

196. Lothar Wöhler und S. Streicher: Über das Beständigkeitsgebiet von vier wasserfreien Platinchloriden, über die Flüchtigkeit des Metalls im Chlorgas und die Darstellung sauerstoff-freien Chlors¹⁾.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut d. techn. Hochschule Darmstadt.]
(Eingegangen am 26. April 1913.)

Das Platin-tetrachlorid und -dichlorid, PtCl_4 und PtCl_2 , sind seit langem bekannt, das Platintrichlorid, PtCl_3 , ist unlängst von L. Wöhler und Martin aufgefunden und sowohl durch Zersetzung von Tetrachlorid, wie aus Dichlorid im Chlorstrom dargestellt worden. Die statische Feststellung ihrer Chlor-Druckkurven gelingt schwer, da die Temperatur ihrer Beständigkeit ohne Anwendung unbequem hoher Chlor-Drucke zu niedrig ist, die Gleichgewichtseinstellung zu viel Zeit braucht. Aus dem gleichen Grunde ist die Darstellung der Chloride aus Metall nicht ratsam, vielmehr am bequemsten aus der gewöhnlichen Platinchlorwasserstoffsäure oder Hexachlorplatisäure zu bewirken. Die dafür geeignete Temperatur ist der größeren Geschwindigkeit wegen die höchstmögliche und bei der bequemen Arbeitsweise im Chlorstrom dann diejenige, bei welcher ihr Chlordruck noch eben unterhalb 1 Atm. bleibt.

Die Zersetzung- bzw. Bildungstemperaturen im Chlorstrom (1 Atm.) wurden wie folgt gefunden durch Eingrenzen von beiden Seiten:

von α und α' jedes beliebige andere α bestimmen und damit auch p_{SO_3} . Die früher (l. c.) von mir auf Grund der Bodenstein'schen Ausbeuteangabe für ein theoretisches Gasgemenge berechneten Partialdrucke sind allgemein nur in der Nähe des Gesamtdrucks einer Atmosphäre, für welche diese Ausbeuten gelten, richtig; für niedrigere Gesamtdrucke aber erfahren sie eine kleine Veränderung, entsprechend geringeren Ausbeuten. Eine einwandfreiere allgemeine graphische Auswertung der SO_3 -Partialdrucke von Sulfaten aus den Gesamttensionen bietet, wenn $\text{O}_2 = \frac{1}{2} \text{SO}_2$, die Gleichung:

$$p_{\text{SO}_2} = \sqrt[3]{2 \cdot K_C \cdot RT \cdot 760 \cdot p^2_{\text{SO}_3}}.$$

Für geeignet eingesetzte steigende Werte von SO_3 wurde daraus bei den Temperaturen 600°, 700°, 800° und 900°, für welche K_C bekannt ist (Bodenstein und Pohl), der Gesamtdruck berechnet, und aus den mit diesen Werten konstruierten Kurven, die in Grünzweigs Dissertation sich finden, lässt sich nun leicht und mit Sicherheit der SO_3 -Partialdruck beliebiger Sulfate für den gemessenen Gesamtdruck graphisch interpolieren.

¹⁾ Näheres über Versuchsbedingungen und analytische Belege siehe in Streichers Dissertation, Darmstadt 1913.

1. Für das rostbraune Platin-tetrachlorid, PtCl_4 , bei 370° . Bei 374° verlor das Chlorid etwas Chlor, bei 364° nahm es wieder Chlor auf.

2. Für das schwarzgrüne Platin-trichlorid, PtCl_3 , bei 435° . Bei 440° trat Chlorverlust ein, bei 430° Chloraufnahme.

3. Für braungrünes Platin-dichlorid, PtCl_2 , bei 582° . Bei 560° ist die Zusammensetzung der Substanz noch unverändert, die Verflüchtigung ist aber bereits hier sehr groß, so daß jeweils eine Analyse des Rückstandes zur Feststellung der Zusammensetzung nötig wird. Der Gewichtsverlust ist indessen für die gleiche Zeit bei 560° , 570° und 580° annähernd gleich groß. Erst bei 590° steigt er auf mehr als das Doppelte und zeigt dadurch die Zersetzung an, die durch Analyse des Rückstandes bestätigt wurde. Hält man in raschem Chlorstrom die Temperatur genau und konstant auf 581 — 583° , so beobachtet man hellgelbe Nebel und im Schiffchen zuweilen als Rückstand neben Metall hellgelbgrüne Substanz, die Platin und Chlor enthält, doch infolge der starken Verflüchtigung stets zu wenig, um eine quantitative Analyse zu gestatten.

