugen des Platinschwamms erhaltene mit reiner Salpetersäure angesäuerte Lösung eine so grosse Menge Chlor, dass es unzweifelhaft feststand, dass hier statt des erwarteten Nitroproducts nur das bekannte Chloradditionsproduct vorlag, eine Thatsache, mit welcher auch sämmtliche anderen Eigenschaften der Verbindung verglichen mit denen des Chlorproducts übereinstimmten.

Ich habe weiter oben bemerkt, dass ich zu diesen Versuchen Gmelinsalz aus verschiedenen Darstellungen, also möglicherweise auch von verschiedener Reinheit in Bezug auf eine Beimengung von Chlorkalium angewandt hatte, dementsprechend beobachtete ich auch, dass nicht immer der Farbe und dem Glanz nach absolut gleich aussehende Producte erhalten wurden, sondern in einigen Fällen hatten die Krystalle nicht den ausgesprochen rothen kupferähnlichen Farbenton der Chlorverbindung, vielmehr waren sie mehr dunkel gelbbraun gefärbt;

offenbar waren Letztere aus reinerem oder ganz chlorfreiem Gmelinsalz gewonnen, wie der folgende Versuch mit absolut chlorfreiem Material zu beweisen scheint; doch gab die Analyse ganz andere Resultate, als sie sich für eine der oben angeführten Salze berechnen; es wurden nämlich statt 43.12 resp. 43.60 pCt. Platin — 48.72 pCt. Platin und statt 11.94 resp. 12.08 pCt. Wasser nur 5.46 pCt. Wasser gefunden, jedoch für Kalium stets dieselbe Zahl: 17.29 pCt.

Nachdem, wie weiter unten gezeigt werden soll, ähnliche unerwartete Resultate auch bei anderen durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd und Schwefelsäure oder Sauerstoff im stat. nasc. gewonnenen Producten, welche sich häufig ebenfalls als ein und dieselbe Chlorverbindung herausstellten, erhalten worden waren, habe ich neuerdings durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigtes Kaliumplatincyankür, welches mit einem grossen Ueberschuss von reinem Cyankalium dargestellt und laut Untersuchung absolut chlorfrei war, der Einwirkung von reiner Salpetersäure, wie oben beschrieben, bei gewöhnlicher Temperatur unterworfen. Die Erscheinungen waren genau die oben geschilderten; die nach Absaugen, Auswaschen und Trocknen an der Luft erhaltenen Krystalle hatten dieses Mal wieder eine dunklere braungelbe Färbung und nicht den rothen Kupferglanz der früher gewonnenen und in der Folge als Chlorverbindung erkannten Präparate; die Analyse gab ebenfalls ein den zuletzt angeführten Zahlen näher kommendes Resultat, nämlich:

$$\text{Pt} = 49.26 \text{ pCt.}$$

$$\text{Ka} = 17.08 \quad »$$

$$\text{H}_2\text{O} = 7.29 \quad »$$

während durch Titriren mit Natriumthiosulfat sich für Salpetersäure statt 4.64 nur 3.92 pCt. bestimmten; rechnet man die Menge Natriumthiosulfat auf Sauerstoff um, so ergäben sich 0.48 pCt. Sauerstoff, eine Zahl, welche auch, wie die procentischen Werthe für Platin, Kalium und Wasser, sehr nahe den analytisch gefundenen Procentmengen kommt, welche die Producte der Einwirkung des elektrischen Stromes oder der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd und Schwefelsäure ergaben. — Diese Verbindungen, von denen weiter unten die Rede sein soll, gleichen nämlich im Aeusseren so vollständig dem eben beschriebenen Producte der Einwirkung von Salpetersäure auf Gmelinsalz, dass ich ihre Identität für wahrscheinlich halte.

Es braucht kaum gesagt zu werden, dass die Reaction mit Schwefelsäure und Ferrosulfat ebenfalls keine Spur von Salpetersäure anzeigte. Die Mutterlauge von den Krystallen zersetzte sich während des Abdampfens in der vorhin beschriebenen Weise.

Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Gmelinsalz.

Setzt man zu einer concentrirten Lösung von Gmelinsalz käufliches Wasserstoffhyperoxyd, so erfolgt keine Einwirkung, selbst beim Erwärmen nicht; es krystallisirt nur statt des ursprünglich farblosen bläulich opalisirenden Kaliumplatincyankür's dasselbe Salz in durchsichtigen, mehr grüngelb gefärbten, nicht fluorescirenden Nadeln heraus¹⁾.

Setzt man aber zur concentrirten Lösung von Gmelinsalz ausser Wasserstoffsuperoxyd noch etwas Salzsäure und lässt stehen, so krystallisirt in kurzer Zeit in wunderschönen hell kupferroth glänzenden Nadeln die reine Chlorverbindung aus: $(2\text{KCy} \cdot \text{PtCy}_2 + 3\text{H}_2\text{O})_3 \cdot \text{Cl}$; dampft man aber die mit Salzsäure angesäuerte und mit mehr Wasserstoffhyperoxyd versetzte Lösung gleich ein, oder behandelt in derselben Weise die von den ausgeschiedenen Krystallen getrennte Mutterlauge, so moussirt die Flüssigkeit stark und nach gehöriger Einengung krystallisirt keine Spur mehr von dem kupferglänzenden Salz, sondern es bleibt eine farblose oder schwach gelblich gefärbte krystallinische Masse, welche das Perchlorid $2\text{KCy} \cdot \text{PtCy}_2 \cdot \text{Cl}_2$ enthält. — Da mir ein Freiwerden von Chlor aus einer mit Salzsäure angesäuerten verdünnten Lösung von Wasserstoffhyperoxyd unbekannt war, so habe ich auch hier anfangs die Existenz eines Additionsproductes von Wasserstoffsuperoxyd an Gmelinsalz angenommen, denn bekanntlich sind gerade saure Lösungen von Wasserstoffhyperoxyd weniger leicht zersetzlich, als ganz reine oder alkalisch reagirende. Uebrigens konnte in dem erhaltenen Product keine Spur von Wasserstoffhyperoxyd

