

amorphen Phosphor enthält, durch ein Leinwandfilter ab, und erhält dann ein so reines Produkt, dass es unnöthig ist, dasselbe noch mit Kalk lange zu kochen. Die ganze Reinigung kann in einer halben Stunde vollendet sein und gewährt den Vortheil, da sie in verschlossenen Gefässen vorgenommen wird, dass man durch Verdampfung des Schwefelkohlenstoffs keine Entzündung des darin gelösten gewöhnlichen Phosphors zu befürchten hat.

Neuen Beobachtungen zufolge ist die Einathmung der Schwefelkohlenstoffdämpfe nachtheilig für die Gesundheit. Die mit Verarbeitung des Kautschuk beschäftigten Arbeiter werden stark davon ergriffen. Wie ich glaube, ist es ein weiterer Vortheil meines Reinigungsverfahrens, dass man trotz der Anwendung des Schwefelkohlenstoffs, des besten Lösungsmittels für den gewöhnlichen Phosphor, kaum von dessen Dämpfen belästigt wird.

XLI.

Über einige neue, der Formel $R_2Pt_2Cy_3, nHO$ entsprechende Platincyyanverbindungen, ferner über rothes $HPtCy_2, 5HO$ und gelbes $MgPtCy_2, 6HO$.

Von

P. Weselsky,

Adjuncten bei der Lehrkanzel der Chemie am k. k. polyt. Institute.

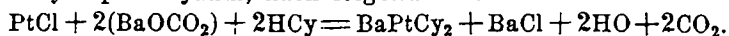
(Im Auszuge a. d. Sitzungsber. d. k. k. Acad. d. W. Bd. 20.)

Der Verf. wurde von Herrn Prof. Schrötter aufgefordert, das Verhalten der Salpetersäure gegen die Platincy-an-Verbindungen von der Formel $RPtCy_2$ zu studiren.

Da die Baryum-Verbindung, $BaPtCy_2$, unter den bis jetzt bekannten Platindoppelcyanüren wegen ihrer geringen Löslichkeit in kaltem Wasser, nämlich 1 Theil in 33 Thei-

len Wasser von 16° C., und ihrer Leichtlöslichkeit in kochendem am leichtesten rein erhalten werden kann, so hat der Verf. gesucht, eine bessere Methode zur Darstellung derselben zu finden und diese Verbindung dann zur Darstellung aller übrigen Platindoppelcyanüre zu benutzen.

Leitet man in ein inniges Gemenge von Platinchlorür und kohlensauren Baryt mit Wasser nahe bei der Siedhitze Hydrocyan, so erhält man unmittelbar Baryumchlorid und Baryumplatincyanür, nach folgendem Schema:



Es kommen also auf 2 Theile Platinchlorür 3 Theile kohlensaurer Baryt; man reibt beide Körper mit Wasser zu einem innigen Gemenge zusammen, und setzt etwa 10 Theile Wasser zu. Mit dem Einleiten des Hydrocyans wird so lange fortgefahren als Kohlensäure entweicht. Ein Ueberschuss von kohlensauren Baryt erleichtert die Operation bedeutend. Gut ist es auch, wenn man einen Ueberschuss von Hydrocyan hineinleitet, weil dadurch die Krystallisation befördert wird; während im entgegengesetzten Falle sich eine aus feinen Nadeln verfilzte Masse bildet.

Nachdem die Umwandlung des Platinchlorürs beendet ist, wird die Flüssigkeit durch ein Filter, das sich in einem Wasserbadtrichter befindet, filtrirt, beim Erkalten krystallisirt das Baryumplatincyanür heraus. Die Mutterlauge liefert, weiter eingedampft, noch Krystalle davon, endlich krystallisirt fast nur noch Baryumchlorid.

Die erhaltene Verbindung ist gewöhnlich nach viermaligem Umkrystallisiren vollkommen rein. Aus der Mutterlauge kann man das darin noch enthaltene Platin am besten abscheiden, wenn man sie eindampft und die Masse anhaltend glüht, wo das Platin beim Auslaugen metallisch zurückbleibt.

