

367. W. Pullinger: Ueber Platin-Kohlenoxyd-Verbindungen.

[Mittheilung aus dem chemischen Institute der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 13. Juli; mitgetheilt von Hrn. Lothar Meyer.)

Gelegentlich einiger leider vergeblicher Versuche, die Dampfdichte der von Schützenberger¹⁾ entdeckten Verbindungen von Platinchlorür und Kohlenoxyd zu bestimmen, hat Hr. W. Pullinger einige der Mittheilung werthe Beobachtungen gemacht.

Als zur Darstellung der flüchtigen Schützenberger'schen Verbindungen Platinschwamm in einem Verbrennungsrohr im Gasofen auf 250° C. zuerst im Chlorstrom, dann in Kohlenoxyd erhitzt wurde, blieb an der Stelle des Metalles eine verhältnissmässig geringe Menge einer nicht flüchtigen, in der Hitze lebhaft rothen, in der Kälte canariengelben krystallisierten Substanz. Dieselbe ist im Gegensatze zu den von Schützenberger entdeckten Substanzen ganz luftbeständig. Sie zieht zwar aus der Luft etwas Feuchtigkeit an, verliert diese aber bei 105° vollständig wieder, ohne eine wahrnehmbare Veränderung zu erleiden. In Wasser ist sie löslich und scheidet sich anscheinend unverändert in kleinen gelben Krystallen wieder aus. In Alkohol ist sie wenig, in Vierfachchlorkohlenstoff so gut wie gar nicht löslich. Stark erhitzt entwickelt sie Chlor und Phosgen.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 105° bis zu constantem Gewicht getrocknet, das Platin in essigsaurer Lösung durch Magnesium reducirt, das Chlor im Filtrate durch Silbernitrat gefällt und der Rest als Kohlenoxyd berechnet.

Es wurde gefunden:

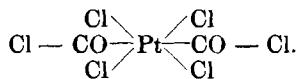
Platin	40.36 pCt.
Chlor	44.71 »
Wasser	4.19 »
Kohlenoxyd	10.74 »

Da das Wasser in der ursprünglichen Substanz nicht vorhanden sein konnte, seine Menge auch von einem einfachen stöchiometrischen Verhältniss zu den anderen Bestandtheilen ziemlich abweicht, ist es wohl als lediglich hygroskopisch aufgenommen zu betrachten. Auf wasserfreie Substanz berechnet ergibt sich aus der Analyse:

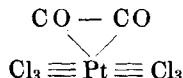
	Gefunden	Ber. für $\text{PtCl}_6\text{C}_2\text{O}_2$
Platin	42.12	42.01 pCt.
Chlor	46.66	45.89 »
Kohlenoxyd	11.32	12.08 »
	100.00	100.00 pCt.

¹⁾ Ann. chim. phys. [4] 21, 350; Ann. Chem. Pharm. 8 Suppl. 242.

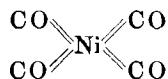
Die Zusammensetzung entspricht also ziemlich genau einer Verbindung aus Platinchlorür und Kohlenoxychlorid: PtCl_2 , 2COCl_2 , oder vielleicht:



Im Anschlusse an Schützenberger's Formeln $\text{Cl}_2 \equiv \text{Pt} \equiv \text{CO}$ und $\text{Cl}_2 \equiv \text{Pt} < \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \\ \text{CO} \end{smallmatrix} >$ (a. a. O. S. 253) könnte man auch die Verkettung:



annehmen, wo dann das Platin, analog den Osmium, achtwerthig erschien, wie das Nickel in der von Mond, Langer und Quincke¹⁾ entdeckten Verbindung



entsprechend der Stellung des Metalles in Familie VIII.

Ein Versuch, dieselbe Verbindung durch Erhitzen von Platinchlorür in einem Strome von Phosgen zu erhalten, führte nicht zum Ziele. Wegen ihres grofsen Chlorgehaltes erschien es möglich, sie aus wasserfreiem Platintetrachlorid und Kohlenoxyd zu gewinnen. Es wurde daher krystallisierte Platinchlorwasserstoffsäure in einem Strome von trockenem Chlorwasserstoff entwässert, was gut gelingt, ohne dass die Substanz ihre Löslichkeit einbüsst, und dann in trockenem Kohlenoxyd erhitzt. Aber auch hier wurde nicht die gesuchte Verbindung, sondern statt ihrer Chlor neben einer mäfsig grofsen Menge der Schützenberger'schen flüchtigen Verbindungen erhalten.