¹⁾ In dieser Form erhält man das Gmelinsalz sehr häufig bei verschiedenen Darstellungsarten, wie ich früher (diese Berichte XIX, 954 ff.) mitgetheilt habe; offenbar sind es geringe Mengen von Natriumsalzen, welche das sonst farblos und bläulich fluorescirende Salz in dieser Weise verändern. In der That enthielten auch sämtliche von mir angewandten Proben käuflichen Wasserstoffsuperoxyds (angeblich aus der Schering'schen Fabrik) nicht unbeträchtliche Mengen von Chlornatrium gelöst, welche ohne Zweifel die oben angegebene Veränderung im Aussehen des Gmelinsalzes bewirkten. Ich kann hier nochmals meine in citirter Notiz enthaltene Behauptung bestätigen, nach welcher das reine Gmelinsalz in der That ein recht empfindliches Reagens auf Natriumsalze darstellt; es genügt zur Lösung eines Krystallkörnchens von $2\text{KCy} \cdot \text{PtCy}_2 + 3\text{aq}$ auf dem Uhrglas einen Tropfen einer verdünnten Natriumsalzlösung z. B. phosphorsaures Natrium oder anderes zu setzen und einzudampfen, um eine intensiv zeisiggrün oder gelb gefärbte metallisch schillernde polychroistische Krystallisation des Natrium-Kalium-Salzes zu erhalten. Schwere Krystalle müssen aber vorher durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium entfernt werden. Alle ins meergrüne gefärbten und nicht bläulich irisirenden Präparate von Gmelinsalz werden durch Kochen ihrer Lösung mit Cyankalium sogleich in farbloses fluorescirendes Salz umgewandelt.

durch die sehr empfindliche Reaction mit Kaliumbichromat nachgewiesen werden, und bestätigte auch die Analyse vollständig, dass unter solchen Umständen nur das Chloradditionsproduct gebildet wird.

Ganz ähnlich verhält es sich mit der Wirkung wässriger Bromwasserstoffsäure auf ein Gemenge einer Lösung von Gmelinsalz und Wasserstoffsuperoxyd. Es bilden sich unter denselben Umständen lange dunkelmetallglänzende Nadeln und Säulen des Bromadditionsproductes $(2 \text{ KCy} \cdot \text{PtCy}_2 + 3 \text{ H}_2\text{O})_3 \cdot \text{Br}$, bei Ueberschuss von Wasserstoffhyperoxyd und Eindampfen dagegen unter Moussiren ausschliesslich Perbromid. Es scheint sogar, dass dies die beste Darstellungsweise für das Bromproduct ist; die Krystalle erreichen bei längerem Stehen der gelben Lösung oft beträchtliche Länge und Dicke; nur muss ein Ueberschuss von Bromwasserstoff vermieden werden, da sich sonst bald ein amorpher gelber Niederschlag ausscheidet. — Bromwasserstoff macht mit Wasserstoffhyperoxyd gemengt selbst in verdünnter Lösung bei gewöhnlicher Temperatur Brom frei. Analyse und Titration, sowie ein besonderer Nachweis des Broms als solches liessen keinen Zweifel über die Natur der Verbindung. Ich muss bei dieser Gelegenheit an die früheren Darstellungen der Bromverbindung erinnern, deren Analysen häufig sehr wechselnde Zahlen für den Procentgehalt an Brom und auch der anderen Bestandtheile aufwiesen; nach neuerdings mit jenen Präparaten angestellten Controlversuchen ergab es sich, dass viele von ihnen entweder Gemenge der Chlor- und Bromverbindungen, oder zum Theil reine Chlorverbindungen waren, worauf namentlich die stets zwischen den theoretischen Procentgehalten jedes einzelnen Salzes liegenden Zahlen für Haloïd hindeuteten. Jene Resultate lassen sich ebenfalls nur als Folge der Anwendung mehr oder weniger reinen d. h. chlorfreien Gmelinsalzes erklären.

Die reine Bromverbindung bildet dunklere und leichter grosse und dicke Nadeln als die Chlorverbindung; die Krystalle der ersteren verwittern zum Theil an der Luft und werden beim Trocknen im Thermostaten behufs Wasserbestimmung weiss und undurchsichtig, während die der Chlorverbindung an der Luft beständig sind und sich durch Wasserverlust nur dunkler grünbraun färben.

Einwirkung von Schwefelsäure auf Gmelinsalz.

Wenn man concentrirte reine Schwefelsäure in eine ebenfalls concentrirte kalte Lösung von Gmelinsalz unter Abkühlung eintropfen lässt, so bildet sich anfangs um jeden Tropfen Säure ein intensiv gelbrother amorpher Niederschlag, welcher sich beim Vermischen schnell und klar auflöst; auf weiteren Zusatz von Schwefelsäure unter fortwährendem Umrühren scheiden sich farblose Kryställchen von saurem Kaliumsulfat aus und die Flüssigkeit ist gelb gefärbt. — Nach längerem Stehen und wenn die Ausscheidung des Kaliumsulfats

beendet ist, wird die gelbe Lösung abfiltrirt. Wäscht man mit Alkohol, so entsteht an der Berührungsfläche des gelben Filtrats mit dem Alkohol vorübergehend eine aus prachtvoll orangeroth gefärbten violett schillernden Nadeln bestehende Krystallisation, welche sich aber auf Zusatz von mehr Alkohol und Vermengen mit der Mutterlauge wieder auflöst. Vorsichtig eingedampft, liess eine kleine Probe unter dem Mikroskop, so lange das Objectgläschen noch warm war, intensiv violett bis stahlgrau schillernde, gelbrothe Nadeln erkennen, die aber an der Luft bald blassgelb werden und allmählich zerfliessen; tropft man zum entstandenen gelben öligen Tropfen wieder absoluten Alkohol zu, so scheiden sich abermals orangerothe feine Nadeln aus, deren Färbung durch schwaches Erwärmen noch lebhafter roth wird. Wegen ihrer äusserst leichten Löslichkeit in Wasser, Alkohol und sogar Aether gelang es mir nicht, diesen schönen Körper rein zu erhalten; die Krystalle sind an der Luft zerfliesslich und durch Abpressen zwischen Fliesspapier nicht zu trocknen; zudem scheiden sich mit denselben stets mehr oder weniger Krystalle von saurem Kaliumsulfat aus. Man kann diese Krystalle auch ohne Beihülfe von Alkohol erhalten, wenn man die klare gelbe ölige Lösung oder die Mutterlauge von den zuvor mit Alkohol ausgeschiedenen Krystallen eindampft; aus der noch warmen concentrirten Flüssigkeit schiessen lange orangerothe Säulen und Nadeln an, die aber beim Stehen und Erkalten vom äusseren Rande der Schaal aus allmählich gelb werden und nach und nach zu gelben öligen Tropfen zerfliessen; durch schwaches Erwärmen erscheinen neuerdings Krystalle, doch bleiben dieselben gelb und nicht mehr orangeroth. Ihrer Zerfliesslichkeit halber und da sie sich nicht von der anhängenden Schwefelsäure befreien lassen, musste leider die Analyse dieses schönen Körpers unterbleiben.