Giebt eine Basis mit Schwefelsäure ein lösliches Salz, so kann mittelst Baryumplatincyanür sogleich das entsprechende Cyanür dieser Basis erhalten werden; man hat dann nur so viel von der Lösung des schwefelsauren Salzes zur Lösung der Baryum-Verbindung zuzusetzen, als nothwendig ist, um allen Baryt daraus zu fällen. Da ferner die Baryum-Verbindung wie bekannt durch Fällen mit

Schwefelsäure Wasserstoffplatincyanür giebt, so ist dies das Mittel, durch Zusatz der kohlensauren Salze aller anderen Basen ihre entsprechenden Platindoppelcyanüre zu erhalten, was auch erreicht wird, wenn man das kohlensaure Salz, insofern dies löslich ist, unmittelbar zur Baryum-Verbindung fügt, wobei kohlensaurer Baryt herausfällt.

Man kann zwar auch alle übrigen Platindoppelcyanüre direkt wie die Baryumverbindung nach der von mir angegebenen Methode erhalten, dies ist aber nicht vorteilhaft, weil die Trennung derselben von den zugleich gebildeten Chloriden, der leichten Löslichkeit dieser Verbindungen wegen, viel zu schwierig, ja selbst unmöglich ist.

Um die Einwirkung der Salpetersäure auf die Platindoppelcyanüre zu erforschen, wurde zuerst die einfache Verbindung den Dämpfen derselben ausgesetzt, was unter einem Exsiccator geschah, in dessen Schale sich statt Schwefelsäure Salpetersäure befand.

Nach einigen Stunden war eine Veränderung der Verbindung bereits erfolgt. Ich habe mich in dieser Weise überzeugt, dass das Kalium-, das Lithium-, das Ammonium- und das Magniumplatincyanür sich in andere Verbindungen umwandeln lassen, und daher vorläufig nur diese untersucht.

Die angeführte Methode ist jedoch zur Darstellung grösserer Mengen der neuen Verbindungen nicht tauglich, da man den richtigen Moment der völligen Umwandlung nicht treffen kann.

Ich versuchte daher die Salpetersäure direkt anzuwenden; dabei stellte sich heraus, dass eine Säure von 1,3 Dichte und die gewöhnliche Temperatur am günstigsten zur Darstellung der neuen Verbindungen sind. Eine zu starke Salpetersäure zerlegt die Verbindung in Platincyanür und das entsprechende salpetersaure Salz, und bei höherer Temperatur wirkt auch eine verdünntere Säure in gleicher Weise.

Es wird die einfache krystallisirte Verbindung zerrieben, und mit der äquivalenten Menge Salpetersäure von der bekannten Concentration übergossen, gut mit einem

Pistill durchgearbeitet, 5 bis 6 Minuten der Einwirkung überlassen, dann zwischen Fliesspapier sehr gut gepresst und in möglichst wenig Wasser gelöst. Man muss hierbei nicht das Wasser erhitzen, weil sonst leicht die Salpetersäure, welche noch der Masse anhängt, weiter einwirken könnte. Wenn es nöthig ist, wird die Lösung filtrirt, und drei- bis viermal umkrystallisirt. Es ist nicht nöthig, die Menge der Säure genau dem Aequivalente gemäss zu nehmen, 1 Theil Salpetersäure von der angegebenen Dichte auf 8 Theile der krystallisirten Verbindung, entspricht in allen Fällen.

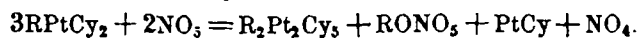
Dieselben Verbindungen werden auch erhalten, wenn man zu einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung des umzuwandelnden Cyanürs, Salpetersäure in demselben Mengenverhältnisse, wie oben angegeben wurde, zusetzt und die Flüssigkeit der freiwilligen Krystallisation überlässt, dann die erhaltenen Krystalle einige Male mit der früher angewandten Vorsicht umkrystallisirt, um sie von dem anhängenden salpetersauren Salze welches bei der Bildung entsteht, zu trennen.

