

Die Oxydation des erhaltenen Glykols zu Acetophenon und Benzoesäure bestätigte einwandfrei, daß dem erhaltenen Glykol die Struktur des Methyl-hydrobenzoin zukommt, und also auch daß die Isomerisation des Benzyl-glykolaldehyds Phenyl-acetyl-carbinol liefert. Aus Methyl-benzoyl-carbinol wäre bei der Synthese Diphenyl-2.2-methyl-1-äthandiol-(1.2) entstanden, aus einem primären Oxy-keton — Phenyl-acetol — ein *asymm.* Phenyl-benzyl-äthylenglykol. Diese beiden Glykole können bei der Oxydation kein Acetophenon liefern.

1.5 g Methyl-hydrobenzoin (Schmp. 103—104°) wurden mit 1.5 g Chromtrioxyd in 50 ccm 80-proz. Essigsäure oxydiert. Die Reaktion verlief schon bei gewöhnlicher Temperatur, und erst nach ihrem Aufhören wurde das Gemisch auf 60—70° erhitzt. Aus den sauren Oxydationsprodukten wurde nur Benzoesäure (Schmp. 121°) erhalten, die durch leichte Sublimation und durch ihr Silbersalz charakterisiert wurde.

0.2030, 0.2595 g Sbst.: 0.0955, 0.1222 g Ag.

$C_7H_5O_2Ag$. Ber. Ag 47.16. Gef. Ag 47.04, 47.09.

Die neutralen Produkte bestanden aus Acetophenon²¹⁾, des ein Semi-carbazon mit dem Schmp. 200—204° lieferte.

0.1000, 0.1199 g Sbst.: 0.2236, 0.2682 g CO_2 , 0.0585, 0.0701 g H_2O . — 0.1091 g Sbst.: 22.5 ccm N (17°, 765 mm). — 0.0832 g Sbst.: 17.1 ccm N (17°, 765 mm).

$C_9H_{11}ON_3$. Ber. C 61.02, H 6.21, N 23.73. Gef. C 60.98, 61.01, H 6.50, 6.48, N 23.98, 23.90.

Die Untersuchungen wurden teilweise mit materieller Unterstützung des Komitees für die Chemisation der U. d. S. S. R. ausgeführt, dem wir zu Dank verpflichtet sind.

426. W. Manchot und G. Lehmann: Über einwertiges Platin¹⁾.

[Aus d. Anorgan. Laborat. d. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 11. Oktober 1930.)

Das Verhalten des Platins führt leicht zu dem Eindruck, daß aus seinen Verbindungen durch Reduktionsmittel mit großer Leichtigkeit stets die metallische Stufe entstehen müsse. Daher erschien die Aussicht, die einwertige Stufe des Platins zu bekommen, von vornherein gering. Indessen hat die Beschäftigung mit Platinverbindungen mir gezeigt, daß von der zweiwertigen Stufe zum Metall doch noch ein ziemlicher Sprung ist; denn durch Kohlenoxyd konnte — bei Abwesenheit von Wasser — selbst unter hohem Druck bisher nur das Carbonyl $PtCl_2(CO)_3$ der zweiwertigen Stufe erhalten werden im Gegensatz zum Ruthenium, bei welchem das Carbonyl der einwertigen Stufe $RuBr(CO)$ gewonnen wurde²⁾. Ich habe deshalb das Problem der Reduktion von Platinverbindungen zur einwertigen Stufe weiter verfolgt, und es gelang, ausgehend von dem komplexen Cyanür des zweiwertigen Platins, eine Lösung zu erhalten, welche stark reduzierende Eigenschaften besitzt.

²¹⁾ Beilsteins Handbuch d. Organ. Chem., 4. Aufl., Bd. VII, S. 271.

¹⁾ Vorgetragen in der Sitzung der Münchener Chem. Gesellschaft am 17. 7. 1930. vergl. Chem.-Ztg. 54, 620 [1930].

²⁾ Manchot u. Enk, B. 63, 1635 [1930].