Einwirkung von Schwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd.

Ganz anders sind die Erscheinungen, wenn ausser Schwefelsäure zugleich Wasserstoffsuperoxyd auf Kaliumplatincyannür einwirkt; doch scheint das Resultat von Temperatur, Concentration oder Menge der einwirkenden Agentien abhängig zu sein, wie die folgenden Versuche zu beweisen scheinen.

Löst man Gmelinsalz in käuflichem Wasserstoffsuperoxyd auf und setzt unter Umrühren und Kühlen Schwefelsäure in nicht zu grosser Menge und allmählich zu, so scheiden sich, wenn die Lösung concentrirt genug war, nach einigen Stunden fein verfilzte Nadeln von dunkelbraunem Metallglanz aus, im Aeusseren ganz ähnlich dem aus Gmelinsalz und Salpetersäure entstehenden Producte. Da sich bei längerem Stehen in der sauren Flüssigkeit ausserdem noch gelblich-weiße amorphe Flocken (wahrscheinlich Platincyannür) bildeten, so wurden die Krystalle schnell abfiltrirt, erst kalt mit wenig Wasser,

dann mit Alkohol gewaschen — wobei kein Moussiren zu bemerken war — und dann an der Luft trocknen gelassen. Diese Krystalle sind nicht ganz unlöslich in Alkohol, da die alkoholischen Waschwässer für sich zur Trockne gedampft einen feuerroth-gelben Rückstand hinterliessen, der, mit Wasser übergossen, bald dunkelbraun bis braunschwarz wird. Verdampft man diesen zusammen mit der von den zuerst abgeschiedenen Krystallen abfiltrirten sauren Lösung, so krystallisiren aus einer Probe der halbwegs concentrirten Flüssigkeit unter dem Mikroskop lauter dunkle violettbraune Nadeln; bei weiterer Concentration bedecken sich die Ränder der Schaaale mit einer hochrothgelben zum Theil gelb gefärbten Krystallkruste, während die am Boden der Schaaale befindliche syrupöse schwach trübe und rosagelb gefärbte Flüssigkeit beim Erkalten und noch leichter bei Berührung mit Wasser zu einem fast violettschwarzen Krystallbrei erstarrt. Offenbar hat man es hier mit einem Gemenge eines wasserfreien mit einem wasserhaltigen Salze zu thun, denen aber ausserdem weitere Einwirkungs- und -Zersetzungsproducte von Schwefelsäure auf Gmelinsalz, wie sie vordem beschrieben waren, beigemischt sind. Löst man Alles nochmals in Wasser und dampft vorsichtig und nicht zu weit ein, so erstarrt wiederum das Meiste zu einer fast schwarzen Masse, welche aber dermaassen von einem amorphen gelben Körper und dem öligen rothgelben Einwirkungsproduct von Schwefelsäure durchsetzt ist, dass ein Trennen und Reindarstellen jener dunkelgefärbten Krystalle unmöglich war; Alkohol löste sowohl das eine wie das andere Product, und zudem geht der amorphe gelbe Niederschlag stets durch das Filter.

Ob die zuerst abgeschiedenen braungelben Krystalle, welche, wie gesagt, im Aeusseren kaum vom Product der Einwirkung der Salpetersäure auf Gmelinsalz zu unterscheiden sind und ebenfalls bei gewöhnlicher Temperatur Jod aus Jodkalium frei machen, ein Additionsproduct von Wasserstoffsuperoxyd oder von Sauerstoff an Kaliumplatincyannür vorstellen, liess sich durch die Analyse nicht entscheiden, da die Differenzen im procentischen Gehalt der Bestandtheile für beide Verbindungen zu gering sind:

Es verlangt nämlich theoretisch:

(2 KCy . PtCy ₂ + 3aq.) ₃ . HO		(2 KCy . PtCy ₂ + 3aq.) ₃ . O		Gefunden
Pt	44.63		44.94	47.60 pCt.
K	17.90		18.01	18.13 »
H ₂ O	12.36		12.44	— »
HO	1.29		0.61	— »

durch Titriren mit Natriumthiosulfat wurden gefunden: auf HO (=17) berechnet — 1.05 pCt. und auf O (= 8) berechnet — 0.49 pCt. — Die Zahlen, für welche sich keine annähernde Formel berechnen lässt,

kommen jedenfalls denen nahe, welche sich für das Einwirkungsproduct von Salpetersäure ergeben haben. — Jedenfalls lag ein Gemenge verschiedener Salze vor.

Ein anderer Versuch in grösserem Maassstabe ergab nicht ganz dasselbe Resultat. — Zu einer concentrirten Lösung von Gmelinsalz in Wasserstoffsuperoxyd wurde solange Schwefelsäure zugetropft, bis eine Probe der Mischung, deren Krystallisation unter dem Mikroskop verfolgt wurde, statt der Nadeln von Kaliumplatincyänür, nur feine dunkelbraun metallisch glänzende Krystalle ausschied. — Letztere lösten sich jedoch in kaltem Wasser mit deutlichem Moussiren auf, was unter dem Mikroskop an den entweichenden Bläschen (Sauerstoff) erkennbar war; nach vorsichtigem Eindampfen krystallisirte übrigens wieder die anscheinend unveränderte Substanz in dunkelbraunen Nadeln. Zur Beschleunigung der Krystallisation wurde die wie in dem ersten Versuche bald nach dem Zusatze der Schwefelsäure schwach trübe gewordene Mischung in eine Porzellanschale filtrirt und circa 24 Stunden stehen gelassen. Da nach so langer Zeit nur ein dunkler krystallinischer Ring an den Rändern der Schale entstanden war, wurde vorsichtig concentrirt; beim Umrühren gestand die erkaltete Flüssigkeit zu einem krystallinischen, violettbraunen Brei; als aber diese Masse auf ein Filter gebracht und mit Alkohol abzuwaschen versucht wurde, bedeckten sich die dunklen Krystalle mit einem feinen weissen Krystallmehl; bei darauffolgendem Waschen mit kaltem Wasser entstand ein lebhaftes Moussiren und der grösste Theil der braunen Masse löste sich auf. Weder aus der eingedampften Mutterlauge, noch durch Umkrystallisiren der abfiltrirten Krystalle liess sich ein einigermaßen homogenes Präparat gewinnen; die Zersetzungserscheinungen waren den im ersten Versuch beschriebenen gleich und können die so abweichenden Resultate offenbar nur den obengenannten veränderten Versuchsbedingungen zugeschrieben werden.