Die auf eine der genannten Arten erhaltenen Verbindungen geben sämmtlich mit Wasser farblose Lösungen, mit Ausnahme der Lithium-Verbindung, deren Lösung gelblich ist.

Auch in Alkohol sind sie löslich. Sie entsprechen, wie die unten angeführten Analysen zeigen werden, sämmtlich der Formel

$R_2Pt_2Cy_3.nHO$, sind also nach dem Typus 4:5 zusammengesetzt.

Ihre Bildung geht vor sich, indem 3 Aequivalente des Doppelcyanürs durch die Einwirkung der Salpetersäure in 1 Aequivalent Doppelcyanid, dann in 1 Aequivalent des salpetersauren Salzes des neben dem Platin stehenden Radicals und in Platincyanür zerfallen.



Die Richtigkeit dieses Schemas wird durch die Erfahrung bestätigt, indem immer Platincyanür ausgeschieden wird und sich neben dem salpetersauren Salze auch die

Zersetzungsproducte der Untersalpetersäure nachweisen lassen.

Durch Zusatz einer nicht zu grossen Menge des entsprechenden kohlensauren Salzes kehren die Doppelplatin-cyanide in ihren früheren Typus zurück, d. h. es werden aus den Cyaniden wieder die ursprünglichen Cyanüre.

Bei der Analyse dieser Verbindungen bin ich der Methode von Knop*) gefolgt, welche darin besteht, dass man die Substanz mit Chlorammonium versetzt, befeuchtet, und die Temperatur nach und nach bis zur schwachen Rothglühhitze steigert, wo das Cyan als Cyanammonium fortgeht, das Chlor zum Kalium, Lithium und Magnium tritt, und das Platin als eine schwammige Masse zurückbleibt, welche so locker ist, dass man sie mit Leichtigkeit aus dem Tiegel entfernen kann. Auch bei der Anwendung von Schwefelsäure liess sich das Platin sehr leicht bestimmen, indem die Löslichkeit des entsprechenden schwefelsauren Salzes es möglich machte, das Platin im lockeren Zustande zu erhalten.

Kalium-Verbindung $K_2Pt_2Cy_3, 6Aq.$

Diese wurde sowohl durch Behandlung der trockenen Verbindung $KPtCy_2$ als durch Versetzen der Lösung derselben mit Salpetersäure dargestellt.

Sie krystallisirt in feinen, nicht bestimmbaren Nadeln mit kupferartigem Metallglanz, welche im durchgelassenen Lichte grün erscheinen.

Bei $100^\circ C.$ behalten sie ihren Metallglanz, werden jedoch dunkler, bei $180^\circ C.$ werden sie, ohne ihren Metallglanz zu verlieren, dunkelgrün, bei $200^\circ C.$ endlich erscheinen sie gelb.

In kaltem Wasser ist die Verbindung schwer löslich, hingegen in heissem Wasser sehr leicht, in verdünntem Alkohol sehr schwer, in starkem Alkohol und Aether gar nicht; concentrirte Schwefelsäure zersetzt die Verbindung unter Bildung von schwefelsauren Kali und Platincyanür, Salpetersäure wirkt ebenso.

*) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 43, S. 111.

Die Analyse ergab, dass diese Verbindung dieselbe ist, welche Knop durch Einwirkung von Chlorgas auf die Gmelin'sche Kalium-Verbindung erhielt*) das sich aber durch 1 Aequivalent Wasser von derselben unterscheidet.

Nach Knop ist nämlich:

	Berechnet.	Gefunden.	
		I.	II.
K ₂	17,33	17,704	17,40
Pt ₂	43,63	43,400	43,50
Cy ₁₀	29,10	31,000	30,90
5HO	9,94	10,800	9,93
	100,00		

Die obige Untersuchung ergab aber folgende Daten:

	Berechnet.		Gefunden.			
			I.	II.	III.	IV.
K ₂	79,4	17,23	17,339	17,573	—	—
Pt ₂	197,4	42,838	43,293	42,968	—	—
Cy ₅	130	28,214	—	—	—	—
6HO	54	11,718	—	—	12,823	13,54
	460,8	100,000				

Ammonium-Verbindung Am₂Pt₂Cy₅.