Kalium-platin(II)-cyanür, $K_2Pt(CN)_4 + 3H_2O$, wird in etwa 1-proz. Lösung mit Natrium-amalgam (3-proz.) versetzt, die Wasserstoff-Entwicklung wird rasch lebhaft, und nach kurzer Zeit bereits kann man Reduktionswirkungen der Lösung aufs deutlichste feststellen. Bringt man die eventuell von einigen suspendierten grauen Quecksilber-Teilchen durch Filtrieren getrennte Lösung, welche farblos ist wie die ursprüngliche Flüssigkeit, mit ammoniakalischer Silber-Lösung zusammen, so bekommt man sofort starke Schwärzung. Die Flüssigkeit reduziert ferner Nylanders Wismut-Reagens und Cadmium-Lösung. Sie gibt mit Sublimat sogleich einen schwarzen Niederschlag und reduziert Sublimat auch dann, wenn sie in dessen saure Lösung eingegossen wird. Sie reduziert ferner, zumal wenn man von einer etwas konzentrierteren Platin(II)-cyanür-Lösung (etwa 10–20-proz.) ausgeht, Lackmus-Lösung, sowie alkalische Anthrachinon-sulfonsäure und saure Indigo-Lösung.

Bei Zugabe von Salzsäure entwickelt sich schon in der Kälte sofort reichlich Wasserstoff. Die Entwicklung wird mit konzentrierterer Salzsäure sehr lebhaft, während gleichzeitig der Geruch von Blausäure bemerkbar ist. Die farblose Lösung wird hierbei zuerst gelblich, dann braun bis braunrot. Kalium-platin(II)-cyanür besitzt kein Reduktionsvermögen und entwickelt auch keinen Wasserstoff.

Gießt man die reduzierte Flüssigkeit in angesäuerte Jodlösung, so wird letztere augenblicklich entfärbt. Mit der nicht reduzierten K_2PtCy_4 -Lösung ausgeführt, ergab der Versuch keinen Jodverbrauch.

Nach Blomstrand³⁾ addiert Kalium-platin(II)-cyanür Jod mit großer Leichtigkeit unter Bildung von $K_2Cy_4PtJ_2$, welches krystallisiert erhalten werden kann. Nähere Angaben fehlen. Später hat Holst⁴⁾, Blomstrands Mitarbeiter, Analysen von dieser Verbindung mitgeteilt. Sie soll an der Luft unveränderlich sein, während die analoge Bariumverbindung als sehr veränderlich beschrieben worden ist. Wir haben versucht, soweit es beim Fehlen näherer Angaben über die Darstellung möglich war, diese Verbindungen ebenfalls zu erhalten, und bekamen Produkte, welche der Beschreibung entsprechen, aber fortwährend Jod abspalten. Offenbar handelt es sich hier um additionelle Verbindungen von Perjodid-Typus. Auf jeden Fall wird unter Bedingungen, wo unsere reduzierte Lösung des Kalium-platin(II)-cyanürs Jod augenblicklich verbraucht von der nicht-reduzierten Lösung kein Jod verbraucht.

Die alkalische reduzierte Flüssigkeit ist beim Stehen verhältnismäßig beständig; bei Luft-Zutritt dauert es, je nachdem ob man sie öfter oder gar nicht bewegt, eventuell einige Stunden, bis das Reduktionsvermögen ganz verschwindet. Doch wird beim Schütteln Sauerstoff aufgenommen, und Titansäure zeigt dann durch Gelbfärbung Wasserstoffsuperoxyd an.

Die Reduktion läßt sich, außer mit Natrium-amalgam, auch sehr gut mit Kalium-amalgam, sowie, jedoch weniger gut, mit Calcium-Spänen bewirken, ferner durch elektrolytische Reduktion an der Kathode. Letztere erfordert aber mehr Zeit. Ebenso erhält man durch Eintragen von Aluminium-Grieß in die mit Kalilauge versetzte Lösung des Kalium-platin(II)-cyanürs eine reduzierende Flüssigkeit. Gleichzeitig wird aber Platin in erheblicher Menge schwarz abgeschieden, was bei gemäßigter Einwirkung von Natrium- oder Kalium-amalgam nicht der Fall ist. Nach unseren bisherigen Erfahrungen erhält man die besten Resultate mit Natrium- oder Kalium-amalgam. Ätzt man das Amalgam zunächst mit der Lösung

³⁾ B. 2, 202 [1869].⁴⁾ Bull. Soc. chim. France [2] 22, 347 [1874].

des Kalium-platin(II)-cyanürs an, gießt diesen Anteil ab und setzt neue Platin-Lösung zu, so kann man die von oberflächlicher Verunreinigung des Amalgams herrührende Trübung der Reaktionsflüssigkeit meist vermeiden. Barium-platin(II)-cyanür an Stelle des Kaliumsalzes gibt den gleichen Effekt.