Ein dritter mit absolut chlorfreiem reinen Gmelinsalz und genau unter Einhaltung der im ersten Beispiel angedeuteten Bedingungen angestellter Versuch ergab wiederum eine schöne Krystallisation dunkler braungelber Nadeln, welche schnell von der Mutterlauge abgesogen, erst mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen wurden, wobei aber ein deutliches Moussiren erfolgte. — Die Mutterlauge krystallisirte nach dem Eindampfen zu einer violettbraunen Masse, aus welcher wegen theilweise eingetretener Zersetzung kein reines Product zu gewinnen möglich war.

Die braungelben Krystalle waren schwefelsäurefrei; mittelst der Reaction mit Kaliumbichromat konnte kein Wasserstoffsuperoxyd nachgewiesen werden. Die zur Wasserbestimmung angewandte Probe hatte einige Zeit im Exsiccator über Schwefelsäure gelegen; deshalb muss das für den Wassergehalt gefundene Resultat als zu niedrig angesehen

werden, weil die Krystalle beim Stehen über Schwefelsäure etwas Krystallwasser verlieren.

Wie man sieht, kommen die anderen Zahlen wiederum den für das Product der Einwirkung von Salpetersäure auf Gmelinsalz ermittelten nahe.

Gefunden wurden:

Pt	49.53	49.60 pCt.
K	17.34	17.28 »
H ₂ O	6.50	— »
O	0.34	0.40 »

Die aus Jodkalium frei gemachte und titrirte Menge Jod wurde ebenfalls auf Sauerstoff angerechnet.

Einwirkung des galvanischen Stromes auf Kalium-platincyänür.

In meiner Notiz über Alkaliplatincyänüre¹⁾ habe ich unter Anderem bemerkt, dass eine Lösung von Gmelinsalz durch den Strom eines Bunsen'schen Elementes keine Veränderung erfährt. Diese Behauptung muss insofern berichtigt werden, als thatsächlich selbst durch einen viel stärkeren Strom zwar kein Metall ausgeschieden wird, das Salz aber dennoch in Folge einer Wasserzersetzung eine Umwandlung erleidet. Es scheiden sich nämlich an dem mit der Kohle des Elementes verbundenen Platinelektrode metallisch glänzende, braune bis kupferrothe Krystalle aus; dies geschieht aber nur in recht concentrirter Lösung, in einer verdünnten Lösung, wie ich sie offenbar früher angewandt, liess sich keine Ausscheidung eines neuen Products beobachten, wohl nur aus dem Grunde, weil dasselbe in Wasser ziemlich leicht löslich ist. Als Elektroden benutzte ich zwei an dicken Platindrähten befestigte gleich grosse Platinbleche von circa 1 Zoll Breite und 2 Zoll Länge; beide hatten früher bereits zu elektrolytischen Versuchen mit Platinerslösungen gedient und hatte seitdem die eine Elektrode von dem darauf ungleich dicht abgelagerten und fest anhaftenden Metall eine raue Oberfläche beibehalten; die Oberfläche der anderen Elektrode war die eines neuen blanken Platinblechs. Das Gewicht beider Platten blieb nach jedem Versuche ganz constant.

Leider hatte ich, wie bei den ersten Versuchen über die Einwirkung von Salpetersäure oder Schwefelsäure nebst Wasserstoffsuperoxyd auch zu den folgenden Zersetzungen anfangs keine Sorge für die absolute Reinheit und namentlich für die Abwesenheit von Chlor im Gmelinsalz getragen. In Folge davon habe ich, wie in den oben

¹⁾ Diese Berichte XIX, 956.

beschriebenen Fällen, die gewonnenen Producte, trotzdem sie alle die täuschendste Aehnlichkeit mit der Chlorverbindung besaßen, für ein Sauerstoffadditionsproduct gehalten, erst später wurde dieser Irrthum aufgeklärt, und in der That stellten sich alle zuerst gewonnenen Präparate gleichfalls als mehr oder weniger reine Chlorverbindungen heraus.

Zur Elektrolyse wurden gewöhnlich zwei Elemente Bunsen, seltener deren drei angewandt, weil in letzterem Falle die Lösung sich zu stark erwärmt und durch Verspritzen viel Substanz verloren geht. Die Lösung des Kaliumplatincyanaürs war möglichst concentrirt.

Nach Schliessung des Stroms, so zwar, dass, wie in den ersten Versuchen, die Elektrode mit blanker Oberfläche mit der Kohle verbunden ist, bildet sich an derselben nach kurzer Zeit ein Haufwerk von fein verästelten braungelben Nadeln, während an dem anderen Pol Wasserstoff entweicht. Dabei ist anfangs absolut keine Sauerstoffentwicklung zu merken, da dieser vollständig absorbiert wird. Nach und nach umkleidet sich der Pol, so weit er eingetaucht ist, ganz und gar mit einer moosähnlichen Kruste aus Krystallen, welche namentlich auf der dem gegenüberstehenden Pole abgewandten Elektrodenfläche wachsen und allmählich fast das ganze Flüssigkeitsvolumen durchsetzen, so dass der Strom unterbrochen und die Elektrode gereinigt werden muss, worauf die Zersetzung von Neuem fortgesetzt wird; doch geht die Bildung neuer Krystalle um so langsamer vor sich, als die Lösung nach dem Herausnehmen der vorher ausgeschiedenen Parthieen entsprechend verdünnter geworden. Je dichter sich die Krystalle an die Elektrode ansetzen, desto dunkler braun bis violett-braun erscheint die Färbung der Kruste; durch einen schwächeren Strom und allmählich ausgeschieden, treten die Kryställchen als gelbbraune, oft kupferroth glänzende grössere Nadeln mit wechselndem Schimmer auf. Es scheint, dass ein lang andauerndes Durchleiten eines starken Stromes z. B. über Nacht eher schädlich wirkt; denn die Menge des ausgeschiedenen Products vermehrt sich nicht der Zeit entsprechend, nimmt sogar unter Umständen ab, wohl in Folge einer Reduction durch Wasserstoff am anderen Pol, zu welchem der Strom die vom Kohlenpole sich ablösenden Krystallhaufen führt. Am besten arbeitet man so, dass man nach Entfernung der bereits abgeschiedenen Masse die Mutterlauge wieder concentrirt und neuerdings elektrolysirt. Mit fortschreitender Elektrolyse wird die Reaction der Lösung immer stärker alkalisch.