Man kann die beschriebene Verbindung vielleicht vorläufig als »Phosgenplatinchlorürk« oder »-chlorid« bezeichnen, bis es gelingt, sie in gröserer Menge zu erhalten und genauer zu untersuchen.

Von den flüchtigen Schützenberger'schen Verbindungen: Carbonylchloroplatinit, COPtCl_2 (Schmp. 195°), Dicarbonylchloroplatinit, $\text{C}_2\text{O}_2\text{PtCl}_2$ (Schmp. 142°) und der Verbindung beider, Sesquicarbonylchloroplatinit, $\text{C}_3\text{O}_3\text{Pt}_2\text{Cl}_4$ (Schmp. 130°) wurden besonders die beiden ersten etwas näher auf ihr Verhalten geprüft, um die Bedingungen ihrer vollständigen Verflüchtigung kennen zu lernen.

Durch Wasser werden sie, wie schon Schützenberger beobachtete, sehr leicht unter Schwärzung zersetzt, indem etwa die Hälfte

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 628c.

des Platins in Lösung geht, während die andere Hälfte als schwarzes Pulver sich niederschlägt. Dieser Niederschlag ist jedoch kein Platinmohr, wie Schützenberger annahm; denn er ist sowohl in Salzsäure, wie auch in Salpetersäure leicht löslich¹⁾.

Geschmolzen und wieder erstarrt sind beide Verbindungen dem Einflusse der Feuchtigkeit weniger zugänglich als in losen Krystallen, so dass man ohne zu grosse Schwierigkeiten mit ihnen arbeiten kann.

In trockenen Gasen, wie Luft, Kohlensäure, Kohlenoxyd, selbst in Chlor sind sie bei gewöhnlicher Temperatur ganz beständig. In Phosgengas bildeten sich kleine Tröpfchen einer gelben Flüssigkeit, wahrscheinlich einer Lösung der Substanz in verdichtetem Phosgen; denn flüssiges Phosgen, mit der Platinverbindung im zugeschmolzenen Rohre erhitzt, löst sie auf und lässt sie in der Kälte wieder austrocknen.

Schützenberger hat gezeigt, dass beim Erhitzen in Kohlenoxyd die an diesem Bestandteile ärmere Verbindung in die reichere übergeht, und dass der umgekehrte Vorgang beim Erhitzen in Kohlensäure stattfindet. Wie letzteres Gas verhält sich auch trockene Luft. Die 2 CO enthaltende Verbindung schmilzt, schäumt auf, erstarrt und schmilzt nochmals bei 190°, um sich bei wenig höherer Temperatur zu zersetzen. In Wasserstoff wird die Verbindung bei ihrem Schmelzpunkte sofort reducirt. Chlor bewirkt die Schmelzung schon bei 80—90° C. Die Masse schäumt auf, erstarrt wieder bei 115° und schmilzt nochmals bei 140° unter Zersetzung. Auch im Vacuum trat beim Erhitzen theilweise Zersetzung ein.

Die einzigen Gase, in denen eine Verflüchtigung und damit eine Dampfdichtebestimmung nach dem Verfahren von Victor Meyer möglich erschien, waren darnach Kohlenoxyd, Kohlensäure und Phosgen; doch ist in keinem derselben eine befriedigende Beobachtung gelungen. Das Dampfdichte-Gefäss wurde in dem von mir 1880 beschriebenen Luftbade²⁾ erhitzt, das eine oben und unten sehr nahezu gleiche und bei richtiger Regulirung des Gasdruckes lange constant bleibende Temperatur erzeugt. Die zwischen 200° und 400° mit beiden Verbindungen angestellten Versuche lieferten keine übereinstimmenden Zahlen, da entweder unvollständige Verdampfung oder

¹⁾ Nachdem diese Notiz bereits geschrieben war, finde ich in dem Berichte »über die Thätigkeit der physikalisch-technischen Reichsanstalt« (Berlin, Julius Springer) S. 19 die Angabe, dass Platin-Kohlenoxydverbindungen in wässrige Lösung übergeführt werden können.

²⁾ Diese Berichte XIII, 991 a. Dieser seither noch vervollkommennte Ofen ist durch das Preisverzeichniß und die Lieferungen des hiesigen Mechanikers Edmund Bühler wohl ziemlich allgemein bekannt geworden.

