

## Mittheilungen.

### 74. Charles H. Herty: Ueber gemischte Haloide des Platins und Kaliums.

(Eingegangen am 30. December.)

Durch Vermischen wässriger Lösungen von Platinchlorid und Kaliumbromid erhielt Pitkin<sup>1)</sup> eine Substanz, welcher er die Formel  $\text{PtCl}_4 \cdot 2 \text{KBr}$  oder  $\text{K}_2\text{PtCl}_4\text{Br}_2$  zuertheilte. Später<sup>2)</sup> kündigte er die Darstellung der Körper der folgenden Reihe an:  $\text{K}_2\text{PtCl}_5\text{Br}$ ,  $\text{K}_2\text{PtCl}_4\text{Br}_2$ ,  $\text{K}_2\text{PtCl}_3\text{Br}_3$ ,  $\text{K}_2\text{PtCl}_2\text{Br}_4$  und  $\text{K}_2\text{PtClBr}_5$ . Diese Verbindungen wurden dargestellt durch Auflösen bestimmter Mengen von Kaliumplatinchlorid und Kaliumplatinbromid in Wasser und AuskrySTALLISIREN lassen. Als Beweis für das Vorliegen chemischer Individuen berief er sich auf die Thatsache, dass, wenn man mehrere auf einander folgende Krystallisationen aus den verschiedenen Lösungen gewinnt, diese sich mit den ersten Krystallausscheidungen identisch erweisen. Dieser Thatbestand war einzig und allein auf Platinbestimmungen basirt.

Vor Kurzem<sup>3)</sup> habe ich gezeigt, dass die Doppelhaloide von Blei und Kalium, sowie von Antimon und Kalium, welche mehr als ein Halogen enthalten, isomorphe Mischungen von Doppelhaloiden darstellen, welche nur je ein Halogen enthalten. Es erschien daher wünschenswerth, die Arbeit von Pitkin zu wiederholen und festzustellen, ob die Resultate, auf welche er seine Ansicht gründet, correct sind. Ich will gleich im Voraus bemerken, dass seine gesammten analytischen Resultate ungenau und nicht zweckentsprechend sind.

Pitkin bestimmte das Platin durch Erhitzen der Substanzen mit Oxalsäure. In der folgenden Untersuchung wurden die Substanzen durch Reduction im Wasserstoffstrom analysirt. Die angewandte Lösung der Platinchlorwasserstoffsäure ergab bei der Elektrolyse 0.08956 g Platin im Cubikcentimeter.

Wenn die von Pitkin erhaltenen Substanzen wirkliche chemische Verbindungen waren, so konnte man mit Recht voraussetzen, dass sie sich wenigstens unter einigen geringen Veränderungen in den ursprünglichen Verhältnissen der angewandten Substanzen und in ihrer Darstellungsweise von Neuem würden gewinnen lassen. Um diesen Punkt zu prüfen, wurden vier Lösungen bereitet, bei deren Herstellung für jede die gleiche Menge Wasser und Platinlösung angewandt wurde. Zu einer dieser Lösungen wurde eine bestimmte Menge Kaliumbromid

<sup>1)</sup> Journ. Am. Chem. Soc. 1, 472.

<sup>2)</sup> Ebenda 2, 196.

<sup>3)</sup> Americ. Chem. Journ. 15, 81 und 16, 490.

zugesezt, während bei den drei übrigen beliebig gewählte Antheile des Kaliumbromids durch die äquivalenten Mengen Kaliumchlorid ersetzt wurden. Die thatsächlich angewandten Mengen waren die folgenden:

	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> -Lösung	Wasser	Kaliumbromid	Kaliumchlorid
A	12.99 ccm	57.00 ccm	1.404 g	—
B	12.99 »	57.00 »	1.200 »	0.1278 g
C	12.99 »	57.00 »	1.000 »	0.2531 »
D	12.99 »	57.00 »	0.800 »	0.3784 »

Die unter A angegebenen Mengenverhältnisse stellen die von Pitkin zur Darstellung des Salzes K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>Br<sub>2</sub> angewandten Quantitäten dar. Beim Vermischen der Lösungen bildete sich in jedem Falle anfänglich eine kleine Menge eines hellgelben Niederschlages, beim Kochen am Rückflusskühler lösten sich die Fällungen alle wieder auf, indem die Lösungen sich gleichzeitig dunkelroth färbten. Nach dem Abkühlen schieden sich aus jeder Lösung glänzende, rothe, octaederische Krystalle ab; die Farbe derselben wurde von A nach D hin immer heller. Die Analysen ergaben:

	Ber. für K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> Br <sub>2</sub>	A	B	C	D	Ber. für K <sub>2</sub> PtCl <sub>5</sub> Br
Pt pCt.	33.89	34.93	35.90	36.46	37.07	36.74
Cl »	24.67	27.93	31.10	33.60	35.14	33.43
Br »	27.82	22.59	17.50	13.97	11.75	15.08
Atom-Verhältn. Pt: (Cl + Br)		1 : 5.97	1 : 5.95	1 : 6.00	1 : 5.98	

Aus diesen Resultaten geht deutlich hervor, dass hier vier Substanzen dargestellt worden sind, von denen jede in ihrer Zusammensetzung von den beiden ihr zunächst stehenden Gliedern der von Pitkin beschriebenen Reihe abweicht. Ferner steht die Verschiedenheit in der Zusammensetzung der Krystalle nahezu in Uebereinstimmung mit der Verschiedenheit in der Zusammensetzung der Lösungen, aus welchen sie sich abscheiden; dennoch ist das atomistische Verhältniss von Platin zu Chlor und Brom in allen vier Substanzen in praxi 1 : 6, was eine nothwendige Vorbedingung wäre, wenn man annähme, dass hier isomorphe Mischungen von K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> und K<sub>2</sub>PtBr<sub>6</sub> vorliegen.