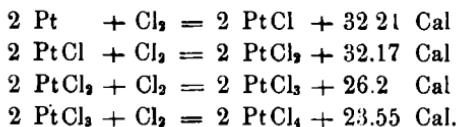
Nach den Erfahrungen an den Iridium-chloriden wird man aber geneigt sein, in dieser gelbgrünen Substanz das Platin-monochlorid zu sehen, das als Zwischenstufe zwischen PtCl_3 und Metall, wenn auch mit kleinem Beständigkeitsbereich, existieren wird. Gestützt wird dieses Ergebnis durch folgenden Versuch.

Bei niedrigerer Temperatur, etwa 500°, und gleichzeitiger Partialdruckverminderung des Chlors durch Zumischung von Kohlensäure oder Sauerstoff, der gegen Platin sich hier indifferent verhält, wird die starke Sublimation der Chloride vermindert, und man beobachtet, wie aus dem Tetrachlorid zunächst das dunkelgrüne Trichlorid entsteht, dann das braungrüne Dichlorid und schließlich die grüngelbe Substanz neben Metall. Nach dem Abschlämmen vom schwereren Produkt wurde das leichteste analysiert und ergab in drei Versuchen:

1. 82.87 % Platin und 17.22 % Cl. 2. 79.29 % Platin und 20.53 % Cl.
 3. 88.00 % Platin.
 Ber. für PtCl: 84.62 % Pt und 15.38 % Cl.

Bei der Ähnlichkeit der Dissoziationstemperaturen dieses fraglichen Monochlorids und des Dichlorids und der mangelhaften Konstanz des Chlor-Partialdruckes im letzteren Versuch ist eine teilweise gleichzeitige Zersetzung beider Stufen unvermeidlich, während noch ein Teil Dichlorid unverändert bleibt. Außerdem ist durch Abschlämmen Platinmetall von den schweren Chloriden weniger leicht zu entfernen als das Iridiummetall von seinen Chloriden. Ist auch daher das Monochlorid noch nicht in reinem Zustand erhalten worden, so ist doch an seiner Existenz nicht mehr zu zweifeln; sein Existenzbereich erstreckt sich jedenfalls nur über $1-2^\circ$ zwischen 581° und 583° .

Die Wärmetonungen bei Zimmertemperatur, aus den angegebenen Dissoziationstemperaturen für $p = 1$ Atm. nach der Näherungsgleichung des Nernstschen Wärmetheorems berechnet, ergeben sich zu:



Wie bei SnO und SnO_2 , hängt die Darstellung von PtCl_4 , infolge fast gleicher Affinität wie die höhere Stufe, nur von der Geschwindigkeit der einen oder anderen energetisch fast gleichen Reaktion ab. Die sonstigen Eigenschaften der Platinchloride sind jüngst¹⁾ bereits beschrieben, soweit sie nicht schon bekannt waren.

Die Valenzisobaren dissoziierbarer mebrivalentiger Stoffe, d. h. die Kurve der Temperaturbeständigkeit beim Dissoziationsdruck = 1 in Abhängigkeit von der Valenz, verläuft nach W. Biltz²⁾ konkav, d. h. bei steigender Valenz — Ordinate und abnehmender Temperatur — Abszisse nach oben geknickt, um so steiler, je niedriger die Temperatur, so daß die höheren Valenzstufen ein kleineres Existenzgebiet haben als die niederen. Bei ähnlichen Stofftypen soll sogar der Winkel des Knicks nur abhängig sein von der Temperatur. Im allgemeinen ist ja vorzusehen, daß die Absättigung der ersten Valenz mit größerer Affinität statt hat als die der nächsten, wie auch bei der elektrolytischen Ionisierung die erste Ladung unter weitgehender Dissoziation leichter aufgenommen wird als die nächste, und bei Bindung von Annexen, deren Einfluß auf den Charakter des Ausgangsstoffes gering ist, wird dieser Einfluß auch gleichmäßig abgestuft sein. So hat Biltz bei Ammoniakaten und Hydraten die Regel ziemlich gut bestätigt gefunden.