Die reduzierende Lösung zeigt mittels der Berlinerblau-Probe deutlich freies Cyanid an, während das Platin(II)-salz selbst dies nicht tut. Es wird also ein Cyan-Ion vom Platin abgespalten.

Die reduzierte Flüssigkeit ist vollkommen klar und farblos, enthält also kein metallisches Platin (vergl. unt.). Katalytische Wirkungen von metallischem kolloidalem Platin kommen somit nicht in Betracht. Zum Überfluß haben wir die wasserklare reduzierende Lösung noch durch Membranfilter „mittel“ und Ultrafeinfilter „schnell“ laufen lassen und festgestellt, daß das Reduktionsvermögen hierdurch weder verschwand noch beeinträchtigt wurde, und auf dem Filter auch kein Rückstand blieb. Es macht ferner gar keinen Unterschied, ob man bei der Reduktion einen Elektrolyten, z. B. Natriumchlorid, in großer Menge zusetzt, und ebenso bleibt Fällung aus, wenn man die reduzierte Flüssigkeit nachträglich mit einer großen Menge Natriumchlorid versetzt.

Es braucht kaum erwähnt zu werden, daß Reduktionsversuche der gleichen Art mit Kalium-platin-chlorür, K_2PtCl_4 , oder Kalium-platin-chlorid, K_2PtCl_6 , sofort eine massenhafte Abscheidung von Platin liefern, welche aber ausbleibt, wenn man vorher dem Chlorür die entsprechende Menge Kaliumcyanid zugesetzt hat. Diese Mischung verhält sich natürlich gerade so, wie wenn man von fertigem Kalium-platin-cyanür, K_2PtCy_4 , ausgeht.

Messung des Reduktionsvermögens der reduzierten Platin-Lösung.

Kocht man zunächst die mit Natrium-amalgam reduzierte Lösung $\frac{1}{2}$ Stde. im Kohlensäure-Strom, so erfolgt nur sehr langsame Wasserstoff-Entwicklung, welche im Laufe von etwa $\frac{1}{2}$ Stde. 0.3 Äquivalente pro Atom Platin betrug. Diese Entwicklung ist schon von Anfang an sehr langsam und geht so langsam weiter, daß ihr Ende kaum zu erwarten ist. Beim Erhitzen im Vakuum statt im Kohlensäure-Strom war das Ergebnis ein ungefähr gleiches: 0.28 Äquivalente. Erst als das Kochen unter erneuter Zugabe von Wasser 4-mal wiederholt wurde bei einer Versuchsdauer von insgesamt 4 Stdn., wurde eine beträchtlich größere Menge Wasserstoff erhalten, nämlich im ganzen 0.83 Äquivalente.

0.1741 g Pt: 3.1 ccm H (red.), entspr. 0.3 Äquiv. — 0.2352 g Pt: 3.9 ccm H (red.), entspr. 0.28 Äquiv. — 0.1485 g Pt: 7.0 ccm H (red.) entspr. 0.83 Äquiv.

Platin-Abscheidung trat hier nicht ein.

Etwas unerwartete Ergebnisse lieferte die Zersetzung der reduzierten Lösung mit Säuren. Während man erwarten möchte, daß die Wasserstoff-Entwicklung im Maximum dem Übergang der 1-wertigen in die 2-wertige Stufe entsprechen müsse, zeigte sie sich hier weit größer und ging weit über 1 Äquiv. pro Atom Platin hinaus. In saurem Medium geht die Wasserstoff-Entwicklung viel schneller vor sich als in der ursprünglichen alkalischen Flüssigkeit und erreicht innerhalb einer guten Viertelstunde ein deutliches Ende. Die Menge des Wasserstoff-Gases zeigte sich abhängig von der Wasserstoff-ionen-Konzentration, mit deren Zunahme sie anstieg.