Um den Charakter von auf einander folgenden Krystallausscheidungen festzustellen, wurden die Mutterlaugen der ersten Krystallisationen ungefähr auf die Hälfte ihres ursprünglichen Volumens eingedampft und dann der Krystallisation überlassen. Diese Krystalle wurden als A', B', C', D' bezeichnet.

Die Mutterlaugen derselben gaben beim freiwilligen Verdunsten eine dritte Reihe von Krystallausscheidungen von dunklerer Farbe als die vorbergehenden. Diese wurden mit der Bezeichnung A'', B'', C'', D'' versehen.

Die Analysen der drei auf einander folgenden Krystallernten aus jeder der vier Lösungen ergaben die folgenden Zahlen:

	Pt pCt.	Cl pCt.	Br pCt.	Atom-Verhältniss Pt: (Cl + Br)
A	34.93	27.93	22.59	1 : 5.97
A'	33.48	25.37	26.26	1 : 6.08
A''	32.76	20.53	33.14	1 : 5.91
B	35.90	31.10	17.50	1 : 5.95
B'	34.10	26.14	25.58	1 : 6.04
B''	32.88	22.30	31.36	1 : 6.05
C	36.46	33.60	13.97	1 : 6.00
C'	35.27	28.30	22.25	1 : 5.95
C''	34.35	26.44	24.21	1 : 5.95
D	37.07	35.14	11.75	1 : 5.98
D'	36.10	31.63	17.09	1 : 5.97
D''	35.09	28.01	22.20	1 : 5.93

Die aufeinander folgenden Krystallausscheidungen zeigen in jedem der obigen vier Fälle eine Abnahme in den Mengen der weniger löslichen Kaliumplatinchloride und eine Zunahme der löslicheren Platinbromide.

Pitkin stützte sich auf analytische Daten, in welchen keine Rücksicht genommen wurde auf Schwankungen von 0.5 pCt. und in einem Falle sogar von 1.0 pCt. im Platingehalt verschiedener Substanzen. Dieselben wurden vielmehr für identisch angesehen. Eine Prüfung der obigen Tabelle zeigt, dass eine solche Annahme irrig ist.

Meine nächste Aufgabe war die, die Wirkung von Umkrystallisationen auf die Substanzen zu prüfen. Zu diesem Zweck wurde eine grössere Menge von A in heissem Wasser gelöst. Beim Abkühlen schieden sich Krystalle aus, welche den Krystallen A sehr ähnlich sahen und durch X bezeichnet wurden.

Im Folgenden sind die analytischen Resultate von A und X neben einandergestellt.

	Pt pCt.	Cl pCt.	Br pCt.
A	34.93	27.93	22.59.
X	35.48	29.96	18.80.

Durch Umkrystallisiren der ersten Krystalle wurde also eine Substanz erhalten, welche reicher war an dem unlöslicheren Chloroplatinat. Ein solches Verhalten musste man bei einer isomorphen

Mischung zweier in ihrem Löslichkeitsgrade von einander verschiedener Substanzen erwarten.

Ein weiterer Beweis für die gemischte Natur der Substanzen wurde gewonnen durch Behandeln von X mit einer zur vollständigen Lösung gänzlich ungenügenden Menge Wasser und mehrtägiges Schütteln. Nachdem sich der ungelöste Niederschlag abgesetzt hatte, zeigte es sich, dass an Stelle des bei Beginn des Versuchs vorhandenen homogenen Pulvers zwei verschiedene Schichten deutlich zu erkennen waren, eine dunkelrothe, welche der ursprünglichen Substanz entsprach, und eine von hellgelber Farbe, welche dem Kaliumplatinchlorid sehr ähnlich sah. Das Wasser hatte also das löslichere dunkelrothe Bromid in grösserer Menge aufgelöst als das weniger lösliche gelbe Chlorid. Die Analyse bestätigte diese Anschauung. Der ungelöste, mit Y bezeichnete Rückstand wurde vollständig getrocknet und innig durchgemischt. Seine Analyse ergab verglichen mit derjenigen der ursprünglichen Substanz X folgende Werthe.

	Pt pCt.	Cl pCt.	Br pCt.
X	35.48	29.96	18.80.
Y	35.87	30.98	17.80.

Nach all diesen angeführten Beweisen scheint es mir kaum noch einem Zweifel zu unterliegen, dass in der von Pitkin dargestellten Reihe von Substanzen isomorphe Mischungen und nicht wirkliche chemische Verbindungen vorliegen.

#### 75. George P. Jaubert:

#### Beiträge zur Nomenclatur der Farbstoffe der Phenazinreihe.

(IV. Mittheilung.)

(Eingegangen am 27. December.)

Vor einiger Zeit theilte ich an dieser Stelle<sup>1)</sup> die Synthese verschiedener Safraninabkömmlinge mit. — Beim Ausarbeiten des ganzen Gebietes ist die Anzahl dieser Phenazinderivate in der Weise gewachsen, dass ich, die Nomenclatur betreffend, auf Schwierigkeiten gestossen bin. Was bedeuten die Ausdrücke: Eurhodin, Safranin, Indulin, Mauveïn u. s. w.? Wie können wir den einen von dem anderen Farbstoff unterscheiden? Bestimmt wissen wir nur, dass alle diese Farbstoffe das Phenazin als Muttersubstanz enthalten, dass ausserdem ein fester Zusammenhang zwischen denselben existirt. Wie werden wir diese Phenazinderivate formuliren und diesen Zusammenhang deutlich hervortreten lassen?

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 270, 508, 1578.