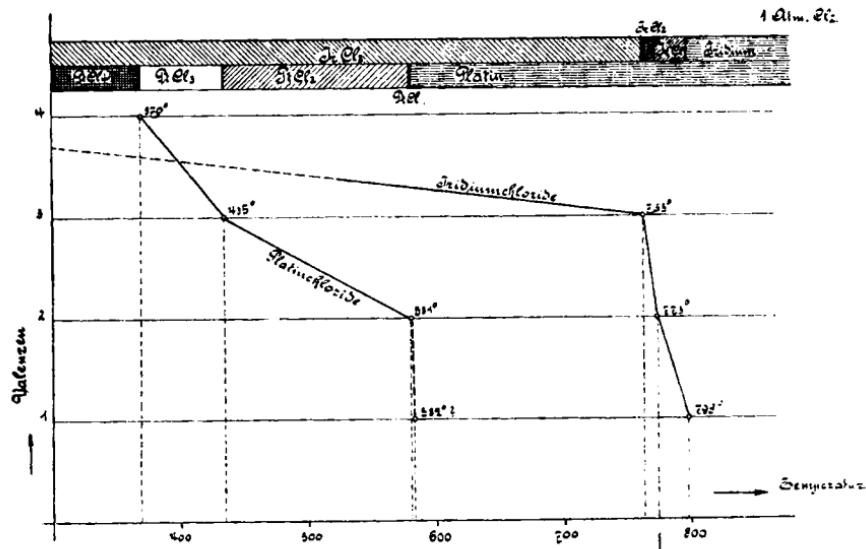
Es besteht indessen kein zwingender Grund für die erwähnte Annahme stufenweiser Energieverminderung, wie das die unbeständigen Mittelstufen z. B. bei den Edelmetalloxyden zeigen, die freiwillig in die Seitenstufen zerfallen, also der Regel widersprechen; besonders aber nicht für die Annahme, daß auch die Differenz der Dissoziationstemperaturen bei gleichem Druck die gleiche absteigende Reihe bildet, die Valenzisobare daher konkav verläuft. Die $p\text{-}\Theta$ -Kurve eines dissoziierenden Stoffes mittlerer Wertigkeit kann also höher liegen als die der höheren Valenz, kann auch mit dieser zusammenfallen (bei gleicher Affinität) oder, wie es die Regel sein wird, tiefer liegen (bei größerer Affinität). Für diesen letzteren Fall kann sie aber näher der

¹⁾ B. 42, 3959 und Dissertation Martin, Karlsruhe 1909.

²⁾ Ph. Ch. 67, 561 [1909].

höheren Kurve liegen als der niederen — dann ist die Valenzisobare konkav — oder näher der unteren — dann verläuft sie konvex — oder schließlich gleich weit entfernt von beiden, dann bildet die Isobare beider eine gerade Linie.

Die Affinität ist zweifellos eine höchst selektive Eigenschaft. Bei dem stark individuellen Einfluß, den ein Element auf ein anderes bei chemischer Bindung hat, wird die Regel daher bei Chloriden und Oxyden viel weniger oft gelten als bei Anlagerungsverbindungen. Jedenfalls folgen ihr weder die Chloride des Iridiums noch die des Platins, und das Diagramm (Fig.) ihrer Valenzisobaren läßt keine Temperaturbeziehungen erkennen zwischen den analogen Valenzen der ähnlichen Edelmetalle. Das geringste Existenzgebiet hat das Dichlorid des Iridiums statt des Trichlorids, das im Gegenteil das weitaus größte hat, während das Monochlorid in der Mitte steht. Beim Platin hat das Monochlorid das kleinste statt das größte Existenzgebiet.



Platin-dichlorid hat trotz niedrigerer Temperatur weitere Beständigkeitsgrenzen als das Iridium-dichlorid. Es ist danach vorauszusehen, daß sich zu den bisherigen noch weitere Ausnahmen überall dort zeigen werden, wo man eine solche vollständige Reihe der Valenzbetätigung wie bei den Chloriden des Iridiums und Platins bisher nur deshalb nicht kannte, weil das kleine Existenzgebiet einer oder mehrerer Valenzen die Reihe niederer Stufen, also gewöhnlich bei hoher Temperatur, bisher lückenhaft ließ, deren Verbindungen nur bei strenger

Einhaltung des kleinen Temperatur- oder Druckgebietes darstellbar werden.

