

hebe ich hier ausser jener ätzenden Wirkung nur noch die auffallend grosse Giftigkeit des Chinondiimid's hervor. 0.12 g Chinon-diimidchlorhydrat genügen, um einen 5 $\frac{1}{2}$  kg schweren Hund binnen 24 Stunden zu tödten.

Beim Arbeiten mit Chinondiimid ist demnach, zumal die Substanz flüchtig ist, Vorsicht geboten.

**437. Leo Stuchlik: Analyse des von Margules dargestellten Platinsulfates.**

[Aus d. chem. Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.]

(Eingegangen am 11. Juli 1904.)

Vor einiger Zeit hat Max Margules<sup>1)</sup> Platin in wenig Wasser enthaltender Schwefelsäure in Lösung gebracht, indem er es der Einwirkung alternirender Ströme aussetzte. In seinen Berichten über diese Versuche erwähnt er, dass er Krystalle bisher nicht erhalten kounte. In der Folge aber ist ihm dies gelungen: aus Schwefelsäure vom spec. Gew. 1.840 fiel ein gelb bis röthlich gefärbtes, kry-stallinisches Platinsalz aus. Nachdem er dieses von dem grössten Theil der überschüssigen Säure befreit hatte, nahm er es in wenig Wasser auf und erhielt aus dieser Lösung schöne, tafelförmige Krystalle. Diese wurden auf der Thonplatte zerrieben und nochmals umkristallisiert und stellten sodann eine orangegelbe, sehr hygroskopische und in Wasser äusserst leicht lösliche Krystallmasse dar.

Margules nimmt nun an<sup>2)</sup>, dass in diesem Salz normales Platini-sulfat vorliege, und auf sein Ersuchen habe ich die Analyse desselben übernommen, sowie er mich auch veranlasst hat, über deren Ergebniss in kurzer Notiz zu berichten.

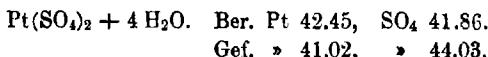
Im Vacuum über Chlorcalcium verlor das Salz an 6 pCt. seines Gewichtes Wasser und zeigte bei weiterem Stehen nunmehr sehr geringe Gewichtsabnahme, während der lebhafte Farbenton verblassete, ja stellenweise dunklere Parthien zu bemerken waren.

Die Analyse wurde in folgender Weise durchgeführt: In die wässrige Lösung des Salzes wurde unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade Wasserstoff eingeleitet, bis die gelbe Flüssigkeit wasserhell geworden war; dadurch wird, wie ich mich durch die Bestimmung des Platins im Platin-

<sup>1)</sup> Wied. Ann. 65, 629; 66, 540 [1898].

<sup>2)</sup> Privatmittheilung.

chlorid überzeugte<sup>1)</sup>), das Metall vollständig ausgefällt. Im Filtrate vom Platin wurde dann die Schwefelsäure als Baryumsulfat gefällt. Die Analyse ergab:

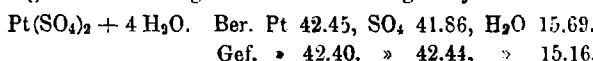


Das Salz war also noch mit einem erheblichen Ueberschuss an freier Schwefelsäure behaftet.

Von dieser konnte es auf folgende Art fast vollständig befreit werden: Die Substanz wurde in möglichst wenig Wasser in der Kälte gelöst, die Lösung filtrirt und auf dem Uhrglase im Vacuum zur Kristallisation gebracht. Die Ausscheidung bestand aus sehr schönen, grossen, blättrigen und fächerförmig an einander gereihten Krystallen von orangegelber Farbe, die durch Aufstreichen auf eine Thonplatte von der Mutterlauge befreit wurden. Diese Operationen wurden noch zweimal wiederholt. Schliesslich blieben die zerriebenen Krystalle noch 12 Stunden über Schwefelsäure stehen, ohne hierbei wesentlich an Gewicht zu verlieren.

Das Resultat der Analyse war folgendes:

0.5436 g Sbst.: 0.2305 g Platin und 0.5611 g Baryumsulfat.