Das nach dem Verdampfen der elektrolysirten Mutterlauge krystallisirende Gmelinsalz besitzt nie den bläulich opalisirenden Schimmer des frisch mit Hülfe eines Ueberschusses von Cyankalium dargestellten reinen Salzes, sondern besteht aus gelblich-grünen, klaren Nadeln und Säulen ohne Fluorescenz. Nach wiederholtem Elektroly-

siren ein und derselben Lösung und jedesmaligem Entfernen des an der Elektrode haftenden Salzes wird die Flüssigkeit gelber und scheiden sich aus derselben nach und nach gelblich amorphe Flocken anderer Zersetzungsproducte aus, welche nicht weiter untersucht wurden. Eine Entstehung von cyansaurem Kalium durch Einwirkung des nasirenden Sauerstoffs als Nebenproduct der Elektrolyse war nicht nachzuweisen; ein Theil der häufig elektrolysirten Mutterlauge wurde mit schwefelsaurem Ammon zur Trockne gedampft, der Rückstand mit Alkohol ausgezogen; doch liess sich Harnstoff, welcher sich hierbei hätte bilden müssen, nicht erkennen.

Die durch den Strom am Platinblech ausgeschiedenen Krystalle lässt man gehörig abtropfen und wäscht sie schnell zur Entfernung der Mutterlauge mit kaltem Wasser, darauf mit Alkohol; dabei konnte in den ersten Versuchen kein Schäumen oder keine Gasentwicklung constatirt werden. Wenn die Krystalle sehr klein und fein verfilzt sind, so löst sich bei dieser Operation eine grosse Menge auf; grösser ausgebildete Krystalle vertragen das Waschen viel eher. Man löst die gewaschenen Krystalle in wenig Wasser, filtrirt¹⁾ und dampft vorsichtig ein; es bleibt ein dunkel violettbrauner Rückstand, wahrscheinlich das wasserfreie Salz, denn beim Benetzen mit Wasser nimmt er wieder den ursprünglichen kupferrothen oder braunen Glanz an. Die in den ersten Elektrolysen gewonnenen Proben zeigten beim Umkrystallisiren, namentlich wenn zu weites Eindampfen vermieden wurde, keine Zersetzung; eine solche trat aber in starkem Maasse bei der aus der schon stark gelb gefärbten und wiederholt elektrolysirten Mutterlauge erhaltenen Parthie ein.

Obgleich das zu den ersten elektrolytischen Versuchen angewandte Gmelinsalz, wiewohl schön krystallisirt, keineswegs auf absolutes Freisein von Chlor geprüft war, auch mitunter Mutterlaugen von der Darstellung des Salzes, welche sicherlich noch Chlorkalium enthielten, elektrolysirt wurden, so habe ich anfangs die Möglichkeit der Entstehung der Chlorverbindung ganz übersehen und war der Meinung,

¹⁾ Dabei bleibt auf dem Filter eine Spur genau wie Eisenoxydhydrat aussehenden amorphen Niederschlages; derselbe Körper umkleidet in fest anhaftender Schicht die Elektrode nach wiederholtem Gebrauch; trocknet man letztere und erwärmt sie gelinde in der Flamme, so erscheinen auf der ursprünglich gelbröthlichen Schicht sämtliche Regenbogenfarben. Sowohl der geringe Rückstand auf dem Filter, wie der Beschlag auf der Elektrode löst sich langsam in kalter, schneller in heisser Salzsäure zu einer röthlichgelben Lösung auf, welche nach dem Eindampfen zur Trockne dunkelbraun-othie amorphe Ringe hinterlässt; die Menge war immer so gering, dass ich nur wenige Reactionen damit anstellen konnte, welche aber über die eigentliche Natur dieses Körpers keinen Aufschluss gaben. Eisen oder eines der bekannten Platinmetalle ist es nicht.

es hier wirklich mit einem der Letzteren correspondirenden Sauerstoffadditionsproduct zu thun zu haben, worauf auch die vollständige Absorption des Sauerstoffs an der Elektrode, welche sich mit den braunen Krystallen umkleidete, hinzudeuten schien.

Die procentische Zusammensetzung einer Verbindung von der Formel: $(2\text{KCy} \cdot \text{PtCy}_2 + 3\text{H}_2\text{O})_3 \cdot \text{O}$ ($\text{O} = 8$) kommt aber wieder der Zusammensetzung des Chlorproductes so nahe, dass auch hier eine Analyse nichts entscheidet. Es war mithin nicht zu verwundern, dass die Titration auf Sauerstoff berechnet eine genügende Uebereinstimmung mit dem theoretisch sich berechnenden Sauerstoffgehalt ergab, da, wie es sich später herausstellte, wirklich in den meisten Fällen entweder die reine Chlorverbindung oder vielleicht Gemenge dieser mit einer anderen Verbindung vorlagen.

Die Formel verlangte		Gefunden	
$(2\text{KCy} \cdot \text{PtCy}_2 + 3\text{aq})_3 \cdot \text{O}$	$(2\text{KCy} \cdot \text{PtCy}_2 + 3\text{aq})_3 \cdot \text{Cl}$	I.	II.
Pt 44.94	44.03	43.99	45.02 pCt.
K 18.01	17.70	17.64	17.41 »
O 0.61	Cl 2.67	O 0.61 und 0.57	Cl 1.63 »

Die zu den verschiedenen Bestimmungen, Verbrennungen behufs Chlorbestimmung und Titrationen benutzten Präparate stammten, wie gesagt, aus verschiedenen Präparaten von Gmelinsalz und aus verschiedenen Phasen der Elektrolyse; die in Analyse 2) durch Verbrennung in Sauerstoff und Platinschwamm, Auslaugen mit Wasser u. s. w. in Form von Chlorsilber gefundene Menge von 1.63 pCt. Chlor, anstatt 2.67, beweist, dass jenes Präparat sicherlich ein Gemenge war, worauf auch der höhere Platingehalt deutet, da, wie ich gleich zeigen werde, aus vollkommen reinem und chlorfreiem Gmelinsalz durch die Einwirkung des Stromes ein Salz entsteht, das noch mehr Platin enthält und sowohl seiner Zusammensetzung als auch seinen Eigenschaften nach mit den Producten der Einwirkung von Salpetersäure oder Schwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd identisch zu sein scheint.