Über die Verflüchtigung von Platin und Iridium im Chlorstrom sei noch eine Bemerkung angefügt. Hier wie in Sauerstoff ist die Flüchtigkeit, und zwar mit der Temperatur steigend¹⁾, auch oberhalb der Temperatur beobachtet, bei welcher die Chlor- bzw. Sauerstofftension der Chloride oder Oxyde 1 Atm. ist, die Existenz der festen Phase (Chlorid bzw. Oxyd) neben Metall also unmöglich wird. Man hat daher zuweilen die Vermutung geäußert, daß endotherme Verbindungen die Flüchtigkeit bedingen, wie z. B. bei hoher Temperatur in dissoziiertem Kohlendioxyd, wobei das Metall als solches in der Vorlage sich findet. Allgemein kann jedenfalls auch ein exothermes Oxyd oder Chlorid unabhängig von der Beständigkeit der festen Phase sich verflüchtigen, so lange seine Konzentration in der Gasphase kleiner bleibt als dem Sublimationsdruck entspricht, der meist wächst mit steigender Temperatur und ebenso mit abnehmendem Partialdruck, also besonders in einem Chlor- bzw. Sauerstoff-Strom. Nur wenn in der Vorlage niedriger Temperatur das Metall als solches sich niederschlägt, das aber in dem Falle der Verflüchtigung von Iridium in dissoziierter Kohlensäure sekundär an kälterer Stelle infolge Reduktion durch Kohlenoxyd entstanden sein könnte, wird bei dem geringen Dampfdruck solcher Metalle²⁾ eine flüchtige endotherme stöchiometrische oder Adsorptions-Verbindung in Betracht kommen.

Bei den Chloriden und Oxyden des Platins und Iridiums erfolgt in Chlor bzw. Sauerstoff die Sublimation jedenfalls als exotherme Verbindung dieser Metalle, wie jetzt feststeht; als schwer kondensierbare starke Nebel z. B. entweicht Iridiumchlorid im Chlorstrom noch bei 980°, während der Chlordruck von festem IrCl bei 800° bereits > 1 Atm. ist.

Zusammenfassung.

1. Es wurde das Temperaturbeständigkeitsgebiet des Platin-tetra-, -tri- und -dichlorids durch Erhitzen im Chlorstrom eng umgrenzt und damit die beste Darstellungstemperatur gegeben.
2. Die Bildung eines gelbgrünen Monochlorids, PtCl , bei der Dissoziation des Dichlorids im Chlorstrom mit dem kleinen Existenzgebiet von 581—583° wurde nachgewiesen, ohne es rein darstellen zu können.
3. Die Dissoziationswärmen wurden berechnet. Die Valenzisobaren der Chloride sowohl des Iridiums wie des Platins lassen keine Regelmäßigkeit in den Beziehungen zu einander erkennen.

¹⁾ Näheres s. Dissertation Streicher, S. 63.

²⁾ Crookes, C. r. 12, II 232.

4. Die Verflüchtigung der beiden Metalle im Chlorstrom wurde studiert, die Bildung und Verflüchtigung exothermer Chloride im Gasraume auch oberhalb des Existenzgebiets ihrer festen Phase festgestellt.

Anhang: Über die Darstellung sauerstoff-freien Chlors.

Eine neuere Angabe¹⁾), daß das bekannte und bequeme Graebe-sche Verfahren zur Darstellung von Chlor aus Permanganat und Salzsäure zu völlig sauerstoff-freiem Gas führe, hat uns bei den Versuchen im Chlorstrome recht irregeführt. Sie soll daher kurz berichtigt²⁾ werden. Das nach Wedekinds Vorschrift entwickelte Gas aus wasser-gekühlter Salzsäure (1.16) enthält, wie wir fanden, 0.2—0.5 Vol.-Proz. Sauerstoff, das aus natürlichem Braunstein gewonnene: 0.2 Vol.-Proz.; aus Chlorhydrat erhaltenes ebensoviel, das aus Natriumbichromat dar-gestellte nur 0.1 %. Sauerstoff. Beispielsweise konnten wir nach einer gleichmäßig langsamen Cl_2 -Entwicklung aus KMnO_4 während 3 Stun- den 60 ccm über Natron aufgesammeltes Gas untersuchen, das zu 96.9 % aus Sauerstoff bestand. Die Menge Sauerstoff wächst be-trächtlich und ganz regelmäßig mit steigender Temperatur, so daß bei 30° die Sauerstoffmengen bereits 1.2 Vol.-Proz., bei 60° schon 3.74 und bei 80° gar 13.37 Vol.-Proz. des Gesamtgases beträgt. Ein Ein-fluß der Salzsäurekonzentration zwischen 24 und 38 % zeigte sich nicht.