Zersetzung, meist beide zugleich eintraten, obschon der grösste Theil des dunkelgelbrothen Dampfes sich bei der Abkühlung wieder zu schönen, eisblumenähnlichen Krystallen an der Glaswand verdichtete, also unzersetzt geblieben war. Da es schien, als ob der Asbest die Zersetzung vermehrte, so liessen wir ein Stückchen Substanz ohne Eimerchen aus der Fallvorrichtung¹⁾ unmittelbar in die leere Birne fallen. Aber auch hier bedeckte sich die Glaswand mit einem dünnen russähnlichen Ueberzug, der in Salzsäure löslich, also kein Platinmetall war. Endlich haben wir noch eine Vorrichtung versucht, die für schwere Dämpfe zweckmässig ist. Ich liess die Birne in der Mitte etwas einschnüren und legte vor dem Anschmelzen des Rohres auf diese Verengerung eine runde Scheibe von Platindrahtnetz. Auf diese fiel die ohne Eimerchen eingebrachte Substanz; ihr schwerer Dampf sank abwärts, so dass stets eine ungesättigte Atmosphäre die Substanz umgab. Aber auch hier wurde selbst bei einer 250° nicht übersteigenden Temperatur jener russähnliche Absatz beobachtet.

Da es möglich erschien, dass vielleicht die entsprechenden Brom- oder Jodverbindungen beständiger sein könnten, so wurde deren Darstellung versucht.

Platinbromür, analog dem Chlorür, aus Platinschwamm und Brom darzustellen gelang nicht. Es wurde daher zuerst Platinwasserstoffbromid nach Victor Meyer und Zublin²⁾ durch Erhitzen von Platinschwamm mit Brom und Bromwasserstoff im Rohre auf 180° dargestellt, welche Darstellung sich übrigens auch im offenen Gefässe bewirken lässt. Aus dem durch Eindampfen erhaltenen Bromide wurde nach Topsöe³⁾ das Bromür durch Erhitzen und Auswaschen des rückständigen Bromides gewonnen. Das Bromür war kohlschwarz, wenn nicht über 180° erhitzt worden, bei 250° oder noch höherer Temperatur dargestellt, dagegen dunkelbraun. Die Zersetzung des Tetrabromides war noch nicht vollständig, nachdem es vier Stunden lang in einem Luftstrome sogar auf 310° erhitzt worden war.

Platintetrajodid wurde erhalten durch Auflösen von Platinschwamm in Jod- und Jodwasserstofflösung, Eindampfen der dunkelrothen Lösung zur Trockne, Erhitzen des Rückstandes im Luftbade auf 180° und Auswaschen mit Wasser. Statt des erwarteten Di-jodides wurde so das Tetrajodid erhalten, ein Körper von bemerkenswerther Beständigkeit, der selbst an schmelzende Soda nicht alles Jod abgiebt. Mit Magnesium und Essigsäure reducirt lieferte er 28.2 pCt. Platin, während für PtJ₄ sich 27.7 berechnen.

¹⁾ Diese Berichte XIII, 991a.

²⁾ Diese Berichte XIII, 404a.

³⁾ Jahresbericht für 1868, 274.

Die Einwirkung des Kohlenoxydes auf Platinbromür ist der auf das Chlorür ähnlich. Das Bromür wurde in einem Schiffchen in ein Verbrennungsrohr eingeführt, dessen stromabwärts gerichtetes Ende U-förmig gebogen war, so dass es als Vorlage diente. Der wagerechte Theil mit dem Schiffchen wurde in einem Verbrennungsofen allmählich erhitzt, während ein langsamer Strom von trockenem Kohlenoxyd durchgeleitet wurde. In dem vorderen Theil des Rohres sammelte sich ein Sublimat, das aus gelben und weissen Krystallen und einem ziegelrothen Pulver bestand. Bei 180° schmolz der Inhalt der Schiffchens zu einer dunkelrothen Flüssigkeit und zeigte nur noch sehr geringe Flüchtigkeit. Das in dem Uförmigen Rohrtheile befindliche wurde dann in einem Paraffinbade geschmolzen und noch länger als eine Stunde Kohlenoxyd durchgeleitet, um, nach Analogie mit der Chlorverbindung, womöglich ein Dicarbonylbromplatinit zu erhalten, das sich jedoch unter diesen Umständen nicht bildete.

Die bei der Abkühlung in rothen Nadeln erstarrende Masse zeigte in vier verschiedenen Proben den Schmelzpunkt:

177.5⁰ 177.5⁰ 178.0⁰ 178.0⁰ i. M. 177.7⁰.