Dies zeigte sich bereits bei Handversuchen, bei welchen die alkalische Flüssigkeit zunächst mit Salzsäure neutralisiert und dann eine von Versuch zu Versuch steigende Menge Salzsäure zugesetzt wurde. Nachher hat Hr. Dr. H. Schmid noch eine weitere Versuchsreihe ausgeführt, bei welcher zunächst Essigsäure, später Salzsäure in steigender Menge zur Anwendung kam und die Wasserstoff-ionen-Konzentration am Ende jeder Operation elektrometrisch bestimmt wurde.

Bei den Versuchen mit Essigsäure p_H 4.9–3.0 stieg die Wasserstoff-Menge von 0.76 auf weit über 1 Äquiv., wobei natürlich Schwankungen auftreten — was übrigens allgemein für diese quantitativen Versuche gilt —, da naturgemäß der Effekt bei der Einwirkung des Natrium-amalgams nicht in jedem Falle gleich groß ausfallen und in verschiedenem Grade wieder rückläufig geworden sein kann. In all diesen Fällen erhielt man eine rotbraune Flüssigkeit, während gleichzeitig deutliche Abscheidung von Platin auftrat. Bei Anwendung von verd. und konz. Salzsäure wurde keine Abscheidung von Platinmetall beobachtet. Die Flüssigkeit färbte sich rotbraun und enthielt einen rotbraunen Niederschlag, während der Wasserstoff mit konz. Salzsäure bis auf 1.56 Äquiv. stieg.

p_H 4.9, 0.1400 g Pt: 6.1 ccm H (red.), entspr. 0.76 Äquiv. — p_H 3.86, 0.1226 g Pt: 6.4 ccm H (red.), entspr. 0.89 Äquiv. — p_H 3.12, 0.1217 g Pt: 8.9 ccm H (red.), entspr. 1.27 Äquiv. — p_H 2.99, 0.1111 g Pt: 7.7 ccm H (red.), entspr. 1.19 Äquiv. — p_H 0.15, 0.1066 g Pt: 7.0 ccm H (red.), entspr. 1.15 Äquiv. — p_H konz. HCl, 0.1312 g Pt: 11.8 ccm H (red.), entspr. 1.56 Äquiv. Platin-Abscheidung trat bei den ersten vier Versuchen ein, nicht bei den zwei letzten.

Eigentümlich ist das Verhalten der reduzierten Flüssigkeit gegen Cyankalium. Während die reduzierte Lösung bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam Wasserstoff entwickelt, wird diese Entwicklung auf Zusatz von viel Cyankalium ziemlich lebhaft, und beim Kochen wird der Wasserstoff sehr rasch entbunden. Auch in diesem Fall beträgt seine Menge deutlich mehr als 1 Äquiv. pro Atom Platin. Platin-Abscheidung trat hier nicht ein.

5 % KCN, 0.1236 g Pt: 9.1 ccm H (red.), entspr. 1.28 Äquiv. — 10 % KCN, 0.1164 g Pt: 7.9 ccm H (red.), entspr. 1.2 Äquiv. — 0.2022 g Pt: 15.1 ccm H (red.), entspr. 1.3 Äquiv.

Der entwickelte Wasserstoff besaß bei allen diesen Versuchen keine reduzierenden Eigenschaften, war also frei von Kohlenoxyd. Seine Menge wurde stets durch Explosions-Analyse kontrolliert.