Das zur Analyse verwendete Salz kann somit in der That als normales, krystallwasserhaltiges Platinisulfat bezeichnet werden, wie wohl der Wassergehalt desselben nur aus der Differenz bestimmt worden ist. Das von Margules gesandte Salz enthielt, wie schon oben erwähnt wurde, noch freie Schwefelsäure. In diesem Zustande ist es sehr beständig, verliert bei 100° nur wenig an Gewicht und bleibt lebhaft orangegelb gefärbt. Das  $\text{Pt}(\text{SO}_4)_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$  ohne freie Säure dagegen verliert bei langem Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure Krystallwasser und färbt sich dabei dunkel. Wasserfrei zeigen die Krystalle schönen, grünschillernden Metallglanz.

In Wasser sind beide Salze leicht löslich, das wasserhaltige mit hellgelber, das entwässerte mit dunkler Farbe. Die helle Lösung scheidet beim Erwärmen einen braunen, pulverigen Niederschlag ab, der ähnliche Zusammensetzung haben dürfte, wie das von Ruer<sup>1)</sup> erwähnte basische Platinoxydsalz; aus der dunklen Lösung fallen auf

<sup>1)</sup> 0.5211 g Platin wurden in concentrirter Salzsäure unter Zusatz von concentrirter Salpetersäure gelöst, die Lösung zweimal bis zur feuchten Salzmasse eingedampft, sodann in Wasser aufgenommen und das Platin in der oben angegebenen Weise ausgefällt; es wurden 0.5220 g Platin zurückgewogen, was einem Plus von 0.18 pCt. entspricht.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. physikal. Chem. 44, 95 [1903].

Zusatz von concentrirter Schwefelsäure hellgelbe Krystalle aus: es scheint also, dass das wasserhaltige Salz auf diesem Wege wieder zurückgewonnen werden kann. Ob dies wirklich der Fall ist, und ob die dunklen Krystalle identisch sind mit dem von Berzelius<sup>1)</sup> dargestellten und analysirten, wasserfreien, schwefelsauren Platinoxyd, konnte ich leider nicht mehr bestätigen, da es Hrn. Margules daran gelegen ist, jetzt schon meine Analyse veröffentlicht zu sehen. Ich werde den diesbezüglichen Versuch im Herbste nachholen, sowie auch durch Umsetzung des Platinichlorides mit concentrirter Schwefelsäure das beschriebene Platinisulfat darzustellen suchen.

**438. J. v. Braun: Ueber eine neue Methode zur Aufspaltung cyclischer Amine.**

[Aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 9. Juli 1904.)

Wie ich kürzlich im Anschluss an die Versuche über die Entalkylierung secundärer Basen<sup>2)</sup> erwähnt habe, lässt sich die Phosphor-pentachloridreaction auch auf aromatische Acidylverbindungen cyclischer Amine anwenden und führt, indem das Stickstoffatom entweder einseitig von dem Kohlenstoffskelett des Ringes getrennt wird, zu Imidchloriden mit gechlorten Alkylresten am Stickstoff  $R_1.C(Cl):N.R.Cl$ , die weiterhin in Acidylverbindungen primärer, gechlorter Amine,  $R_1.CO.NH.R.Cl$ , und schliesslich in die gechlorten Amine selbst,  $NH_2.R.Cl$ , übergehen, oder auch sie führt, indem der Stickstoff aus dem Ringe ganz herausgelöst wird, zu Dichloriden,  $Cl.R.Cl$ , mit offener Kette. Die Reaction, die in überraschend leichter und glatter Weise stattfindet, soll für's erste am Beispiel des Piperidins und des Tetrahydrochinolins geschildert werden.

Allgemein möchte ich nur bemerken, dass — da es für die Art der Einwirkung des Chlorphosphors einerlei ist, ob zur Reaction ein Amid der Benzoësäure oder einer complicirter zusammengesetzten aromatischen Säure verwendet wird — man selbstverständlich bei der Aufspaltung der secundären cyclischen Basen im allgemeinen von den am leichtesten zugänglichen und billigsten Benzoylderivaten dieser Basen ausgeht.

<sup>1)</sup> Handb. der anorgan. Chemie von Gmelin-Kraut, VI. Aufl., III. Bd., S. 1077.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 37, 2812 [1904].