Die nun folgenden elektrolytischen Versuche, welche mit chlorfreiem reinem Gmelinsalz, im Uebrigen aber in der vorhin angegebenen Weise ausgeführt wurden, haben unter Anderem auf eine sehr auffällige Art bewiesen, welchen Einfluss bei einem solchen den gewöhnlichen elektrolytischen Processen ganz analogen Vorgänge die Natur der Oberfläche der Elektrode ausübt, und in wie erstaunlicher Weise die Schnelligkeit der Bildung des neuen Körpers davon abhängig ist.

Eine concentrirte kalte Lösung des reinen chlorfreien Salzes schien sich anfangs ganz anders gegen den Strom zu verhalten; wie früher, war auch in diesem Versuche die blanke Platinelektrode die-

jenige, an welcher sich die braunen Krystalle ansetzen mussten; doch traten solche in so geringer Menge auf, wie in keinem der vorigen Versuche; selbst nach Verstärkung des Stromes durch ein drittes Element vergrösserte sich die Menge kaum merklich; die Krystalle umgaben dieses Mal die Elektrode in Form feiner grasähnlicher Büschel nur lose an der Oberfläche der Flüssigkeit, während der eingetauchte Theil der Platte sehr lange frei blieb. Nach längerer Stromwirkung verschwanden sogar die anfangs gebildeten Büschel, und nach längerer Zeit erschien die Platte von wenigen glänzend braunen Nadeln bedeckt, welche nicht wie in den vorhergehenden Zersetzungen in dichten warzenähnlichen Schichten oder in lockeren Haufwerken, sondern flach und fest angelegt anhafteten. — Als aber zufällig bei Erneuerung des Versuches die Richtung des Stromes geändert wurde, so zwar, dass jetzt die Elektrode mit der rauhen Oberfläche mit der Kohle der galvanischen Batterie (2 Elemente) verbunden war, erfolgte eine überraschende Wirkung; denn kaum war der Stromschluss hergestellt, als sich auch die Elektrode fast momentan mit einem grossen Klumpen moosähnlich ineinander verwirrter brauner Nadeln umkleidete, welche in ein paar Secunden beinahe das ganze Flüssigkeitsvolumen durchsetzten und beim Herausnehmen der Elektrode als zusammenhängende Masse abfielen. — Ich hatte nur einen bestimmten Theil der Lösung zu diesem Versuch genommen und konnte daher sogleich die unerwartete auffallende Erscheinung in Folge des Wechsels der Elektroden durch Wiederholung controliren. Temperatur und Concentration der Lösung, sowie alle übrigen Bedingungen blieben ja dieselben, wie bei der ersten Hälfte der Lösung. In der That erhielt ich genau dieselben Resultate. Denn war zuerst das blanke Platinblech mit der Kohle der Batterie verbunden, so schieden sich an ihr nur langsam und Spuren von Kryställchen aus, deren Menge auch mit der Zeit sich nur unbedeutend vergrösserte; sowie aber die Stromrichtung gewechselt, also die Platinelektrode mit der rauhen Oberfläche zum Sauerstoffpol wurde, erstarrte um dieselbe fast augenblicklich ein das ganze Flüssigkeitsvolum erfüllender Klumpen von braunen feinen Kryställchen. — Nimmt man die Elektrode aus der Flüssigkeit und lässt abtropfen, so löst sich die Krystallmasse leicht ab und beim Wiedereintauchen der Elektrode wachsen neue Krystalle von derselben aus in die Lösung hinein, theils in Form von Büscheln oder Warzen, theils in fester anliegenden weichen Krusten; je nach der Concentration der Lösung und der Schnelligkeit der Krystallbildung erscheinen die Massen verschieden dicht gelagert und demnach auch je nach der Grösse der einzelnen Nadeln verschiedenartig gefärbt; die ersten aus der frischen Lösung ausgeschiedenen Parthien bilden grosse Büschel und Klumpen von lose aneinanderhängenden, durchsichtigen braungelben Nadeln, während die nach

ihrer Entfernung aus der Mutterlauge wachsenden Krystalle meist zu dichten Krusten vereinigt sind, deren Oberfläche oft braun- bis violett-schwarz gefärbt ist.

Die gesammelten Portionen des Products lässt man abtropfen und drückt, so gut es geht, die ihnen anhängende Mutterlauge durch Pressen mit dem Glasstabe aus; da die Krystallmassen äusserst voluminös sind, lassen sie sich schwer von ihr trennen; durch Waschen mit viel kaltem Wasser löst sich sehr viel auf und Alkohol scheint die Mutterlauge zu fällen, indem sich beim Uebergiessen mit demselben die Krystalle mit einer Art weisser Emulsion oder einem amorphen Niederschlag bedecken. Am besten saugt man die Mutterlauge schnell ab, wäscht mit wenig kaltem Wasser nach und lässt an der Luft trocknen. Ein Versuch, die Verbindung umzukrystallisiren, misslang vollständig, denn obgleich die beinahe farblose oder höchstens schwach gelblich gefärbte Lösung der Krystalle gar nicht eingedampft wurde, sondern zum Verdunsten des Wassers in einem offenen, lose mit Papier bedeckten Becherglas an der Luft gestanden hatte, trat vollkommene Zersetzung ein; die Flüssigkeit trübt sich allmählich und gesteht bald zu einer Art gelber Gallerte, aus welcher sich ein gelber amorpher Niederschlag in Flocken ausscheidet, welcher, wie ähnliche Zersetzungsproducte in früheren Fällen, durch Filtration nicht zu trennen ist, da er zum Theil trübe durch das Filter geht und sich im Waschwasser grösstentheils zu einer weissgelblichen Emulsion auflöst.

Die Mutterlauge von den braunen Krystallen war nach wiederholter Elektrolyse gelb geworden; sie wurde zusammen mit dem zersetzten Product zur Trockne gedampft und der mit dem gelben Niederschlage vermischte dunkelbraune krystallinische Rückstand mit reiner Cyankaliumlösung gekocht; die Anfangs stark gefärbte Mischung giebt dabei einen furchtbaren penetranten Geruch aus, wird allmählich farblos und beim Erkalten krystallisirt wieder reines Gmelinsalz in den charakteristischen bläulich fluorescirenden platten Nadeln, welche wiederholt aus Wasser umkrystallisirt wurden¹⁾.