Durch welchen Reaktions-Mechanismus dieses Plus an Wasserstoff entsteht, läßt sich im einzelnen zurzeit schwer angeben. Wahrscheinlich hängt die Erscheinung mit der Neigung des Platins, hochwertige Verbindungsstufen zu bilden, zusammen, wie auch der Umstand zu bestätigen scheint, daß beim Palladium, wo sonst ähnliche Erscheinungen wie beim Platin auftreten, dieses Plus an Wasserstoff nicht beobachtet wurde. Durch die Behandlung mit Säuren wird der Cyan-Komplex weitgehend zerstört, und es tritt eine sehr verwickelte Reaktionsfolge ein; vielleicht auch sekundäre, katalytisch verstärkte Reduktions-Wirkungen der Blausäure. Auf jeden Fall ist die Reaktionsfolge eine ganz andere als in alkalischem Medium, wo die Wasserstoff-Entwicklung dem Übergang der 1-wertigen in die 2-wertige Stufe entspricht. Ohne mit dem Folgenden Endgültiges sagen zu wollen, denken wir uns die Erscheinungen so, daß teilweise direkte Oxydation der 1-wertigen Stufe auf Kosten von Wasser oder Blausäure erfolgt, welche über die 2-wertige Stufe hinausgeht; denn wir beobachteten bei der Ein-

wirkung von Salzsäure Niederschläge, welche nach ihren Eigenschaften und Verhalten den in der Literatur beschriebenen und schwer genau definierbaren Oxychloriden des 4-wertigen Platins nahestehen. Wenn sich also die 3-wertige Stufe bildet, so könnte diese durch Disproportionierung in 2- und 4-wertige Stufe umgewandelt werden, eine Disproportionierung, welche für die 3-wertige Stufe des Platins durch die schönen Arbeiten von Lothar Wöhler⁵⁾ bekannt ist. Daneben tritt eine andere Umwandlung der 1-wertigen Stufe auf in Gestalt einer Disproportionierung, welche einerseits zu höherwertigem Platin, andererseits zu Platinmetall führt. Wenn die Konzentration der Wasserstoff-Ionen zunimmt, tritt diese Disproportionierung zurück und die Wasserstoff liefernde Reaktion in den Vordergrund etwa so, daß Platin in äußerst feiner Verteilung auftritt und im Moment der Entstehung gelöst wird.

Durch feine Verteilung werden auch die schwereren Metalle der auflösenden Wirkung von Agenzien bekanntlich zugänglicher, als es bei dem massiven Metall der Fall ist. Instruktiv ist in dieser Beziehung das Verhalten unserer reduzierenden Flüssigkeit gegen Cyankalium. Denn wie schon oben bemerkt, tritt ein solches Plus an Wasserstoff auch beim Kochen mit Kaliumcyanid auf, während hier die Abscheidung von metallischem Platin ausbleibt. In diesem Fall ist es ohne weiteres verständlich, daß sehr fein verteiltes Platin von Cyankalium in dem Moment wieder aufgelöst wird, wo es zur Ausscheidung gelangt. Wir erinnern an eine alte Angabe von Deville und Debray⁶⁾, der zufolge Platin beim Erhitzen mit Cyankalium-Lösung Wasserstoff entwickelt. Wir haben diese Angabe bestätigen können, wie es schon andere Autoren getan haben (vergl. die Handbücher). Das starke Lösungsvermögen des Cyankaliums schon bei gewöhnlicher Temperatur gegenüber fein verteiltem Metall zeigt sich hier auch bei dem Verhalten der reduzierten Platin-Lösung gegen ammoniakalisch-alkalische Silber-Lösung. Wir haben oft die Beobachtung gemacht, daß die Lösung des 1-wertigen Platins, wenn sie mit sehr konz. Cyankalium-Lösung versetzt war, die ammoniakalische Silber-Lösung nicht reduzierte, während andere Reduktionen, z. B. die von Nylanders Wismut-Reagens, deutlich waren. Dieses Versagen gegenüber Silber beruht darauf, daß fein verteiltes Silber von Cyankalium sehr rasch aufgelöst wird und daher bei genügender Anwesenheit desselben überhaupt nicht auftreten kann. Gibt man zu einer schwachen Lösung des 1-wertigen Platins ammoniakalische Silber-Lösung, so löst sich der entstehende Niederschlag bei Zusatz von Cyankalium in wenigen Augenblicken wieder völlig auf. Hierdurch können eventuell Täuschungen entstehen. Übrigens ist auch die Wismut-Fällung merklich in Cyankalium löslich.