Dagegen war zu Beginn der Entwicklung das Chlor am sauer-stoffreichsten und nach völliger Umwandlung des Permanganats in Mangandioxyhydrat selbst beim Erwärmen mit HCl völlig frei von Sauerstoff. In jeweils 300—400 ccm des aus diesem Rück-stande entwickelten Chlors war bis zu 60° Entwicklungstemperatur hinauf keine meßbare Menge Fremdgas vorhanden. In Übereinstim-mung damit steht, daß künstlich gefälltes Mangandioxyhydrat (86 %, von Merck), mit konzentrierter Salzsäure übergossen, ein gleich reines Chlorgas entwickelt, dessen Strom übrigens durch ge-lindes Erwärmen sehr gut regulierbar ist.

Erklärt wird die Sauerstoffentwicklung aus KMnO_4 vielleicht durch Zwischenbildung des Manganpentoxyds, auf dessen intermediäre Bildung bei der Reduktion von HMnO_4 (G. Just³⁾) auf Grund von Mes-sungen geschlossen hat; dies Pentoxyd zerfällt in Säure freiwillig unter Sauerstoffentwicklung und wird auch die Sauerstoffentwicklung

¹⁾ Wedekind, Z. Ang. 22, 1 580 [1909].

²⁾ Die ausführlichen Beleganalysen s. in Streichers Dissertation, S. 71, Darmstadt 1913.

³⁾ Ph. Ch. 76, 601 [1911]; nach Untersuchungen von J. D'Ans im hiesigen Institut ist Mn^V auch ein Zwischenprodukt der Reaktion zwischen Mn^{II} und Peressigsäure.

aus saurem KMnO_4 , selbst bei Gegenwart von Wasserstoff (V. Meyer), bedingen, die ähnlich stark mit steigender Temperatur wächst, wie das von uns im vorliegenden Falle gefunden wurde.

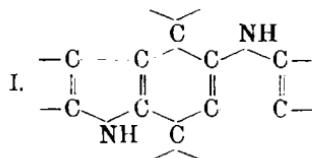
Man darf daher für die Gewinnung wirklich sauerstoff-freien Chlors keineswegs Permanganat, sondern nur Mangandioxyhydrat verwenden, und das entgegenstehende Resultat Wedekinds ist vielleicht durch die analysierte kleine Gasmenge (25—50 ccm) zu erklären oder auch dadurch, daß die Gasproben gegen Ende der Umwandlung von Permanganat in Dioxhydrat entnommen wurden und daher zufällig reiner waren.

197. O. Pilaty und K. Wilke:

Über das Tetramethyl-pyrrindochinon und einige andere Derivate des α, β -Dimethyl-pyrrols.

[Aus dem Chem. Labor. der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]
 (Eingegangen am 28. April 1913.)

Bei den Betrachtungen über die Konstitution des Blutfarbstoffes und seiner Verwandten kam der eine von uns zu dem Resultat, daß in diesen Farbstoffen ein dem Anthracen analoges, aus Pyrrolderivaten aufgebautes Gerüst anzunehmen sei, und zwar von folgender Form (I):



So konnte die Farbstoffnatur dieser physiologischen Farbstoffe auf den Typus der gefärbten Anthrachinon-Abkömmlinge zurückgeführt werden.

Daher erschien es uns wünschenswert, aus Pyrrolderivaten selbst ein solches Gebilde aufzubauen und zu untersuchen, ob dasselbe dem Anthrachinon analoge Eigenschaften besäße und einen genügenden Grund liefere, die Farbstoffnatur des Blutfarbstoffes und seiner Verwandten von einem solchen Gerüst abzuleiten.

Wir haben in der Tat aus α, β -Dimethyl-pyrrol- β' -monocarbon-säure ein solches Chinon erhalten können,