¹⁾ Trotzdem alle zu dieser Arbeit angewandten Präparate aus ganz reinem Platin dargestellt waren, habe ich bei diesem Umkrystallisiren wiederum eine Beobachtung gemacht, welche darauf zu deuten scheint, dass das Gmelinsalz unter noch nicht festgestellten Bedingungen in verschiedenen Formen auftreten kann. — Nach öfterem Umkrystallisiren wurde eine in meergrünlich gefärbten klaren Säulen krystallisirte Portion mit nicht zuviel kaltem Wasser übergossen; beim Umrühren lösten sich leicht, wie immer, die grünbläulich-schimmernden Säulchen, während eine gewisse Menge farbloser weisser Nadeln, denen jede Spur von farbigem Flächenschimmer oder Fluorescenz fehlte, trotz häufigen Umrührens und tagelangen Stehens absolut unlöslich nachblieb. Die Krystalle wurden abfiltrirt und mit kaltem Alkohol gut ausgewaschen, worin sie ganz unlöslich und unveränderlich sind. — Sie waren chlorfrei, blieben an der

Eine zweite ebenso reine und chlorfreie Partie von Gmelinsalz wurde in angegebener Weise elektrolysiert und die in 3—4 schnell hintereinander folgenden Operationen ausgeschiedenen Mengen feiner haar- oder moosähnlich in einander verfilzter Krystalle von der Mutterlauge durch Absaugen getrennt, erst mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet. Ich habe mich dabei überzeugt, dass man die Krystalle ganz ungefährdet mit Alkohol waschen kann, nur muss vorher die daranhängende Mutterlauge möglichst entfernt werden, welche sonst durch Alkohol gefällt wird und die Krystalle dann von einem weissen, feinen Pulver bedeckt erscheinen lässt, als ob sie oberflächlich eine Zersetzung erfahren hätten. Diese zuerst ausgeschiedene Menge Substanz sei mit a) bezeichnet.

Die Mutterlauge wurde nach gehöriger Concentration ohne Unterbrechung während 24 Stunden elektrolysiert, um durch nachherigen Vergleich und durch die Analyse zu entscheiden, ob die zu verschiedenen Zeiten erhaltenen Producte gleiche oder ungleiche Zusammensetzung haben. — Die Anfangs moosähnliche Krystallmasse an der Elektrode wandelte sich nach und nach in eine dichte grobkrySTALLINISCHE Kruste von braunen, glänzenden, zum Theil recht langen und derben Nadeln um; die Flüssigkeit blieb klar und nur schwach gelb-

Luft getrocknet unverändert klar und durchsichtig, schmolzen bei höherer Temperatur wie das Gmelinsalz und zersetzten sich wie dieses beim Glühen sehr langsam. — Eine abgewogene, lufttrockene Menge von 0.2081 g. — alles, was ich von dieser Substanz besass, verloren im Thermostaten bei 130° nur 0.0010 g an Gewicht, was 0.48 pCt. Wasser entspricht, offenbar nur ein Rückstand an Feuchtigkeit oder Alkohol, da auch jetzt noch die Krystalle vollständig unverändert aussahen. Mithin war es ein wasserfreies Salz; sonderbarerweise ergab aber die Platin- und Kaliumbestimmung Zahlen, welche mit den für das wasserhaltige gewöhnliche Gmelinsalz sich berechnenden übereinstimmten; denn 0.2071 g bei 130° C. getrockneten Salzes gaben 0.0947 g Platin und 0.0845 g Kaliumsulfat:

	Gefunden	Berechnet	
		für $2\text{KCy} \cdot \text{PtCy}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	für $2\text{KCy} \cdot \text{PtCy}_2$
Pt	45.22	45.22	51.69 pCt.
Ka	18.31	18.13	20.73 »
H ₂ O	—	12.52	— »

Ähnliche Auscheidungen eines ganz weissen Salzes aus Lösungen von Kaliumplatincyannür hatte ich auch früher beobachtet (vergl. auch diese Berichte XIX, 950); da aber in den meisten Fällen beim Umkrystallisiren das Salz gleich nach dem Uebergiessen mit Wasser erwärmt wurde, so lösten sich die schwerer löslichen Krystalle mit auf und entzogen sich der Beobachtung. Ich habe leider nicht mehr Gelegenheit gehabt, die Bedingungen festzustellen, unter denen sich jenes Salz bildet.

lich gefärbt. — Diese mit b) bezeichnete Menge wurde ebenso mit Wasser und Alkohol gewaschen, wie oben für a) angegeben, und an der Luft getrocknet.

Man darf die Krystalle vor dem Abwägen nicht zu lange über Schwefelsäure im Exsiccator stehen lassen, da sie einen Theil ihres Krystallwassers verlieren; man merkt das an dem schnellen Zunehmen des Gewichts der Substanz während des Wägens; ein solches Präparat stellt man dann einfach kurze Zeit unter eine Glocke über Wasser; sehr bald nimmt das ausserordentlich hygroskopische wasserfreie oder theilweise entwässerte Salz Wasser bis zum constanten Gewicht auf, so dass man die Krystallwasserbestimmung ebenso gut auf einem, dem gewöhnlichen Wege umgekehrten bewerkstelligen kann, indem man das Salz erst bei 130° vollkommen entwässert und die gewogene Menge dann über Wasser stellt; in kurzer Zeit werden die durch Wasserverlust dunkelgrünbraun oder violettbraun (bei grossen Krystallen) gefärbten Krystalle diejenige Menge Wasser wieder aufnehmen, welche man auch findet, wenn man auf gewöhnliche Weise arbeitet, nämlich eine gewogene Menge des lufttrockenen Salzes nach dem Austrocknen bei $130-140^{\circ}$ wieder wägt. — Aus den angeführten Zahlen ergibt sich kein Unterschied in der Zusammensetzung von a) und b), folglich ist der Unterschied im äusseren Habitus beider Präparate nur eine Folge der verschiedenen Grösse der Krystalle. — Die Resultate der Titirung wurden vorläufig auf Sauerstoff berechnet in der Voraussetzung, dass hier ein, der Chlor- oder Bromverbindung correspondirendes Sauerstoffadditionsproduct vorliegt. — Wie man sieht, weichen aber die gefundenen Zahlen sehr bedeutend ab von denen, welche eine Verbindung von der Formel: $(2\text{KCy} \cdot \text{PtCy}_2 + 3\text{H}_2\text{O})_3 \cdot \text{O}$ ($\text{O} = 8$) verlangt.