Diese Verbindung ist dem Aeusseren nach der Kalium-Verbindung ähnlich, jedoch fällt der Metallglanz mehr ins Goldgelbe; im durchgelassenen Lichte ist sie ebenfalls grün und krystallisiert in Nadeln, die oft 6 Linien lang, aber ihrer Dünne wegen nicht bestimmbar sind; bei 100° C. behält die Verbindung ihre Farbe, bei 150° C. wird sie stahlgrün und fängt an sich zu zerlegen, so dass sie dann nicht mehr im Wasser vollständig löslich ist, bei 180 bis 190° C. wird sie citrongelb, während die Zerlegung rascher fortschreitet. Uebergiesst man sie nun mit Wasser und erwärmt die Flüssigkeit, so löst sich das ausgeschiedene Platincyanür in der noch unzerlegten Verbindung und giebt eine prächtig grünlich-gelbe Flüssigkeit, die im auffallenden Lichte schön gelb erscheint; über 200° C. erhitzt, wird sie in Platincyanür umgewandelt, und noch höher bleibt das Platin als eine schwammige Masse zurück. Die Ammonium-Verbindung ist im Wasser viel leichter löslich als

*) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 43, S. 111.

die Kalium-Verbindung, in verdünntem Alkohol löst sie sich beim Erhitzen leicht, in starkem Alkohol gar nicht.

Durch Ammoniak und kohlensaures Ammoniak wird sie in die einfache Verbindung, mit Schwefelsäure oder Salpetersäure in Platincyanür und das entsprechende Ammoniumsalz umgewandelt.

Die Analyse gab:

	Berechnet.		Gefunden.		
			I.	II.	III.
Am ₂	36	9,907	—	—	—
Pt ₂	199,4	54,32	54,65	54,56	54,45
Cy ₃	130	35,378	—	—	—
	363,4	100			

Lithium-Verbindung Li₂Pt₂Cy₃, 6Aq.

Bei der Darstellung dieser Verbindung habe ich blos die zweite Methode angewendet. Die krystallisirte einfache Verbindung wurde mit Salpetersäure übergossen, einige Minuten der Einwirkung derselben überlassen, die Masse zwischen Fliesspapier gepresst, dann in möglichst wenig Wasser gelöst und einige Male umkrystallisirt.

Das Lithiumplatincyanid ist in seinen äussern Eigenschaften der Ammonium-Verbindung sehr ähnlich. Die Löslichkeit im Wasser ist viel grösser, so dass fast gleiche Theile zur Lösung ausreichen, im Alkohol löst es sich ebenfalls leicht, ebenso in gleichen Theilen Alkohol und Aether; im Aether ist es gar nicht löslich.

Wendet man bei der Lösung in Alkohol oder einem Gemische von Alkohol und Aether eine höhere Temperatur als die gewöhnliche an, so wird das Cyanid fast vollständig in das Cyanür umgewandelt.

Gegen Schwefelsäure und concentrirte Salpetersäure verhält sich diese Verbindung wie die Kalium- und Ammonium-Verbindung.

Bei 100° C. behalten die Krystalle ihre ursprüngliche Farbe, bei 150° C. werden sie zeisiggrün, und höher erhitzt gelb.

Analyse:

	Berechnet.		Gefunden.		
			I.	II.	III.
Li ₂	13	3,296	2,982	—	3,117
Pt ₂	197,4	50,050	50,88	—	51,48
Cy ₅	130	32,963	—	—	—
6HO	54	13,691	—	13,178	13,258
	394,4	100,0			

Magnium-Verbindung Mg₂Pt₂Cy₅, 14HO.