Die Löslichkeit von Platin in Cyankalium ist um so deutlicher, je feiner das Platin verteilt ist. Dies zeigte sich sehr deutlich bei Versuchen, das Potential der Lösung des 1-wertigen Platins gegenüber einer platinirten Platin-Elektrode zu bestimmen (vergl. unt.). Hierbei haben wir nämlich beobachtet, daß die Platinierung bei längerem Verweilen in der Cyankalium-Lösung innerhalb einer Wasserstoff-Atmosphäre, also bei Ausschluß von Sauerstoff, sich je nach der Dauer des Versuches mehr oder weniger stark in Cyankalium auflöst. Man kann dies am Schwinden des schwarzen Platin-

⁵⁾ B. 42, 3958, 4100 [1909].

⁶⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 82, 241 [1876].

Überzuges schon mit dem bloßen Auge sehr deutlich erkennen. Auch konnte in dem Kaliumcyanid, welches in der Wasserstoff-Atmosphäre mit der platinieren Elektrode einige Zeit in Berührung gewesen war, Platin gefunden werden.

Auch bei der Einwirkung des Jodes in saurer Lösung zeigte sich ein Mehrverbrauch von Oxydationsmitteln. Gibt man die Platin(I)-Lösung im Überschuß zu der stark sauren Jod-Lösung, so wird letztere augenblicklich entfärbt. Ist aber das Jod im Überschuß, so wird die Flüssigkeit intensiv dunkel, d. h. sie zeigt die Farbe der Platinjodwasserstoffsäure, H_2PtJ_6 , an, welche übrigens durch Thiosulfat reduziert wird. Jod-Verbrauch: 1.7, 1.82, 1.37, 1.35 Äquiv. Es ist jedoch schwer zu beurteilen, ob es sich bei dieser Bildung von PtJ_4 um einen primären oder um einen sekundären Vorgang handelt. Doch erkennt man auch hieraus wieder die große Neigung des Platins, die 4-wertige Stufe zu bilden.

Auch bei der Titration mit Ferricyankalium, bei welcher wir die alkalische Platin(I)-Lösung zu alkalischem Ferricyankalium⁷⁾ gaben und das gebildete Ferrocyanid mit Permanganat potentiometrisch titrierten, wiesen die Ergebnisse auf über 1 Äquiv. hinausgehenden Verbrauch des Oxydationsmittels hin. Doch war die Methode in diesem Fall nicht scharf.

Potential der reduzierten Platin-Flüssigkeit.

Wir haben ferner Versuche angestellt, um das Potential der Platin(I)-Lösung an platinierter Platin zu messen. Das Potential einer 0.032-molaren Lösung von K_2PtCy_4 , welche mittelst Natrium-amalgams reduziert war, ergab sich bei einem Versuch zu -0.726 Volt, bei einem anderen zu -0.783 Volt, während eine Mischung gleicher Art, aber ohne vorangehende Reduktion, welche also die gleiche Menge Kalium-platin(II)-salz, Natronlauge und Cyankalium enthielt, nach $\frac{1}{2}$ Stde. den Wert von -0.601 Volt zeigte. Dieser Wert fiel aber bei längerer Fortsetzung des Versuches allmählich ab und näherte sich dem Wert der reduzierten Platin-Flüssigkeit. Im Hinblick auf unsere, oben erwähnte Beobachtung, nach welcher die Platinierung der Platin-Elektrode innerhalb der Wasserstoff-Atmosphäre beim Verweilen in Cyankalium sich merklich löst, schließen wir hieraus, daß allmählich auch in der ursprünglich nicht reduzierten Platin(II)-Lösung 1-wertiges Platin entsteht, sei es, daß das Platin sich direkt in der 1-wertigen Form löst, sei es, daß Reduktion des Platincyanürs durch hydrierende Wirkung des Platinmohrs zustande kommt. Hierbei ist natürlich zu berücksichtigen, daß die Konzentration der so etwa entstehenden Platin(I)-Lösung hinter der bei dem anderen Versuch von vornherein eingebrachten zurückbleiben muß. Wir haben den Zusatz von Cyankalium deshalb gemacht, weil ja bei der Reduktion des Platin(II)-cyanürs durch Natrium-amalgam freies Cyankalium auftritt. Der Versuch zeigt, daß die Potential-Bestimmung durch die Löslichkeit des Platins in Cyankalium beeinträchtigt wird.