	Berechnet für $(2\text{KCy} \cdot \text{PtCy}_2 + 3\text{aq})_3\text{O}$	Gefunden für die Producte der Einwirkung von			
		a)	b)	HNO_3	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$
Pt	44.94	49.57	49.29	49.26	49.60 pCt.
K	18.01	17.18	17.65	17.08	17.28 »
H_2O	12.44	6.86	7.08	7.29	6.50 »
O	0.61	0.47	0.48	0.48	0.40 »

Nimmt man die Wasserbestimmung in dem Product der Einwirkung von Wasserstoffhyperoxyd mit Schwefelsäure aus, welche nachweislich zu niedrig ausgefallen war, so lassen die ziemlich gut übereinstimmenden Resultate kaum einen Zweifel darüber, dass in allen Fällen ein und dieselbe Substanz vorgelegen hat, dass also die durch Einwirkung genannter Agentien auf Gmelinsalz entstehenden Verbindungen untereinander identisch sind. — Ich hoffe in kurzer Zeit auf Grund von neuen Versuchen und verschiedener Reactionen die endgültigen Beweise dafür zu erbringen.

Schliesslich habe ich der vollständigeren Controle wegen eine dritte Partie reinen chlorfreien Gmelinsalzes elektrolysiert und mich davon überzeugt, dass immer genau derselbe Körper entsteht, und dass ferner der stattfindende Process ein gänzlich verschiedener von demjenigen ist, nach welchem sich das Chlor- oder Bromadditionsproduct bildet.

Zu diesem Versuche wurde nur ein einziges Bunsen'sches Element benutzt und die Lösung während 24 Stunden ununterbrochen der Stromwirkung unterworfen. — Es gelingt auf diese Weise ein noch viel schöneres Präparat in langen und derben Säulen oder Nadeln zu erhalten, welche sich ohne grossen Verlust leicht durch Waschen mit Wasser und darauf mit Alkohol von der Natronlauge trennen lassen. — Die Analyse gab wiederum die nämlichen Resultate wie oben angegeben:

	Gefunden
Pt	49.21 pCt.
Ka	17.00 »
H ₂ O	7.11 »
O	0.48 »

wenn man, wie in den früheren Analysen, das titrirte Jod aus Jodkalium als Sauerstoff in Anschlag bringt. — Da Letzterer sich bei dem grossen Moleculargewicht des Salzes als solcher nicht nachweisen oder daraus isoliren lassen wird, und da andererseits die Reaction der Lösung des Gmelin'schen Salzes mit fortschreitender Elektrolyse stärker alkalisch wird, so liegt der Gedanke nahe, dass in Folge eines Oxydationsprocesses durch den nascirenden Sauerstoff aus einem Molekül Kaliumplatincyanür ein Atom Kalium herausgenommen und oxydirt wird, während das hierbei freiwerdende Cyan mit dem Platincyanür: Platincyanid = PtCy_3 bildet und die so entstandene Gruppe $\text{KCy} \cdot \text{PtCy}_3$ mit weiteren 3 Molekülen Gmelinsalz in Verbindung bleibt; es bildet sich demnach ein dem rothen Blutlaugensalz correspondirendes Platinsalz, nicht aber von der Formel des alten sogenannten Knop'schen Salzes $2\text{KCy} \cdot \text{PtCy}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$, sondern von der Formel: $\text{Pt}_4\text{K}_7\text{Cy}_{16} + 6\text{H}_2\text{O}$ oder:

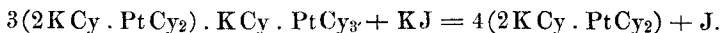


Diese Verbindung verlangt theoretisch Gefunden im Mittel

Pt	49.43	49.38 pCt.
Ka	17.34	17.23 »
Cy	26.36	— »
6H ₂ O	6.84	6.96 »

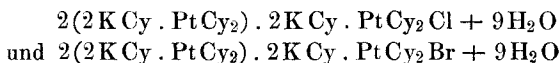
Mit dieser Annahme stehen in Einklang die Bildungsweise, sowie die Eigenschaften der neuen Verbindung; beim Versetzen der Lösung derselben mit Jodkalium wird Jod gerade so frei, wie durch rothes

Blutlaugensalz oder Eisenoxydsalze; indem das Platincyanid (PtCy_3) zu Platincyanür (PtCy_2) reducirt und das abgespaltene Cyan mit dem Kalium des Jodkaliums Cyankalium bildend die Regeneration eines Moleküls Kaliumplatincyanür bedingt, wird ein Atom Jod in Freiheit gesetzt:



Die neue Verbindung liesse sich demnach als ein Kaliumplatincyanürcyanid charakterisiren.

Die früher als Chlor- oder Bromadditionsproducte beschriebenen Verbindungen würden analogerweise als nach demselben Typus zusammengesetzt zu betrachten und Kaliumplatincyanürchlorocyanid resp. Kaliumplatincyanürbromocyanid zu benennen, ihre Constitution aber symbolisch durch folgende Formeln zu interpretiren sein:



d. h. sie enthalten statt der Gruppe »Platincyanid« PtCy_3 in dem durch Oxydation aus dem Gmelinsalz entstehenden Kaliumplatincyanürcyanid die substituirte Gruppe — $\text{PtCy}_2 \text{Cl}$ resp. $\text{PtCy}_2 \text{Br}$. — Die Formeln erklären somit ungezwungen die leichte Abspaltung von Chlor oder Brom bei der Einwirkung von Jodkalium, sowie den Uebergang in das gewöhnliche Gmelin'sche Salz.

St. Petersburg, im März 1888.

Chem. Laborator. der Kaiserl. Nicolai-Ingenieurakademie.

255. F. Quincke: Ueber die Reactionsproducte des Acenaphtens mit der Salpetersäure und einige Derivate derselben.

[Aus dem 1. Berl. Univ.-Lab. No. DCCXII.]

(Eingegangen am 11. April.)

Seit den Arbeiten Berthelot's, Behr's und van Dorp's, sowie Blumenthal's ist das Acenaphten erst im letzten Jahre wieder Gegenstand chemischer Untersuchungen geworden: Bamberger und Philip¹⁾ haben durch ihre Synthese der Naphtalsäure aus Periamidonaphtoësäure die Constitution des Acenaphtens als die eines Peri-

¹⁾ Bamberger und Philip, diese Berichte XX, 273.