Die Darstellung dieser Verbindung führte nur nach der zweiten Methode, nämlich durch Behandlung des trockenen Magniumplatincyanürs mit Salpetersäure, zu sicheren Resultaten. Als ich, wie bei den anderen Verbindungen die dritte Methode in Anwendung brachte, bekam ich jedesmal Krystalle von verschiedenem Aussehen. Dies brachte mich auf die Vermuthung, dass es mehrere Glieder zwischen der niederen und höchsten Cyan-Verbindung giebt. Ich erhielt einmal auf diese Weise eine grössere Menge von Krystallen mit prächtigem grünen Metallglanz an den Flächen $P + \infty$ und violetter an $P - \infty$, wie bei der gewöhnlichen Magnium-Verbindung, nur erscheinen die Farben dunkler und lebhafter als bei dieser.

Die Analyse gab das Resultat, dass dieser Verbindung fast genau die Zusammensetzung des Magniumplatincyanürs zukommt. Im Verlaufe der Versuche hat sich gezeigt, dass die auffallende Farbenveränderung durch eine sehr geringe Beimengung des Magniumplatincyanides bedingt wird, wie sich später durch die direkten Versuche nachweisen liess. Das Magniumplatincyanid erscheint nämlich als eine schwärzlich-violette sammtartige Masse, welche aus mikroskopisch kleinen Nadeln besteht. Diese dunkle, fast glanzlose Verbindung ist in Wasser, Alkohol, einem Gemenge von Alkohol und Aether leicht, in Aether gar nicht löslich.

Bei 100° C. wird sie grau-violett, bei 160° C. zeisiggrün, bei 180° weiss. Schwefelsäure und Salpetersäure wirken wie auf die anderen Platindoppelcyanüre zerlegend.

	Berechnet.		Gefunden.
Mg ₂	24	5,027	5,344
Pl ₄	197,4	41,349	42,35
Cy ₅	130	27,231	—
14HO	126	26,393	25,213
	477,4	100	

Als Anhang zu vorstehender Mittheilung glaube ich noch einige Beobachtungen beifügen zu müssen, zu denen ich im Verlaufe der Arbeit veranlasst wurde. Die eine bezieht sich auf die Platinblausäure, die andere auf ein Magniumplatincyanür von niedrigerem Wassergehalte als den gewöhnlichen.

A. Roth's Wasserstoffplatincyanür mit 5 Aequivalent Wasser.

Bei der Bereitung des Wasserstoffplatincyanürs zur Darstellung der Calcium- und Strontium-Verbindung zerlegte ich das Baryumplatincyanür mit concentrirter Schwefelsäure, statt wie gewöhnlich mit verdünnter, und trennte dann das Cyanür von dem schwefelsauren Baryt mit einem Gemenge von Aether und Alkohol. Ich erhielt beim Verdunsten unter dem Exsiccator eine prächtig rothe Verbindung, welche auch schon von Quadrat*) bei der Behandlung des Kaliumplatincyanürs mittelst Schwefelsäure beobachtet wurde, der sie jedoch nicht näher untersuchte.

Um die Natur dieses Körpers zu erforschen, liess ich das Baryumplatincyanür unter einem Exsiccator so lange, bis keine Gewichtsabnahme stattfand. Es war zu einem feinen glanzlosen Pulver zerfallen und hatte 5 Procent Wasser verloren. Ich übergoss nun das Pulver in einer Reibschale mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure von der Dichte 1,8, knetete es zu einer gleichförmigen Masse und behandelte diese mit einem Gemische von gleichen Theilen Alkohol und Aether, filtrirte, destillirte zu einem Drittel des Volums ab, und brachte die rückständige Flüssigkeit in einer Schale unter dem Exsiccator. Nach einigen Tagen hatten sich schöne, rothe bestimmbare Krystalle gebildet, die aus der Lauge herausgenommen,

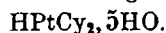
*) Schafarik, dies. Journ. LXVI, 335.

rasch auf Fliesspapier unter dem Exsiccator getrocknet werden müssen.