Als wir bei Versuchen, das komplexe Cyanür des 1-wertigen Platins zu isolieren, seine Lösung bei Wasserbad-Temperatur oder im Vakuum eindampften, zeigte sich allmählich Gasentwicklung, welche besonders deutlich wurde, als feste Substanz auszukristallisieren begann. Die auskristallisierende Substanz ist das zurückgebildete Kalium-platin(II)-cyanür, dem

⁷⁾ Grube, Ztschr. Electrochem. 32, 561 [1926].

ein wenig von der viel leichter löslichen Verbindung des 1-wertigen Platins anhängt. Letztere bleibt größtenteils in der Lösung, so daß beim Abfiltrieren oder Abpressen die Flüssigkeit viel stärkere Reduktions-Wirkungen zeigt als der hinterbleibende feste Rückstand. Auch wenn man bei solchen Versuchen, die Verbindung des 1-wertigen Platins in festem Zustand zu gewinnen, bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum eindunstet, tritt Gasentwicklung nach einiger Zeit deutlich auf, in all den letztgenannten Fällen offenbar dadurch verursacht, daß durch Wegdampfen des Wassers die Konzentration des bei dem Reduktionsprozeß entstehenden Cyankaliums verstärkt wird.

Wir möchten schließlich noch erwähnen, daß wir in sehr zahlreichen Versuchen die Frage geprüft haben, ob etwa eine andere reduzierende Substanz hier auftritt, welche die Ursache des Reduktionsvermögens und der Wasserstoff-Entwicklung sein könnte. Doch ließ sich nichts feststellen. Hydroxylamin und Hydrazin kommen nicht in Betracht, auch nicht Kohlenoxyd, welches übrigens Wismut-Lösung nicht reduziert. Reduktion von Blausäure zu anderen Produkten als Methylamin, insbesondere zu reduzierenden Produkten, kommt auch nicht in Betracht, auch nicht Ameisensäure, weil sie die Reduktions-Wirkungen der reduzierten Platincyanür-Lösung nicht zeigt, auch nicht bei Gegenwart von Kalium-platin(II)-cyanür; ebenso wenig konnten wir durch Zugabe einer reichlichen Menge Ameisensäure zur reduzierten Lösung bei deren Zersetzung eine Vermehrung der Wasserstoff-Entwicklung erzielen. Auch bekamen wir keinen Wasserstoff, wenn wir die mit Säure durch Kochen zersetzte Lösung nachträglich mit Ameisensäure versetzten und erhitzen. Ebenso wenig kommen Reduktionsprodukte von Ameisensäure in Betracht, wobei noch zu bemerken ist, daß die reduzierende Substanz aus der Lösung durch Abdestillieren selbst im Vakuum nicht verflüchtigt werden kann.

Wir haben zugleich untersucht, ob Reduktions-Vermögen und Entwicklung von Wasserstoff auf Verunreinigung des Amalgams oder des Kalium-platin(II)-cyanürs durch andere Elemente beruhen könnten. Aber Leerversuche mit Amalgam ergaben keine reduzierende Flüssigkeit. Ebenso wenig konnte in dem Kalium-platin(II)-cyanür eine Verunreinigung durch ein anderes Element aufgefunden werden. Die Firma Heraeus berichtete uns bezüglich des Reinheitsgrades des uns gelieferten Kalium-platin-cyanürs: „Zur Herstellung des Präparates gehen wir von chemisch reinem Platin mit einem Reinheitsgrad von mindestens 99.9% Reinplatin aus. Da die Herstellung zwei Krystallisationsprozesse, einmal als Kalium-platin-chlorür, das andere Mal als Kalium-platin-cyanür, bedingt, ist mit größter Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß das Präparat Kalium-platin-cyanür, wie es Ihnen geliefert wurde, vollständig frei von Platin-Beimetallen ist.“ Übrigens müßte, wenn Verunreinigung des Platinsalzes durch ein anderes Element die Ursache von Wasserstoff-Entwicklung und Reduktionsvermögen wäre, diese Beimengung eine sehr beträchtliche sein.