Sie wurde im Platintiegel mit einem grossen Ueberschusse reiner Soda geschmolzen. Die Schnelze war dunkelblau, wahrscheinlich durch das dem von Bunsen¹⁾ beschriebenen Kaliumsubchloride analoge Natriumsubbromid. Das Platin wurde ausgewaschen, gegläut und gewogen und im Filtrate das Brom in gewöhnlicher Weise bestimmt, das Kohlenoxyd aus dem Verlust berechnet. Die Analyse ergab:

	I	II	Mittel	Berechnet
Platin	50.44	50.33	50.38	50.90
Brom	41.50	41.03	41.26	41.79
Kohlenoxyd	8.06	8.67	8.36	7.31

Die Analysen stimmen ziemlich nahe mit der auf die Formel PtBr_2CO berechneten Zusammensetzung überein, nur dass der als Kohlenoxyd berechnete Verlust etwas zu gross gefunden wurde. Wahrscheinlich war also eine geringe Menge einer mehr Kohlenoxyd enthaltenden Verbindung beigemengt.

Das Kohlenoxydbromplatinit ist gegen Feuchtigkeit viel weniger empfindlich als das entsprechende Chlorür. Es kann geraume Zeit an der Luft liegen, ohne sich dunkel zu färben. In Wasser löst es sich zunächst mit rother Farbe auf, giebt aber sehr rasch eine schwarze Abscheidung, welche in Bromwasserstoff löslich ist. In absolutem Alkohol löst sich die ursprüngliche Verbindung mit braun-

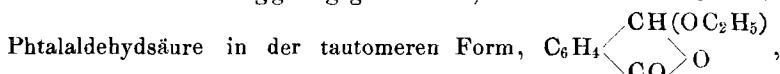
¹⁾ Pogg. Ann. 113, 345.

rother Farbe ohne Abscheidung. In einem Strome von Kohlensäure geschmolzen verliert sie Kohlenoxyd und scheint in Platinbromür überzugehen. Da sie erheblich schwieriger zu verflüchtigen war als das Chlorplatinit, so haben wir die Bestimmung der Dampfdichte nicht erst versucht.

368. C. Graebe und A. Landriset: Einwirkung von Cyankalium auf Phtalaldehydsäure.

(Eingegangen am 15. Juli.)

In der schönen Arbeit von Guido Goldschmidt und Leo Egger über Einwirkung von Cyankalium auf Opiansäureäthyläther, welche in dem kürzlich erschienenen Heft der Monatshefte für Chemie (XII, 49) enthalten ist, erwähnen dieselben auch unsere Notiz, dass aus Phtalaldehydsäureäther und Cyankalium Diphtalyl entsteht. Mit Recht führen sie an, dass diese nur in einer Fussnote enthaltene Mittheilung leicht übersehen werden konnte. Unsere Beobachtungen stimmen vollkommen mit denen der genannten Chemiker überein. Wir erhielten anfangs bei Anwendung von wenig Cyankalium eine geringe Ausbeute; doch war bei einstündigem Erwärmen von 2.5 g Phtalaldehydsäureäthyläther mit 0.5 g Cyankalium und Alkohol von 90 pCt. genügend entstanden, um eine Analyse auszuführen und die wichtigsten Eigenschaften (Löslichkeit und Schmelzpunkt 334°) festzustellen. Bei Anwendung gleicher Gewichtsttheile des Aethers und von Cyankalium und 95 prozentigem Alkohol hatten sich beim Erwärmen am aufsteigenden Kühler während einer Stunde an Diphtalyl 15 pCt. (auf die Menge des Aethers bezogen) gebildet, während Goldschmidt und Egger aus 5 g Ester, 6 g Cyankalium und absolutem Alkohol 20—22 pCt. erhielten. Wie auch diese Chemiker beobachtet haben, erhält man so das Diphtalyl vollkommen farblos, während es nach allen anderen Darstellungsmethoden mehr oder weniger gelb gefärbt erhalten wird und sehr schwierig ganz zu entfärben ist. In Betreff der Erklärung dieser Diphtalylbildung schliessen wir uns der von Goldschmidt und Egger gegebenen an, dass hierbei der Ester der



reagire. Hierfür spricht auch die Beobachtung, dass Cyankalium in wässriger Lösung in ganz anderer Weise auf Phtalaldehydsäure einwirkt. Es tritt hier Benzoïnbildung ein. Wir haben bisher diese