Die Krystalle sind 7—8 Linien lang, $\frac{1}{2}$ Linie dick von prächtig zinnoberrother Farbe, mit blauem Flächenschiller auf den Prismenflächen, die senkrecht auf die Axe aber herrlich zinnoberroth erscheinen. An der Luft nehmen die Krystalle bald das gewöhnliche Aussehen der Platinblausäure an. In Wasser, in Alkohol und einem Gemische von Alkohol und Aether sind sie leicht löslich, gegen kohlensaure Salze verhält sich die Lösung wie eine starke Säure, ja sie ist im Stande mit Chlorammonium erwärmt und befeuchtet Ammoniumplatincyanür zu bilden und Hydrochlor frei zu machen.

Bei 100° C. wird sie gelb und löst sich vollkommen in Wasser, bei 140° C. wird sie weiss, über diese Temperatur zerlegt sie sich anfangs in Platincyanür und noch höher erhitzt in metallisches Platin.

Die Analyse der Verbindung führte zur Formel:



	Berechnet.		Gefunden.	
			I.	II.
H	1	0,508		
Pt	98,7	50,178	50,04	50,043
Cy ₂	52	26,436		
5HO	45	22,878	22,89	23,73
	196,7	100,0		

Diese schöne Verbindung ist also nichts anderes als das längst bekannte Wasserstoffplatincyanür, jedoch mit einem geringeren Wassergehalte.

Dies lässt sich schliessen, obwohl der Wassergehalt des gewöhnlichen Wasserstoffplatincyanürs nicht bekannt ist, da unter allen Umständen, welche der gewöhnlichen Säure Wasser entziehen, die rothe entsteht und umgekehrt diese, wenn sie Gelegenheit findet Wasser aufzunehmen, in die gewöhnliche Säure übergeht.

B. Gelbes Magnimplatincyanür mit 6 Aequivalent Wasser.

Es wurde schon mehrfach unter andern auch von Schafarik*) beobachtet, dass unter gewissen Umständen

*) Dies. Journ. LXVI, 385.

aus einer Lösung des Magniumplatincyanürs nicht die herrlichen metallgrünen und rothen, sondern gelbe Krystalle anschliessen. Man sah sie aber immer nur zufällig entstehen und ihre Zusammensetzung war unbekannt.

Setzt man eine heisse, gesättigte, wässrige Lösung des gewöhnlichen Magniumplatincyanürs einer Temperatur, welche 45 bis 50° C. nicht übersteigen darf, aus, so krystallisirt nach einer kurzen Zeit die Verbindung heraus; dasselbe geschieht auch, wenn man eine gesättigte Lösung der gewöhnlichen Verbindung in absolutem Alkohol unter einem Exsiccator stehen lässt.

Am besten ist es, die in einem Becherglase befindliche heisse gesättigte Lösung in einem Luftbade bei der oben angegebenen Temperatur längere Zeit zu erhalten. Nachdem eine grössere Menge von Krystallen angeschossen ist, wird die darüber stehende Lauge abgegossen, sie liefert abermals so behandelt wieder Krystalle derselben Art.

Die so erhaltenen gelben Krystalle werden auf einer Unterlage von Papier sogleich in ein Luftbad gebracht, das bereits die Temperatur von 45° C. angenommen hat, worin sie bis zur gänzlichen Trocknung bleiben.

Die Krystalle bilden mehrere Linien lange, 1 Linie breite Blättchen, die eine citronengelbe Farbe besitzen, und im auffallenden Lichte einen blauen Flächenschiller, wie alle gelben Platincyanverbindungen zeigen.

Bei 100° C. werden sie weiss, bei 200° D. orange wie die gewöhnliche Verbindung; sie sind in Wasser, Alkohol und einem Gemische von Alkohol und Aether leicht löslich.

Die Analyse gab folgende Resultate:

	Berechnet.		Gefunden.		
	I.	II.	I.	II.	III.
Mg	12	5,537	—	6,112	6,024
Pt	98,7	45,547	—	45,5107	45,271
Cy ₂	52	23,997	—	—	—
6HO	54	24,919	22,563	22,733	—
	216,7	100			