Wir glauben hiernach, daß unsere Beobachtungen sich nicht anders deuten lassen als durch den Schluß, daß hier die 1-wertige Stufe des Platins vorliegt. Wenn somit die 1-wertige Stufe des Platins als nachgewiesen angesehen werden darf, drängt sich die Frage auf, ob sie an den katalytischen Wirkungen dieses Elementes beteiligt ist. Die komplexen Cyanide gehören zu den beständigsten Verbindungs-Typen. Die 1-wertige Stufe wird bei anderen Verbindungs-Typen, z. B. Oxyd oder Chlorid, voraussichtlich meist

noch weniger beständig sein und nur vorübergehend auftreten. Aber gerade über solche rasch entstehende und vergehende Verbindungen der I-wertigen Stufe könnten Vorgänge katalytischer Art ihren Weg nehmen. Man kann sich hiernach z. B. vorstellen, wie es zugeht, daß manche Hydrierungen mit Platin zufolge der merkwürdigen Beobachtung von Willstätter zeitweiliger Sauerstoff-Zufuhr bedürfen⁸⁾. Wenigstens dürfte solchen Vorstellungen ein heuristischer Wert zukommen. Dies zeigte sich sogleich als die beim Platin gemachten Erfahrungen auf das ihm an katalytischer Wirkung so nahe stehende Palladium angewendet wurden. Man gelangte zu ganz ähnlichen Ergebnissen beim Palladium wie beim Platin, was in der nachfolgenden Mitteilung gezeigt werden soll.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, welche Mittel zur Beschaffung von Material zu diesen Versuchen bewilligt hat, möchte ich hiermit meinen besonderen Dank zum Ausdruck bringen.

Die Versuche werden fortgesetzt.

427. W. Manchot und H. Schmid: Über einwertiges Palladium.

[Aus d. Anorgan. Laborat. d. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 14. Oktober 1930.)

Trägt man in eine verdünnte Lösung von Kalium-palladium(II)-cyanür, K_2PdCy_4 , Natrium-amalgam ein, so wird letzteres lebhaft zersetzt, und man kann in der Flüssigkeit alsbald Cyanid mit der Berlinerblau-Reaktion nachweisen, was bei dem komplexen Cyanür selbst nicht gelingt. Die eventuell von Quecksilber-Partikelchen filtrierte Flüssigkeit (vergl. die voranstehende Mitteil.) besitzt starkes Reduktionsvermögen. Sie reduziert ammoniakalische Silber-Lösung sofort. Sublimat-Lösung gibt sogleich eine schwarze Fällung. Ebenso fällt beim Eingießen in angesäuertes Sublimat sofort Quecksilber. Cadmium-Lösung wird schwarz gefällt, ebenso Nylanders Wismut-Reagens und alkalische Bleilösung. Alkalische Anthrachinon-sulfonsäure wird schon in der Kälte sofort rot. Auch Anthrachinon selbst geht sehr rasch mit roter Farbe in Lösung, zumal wenn das Anthrachinon nach Befeuchten mit Alkohol in Natronlauge suspendiert wird. Lackmus-Lösung wird sofort gebleicht. Die entfärbte Lackmus-Lösung bläut sich beim Stehen an der Luft von oben her und wird beim Umschütteln wieder blau, beim ruhigen Stehen sehr rasch wieder farblos. Der Versuch läßt sich oft wiederholen, bis Erschöpfung des Reduktionsvermögens eingetreten ist. Beim Eingießen in angesäuerte Jod-Lösung wird Jod verbraucht.

Die Reduktions-Wirkungen sind unter gleichen Bedingungen schneller und energischer als mit dem I-wertigen Platin, wie namentlich im Verhalten gegen Anthrachinon-sulfonsäure, Lackmus-Lösung und insbesondere alkalische Blei-Lösung hervortritt, welche letztere von der Platin(I)-Lösung nicht reduziert wird. Beim Schütteln mit Luft oder Sauerstoff oxydiert sich die Lösung rasch. Nach dem Ansäuern bekommt man dann mit Titan-Reagens starke Gelbfärbung. Es entsteht also Wasserstoffperoxyd wie

⁸⁾ B. 54, 193 [1921].