

Berechnet für $(C_8H_5O_3)_2Cu$	Gefunden für das Salz der <i>p</i> -Säure	<i>m</i> -Säure
Cu 17.57	17.61	17.83 pCt.

Löst man 1 Molekül der Aldehydobenzoësäure in verdünntem Alkali und fügt 1 Molekül Hydroxylaminchlorhydrat hinzu, so fallen nach circa 15 stündigem Stehen geringe Mengen eines weissen Körpers aus, welche sich auf Zusatz von wenig Wasser sofort lösen und wohl das Alkalischalz der Benzaldoximcarbonsäure darstellen. Auf Zusatz von Salzsäure fällt die Benzaldoximcarbonsäure, $C_6H_4 \cdot CH : NOH$ krystallinisch aus. Die *p*-Verbindung schmilzt bei 208 bis 210°; ihre Analyse ergab:

Ber. für $C_6H_7NO_3$	Gefunden
N 8.47	8.32 pCt.

Die *m*-Verbindung schmilzt bei 165° unter Zersetzung. Werden molekulare Mengen der Aldehydobenzoësäuren und Phenylhydrazin in Essigsäure gelöst, so scheidet sich beim Stehen das entsprechende *p*-resp. *m*-Hydrazen aus; letzteres schmilzt bei 112—115°, ersteres bei 212—214°.

385. F. Mylius und F. Foerster: Ueber die Verbindungen des Kohlenoxydplatins.

Vorgetragen von F. Mylius in der Sitzung vom 13. Juli.

[Mittheilung aus der physikalisch-technischen Reichsanstalt.]

Bei Gelegenheit von Versuchen über die Herstellung reinen Platins sind wir mit den merkwürdigen flüchtigen Verbindungen des Platinchlorürs mit Kohlenoxyd bekannt geworden, welche Schützenberger¹⁾ im Jahre 1868 entdeckt und eingehend beschrieben hat. Bei dem Studium derselben sind wir zu Beobachtungen gelangt, welche die Kenntniss dieser Substanzen wesentlich vervollständigen und vielleicht auch einiges allgemeinere Interesse bieten.

Schützenberger hat festgestellt, dass bei dem Ueberleiten von Chlor und Kohlenoxyd über Platin schwamm bei einer Temperatur von etwa 250° ein krystallinisches schmelzbares Sublimat entsteht, in welchem die drei flüchtigen Verbindungen $PtCl_2$, $CO - PtCl_2$, $2CO - 2PtCl_2$, $3CO$ enthalten sind. Die Trennung dieser Substanzen gelang durch Behandlung des Robproductes mit Chlorkohlen-

¹⁾ Schützenberger, Ann. de chim. et de phys. [4] 15, 100 und 21, 350.

stoff. Die Verbindungen sind durch bestimmte Schmelzpunkte wohl definiert und lassen sich durch Hinzutreten oder durch Verlust von Kohlenoxyd unter bestimmten Bedingungen wechselseitig in einander überführen. Man kann sie nicht in wässrige Lösung bringen; sie zerfallen bei der Berührung mit Wasser unter Abscheidung von Platin und der Bildung von Kohlensäure und Chlorwasserstoff im Sinne der folgenden Gleichungen:

1. $\text{PtCl}_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Pt} + 2 \text{HCl} + \text{CO}_2$,
2. $\text{PtCl}_2, 2 \text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Pt} + 2 \text{HCl} + \text{CO}_2 + \text{CO}$,
3. $2 \text{PtCl}_2, 3 \text{CO} + 2 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{Pt} + 4 \text{HCl} + 2 \text{CO}_2 + \text{CO}$.

Den kohlenoxydhaltigen Substanzen kommt die Fähigkeit zu, sich noch mit anderen Stoffen zu verbinden¹⁾; bei dem Einleiten von Ammoniak in die durch Chlorkohlenstoff bewirkte Lösung wurden die Verbindungen PtCl_2CO , 2NH_3 und $\text{PtCl}_2, 2 \text{CO}, 2 \text{NH}_3$ bei dem Zusammenbringen mit Aethylen der Körper PtClCO , C_2H_3 isolirt.

Die Reihe der durch Schützenberger untersuchten kohlenoxydhaltigen Platinverbindungen ist damit abgeschlossen. Es ist uns nicht bekannt geworden, ob in den 20 Jahren, welche seit den Mittheilungen Schützenberger's verflossen sind, ein anderer Chemiker sich ernstlich mit diesen Körpern beschäftigt hat; bei der Zusammstellung unserer Versuchsergebnisse erfahren wir jedoch, dass in den letzten Monaten ausser uns auch W. Pullinger²⁾ das Studium der erwähnten Platinverbindungen wieder aufgenommen und in der Englishischen chemischen Gesellschaft am 4. Juni d. J. über seine Versuche berichtet hat.

In Rücksicht hierauf scheint es uns geboten, die Ergebnisse unserer Untersuchung bekannt zu machen, obwohl dieselbe in mancher Hinsicht noch einer Vervollständigung bedarf³⁾.

Verhalten des Kohlenoxydplatinchlorids gegen Salzsäure.

Das Material zu unseren Versuchen wurde nach den Angaben von Schützenberger dargestellt. Der in einem langen Glasrohr enthaltene möglichst reine Platinschwamm wurde, wie der genannte Forscher empfiehlt, bei erhöhter Temperatur abwechselnd einem Strome von Chlor und Kohlenoxyd ausgesetzt, oder beide Gase wurden gleichzeitig in bestimmtem Tempo über das Platin geleitet; im vorderen Theile des Rohres sammelt sich bei richtiger Führung der Operation das Reactionsproduct als ein Sublimat von hellgelben Nadeln oder als orangerothe leicht krystallinisch erstarrende Flüssigkeit an. Die Temperaturerhöhung geschah mit Hilfe eines mit Rück-

¹⁾ Schützenberger, Bull. de la soc. chim. [2], 14, 97.

²⁾ Proceedings of the Chem. Society 1891, 111.

³⁾ Eine mündliche Mittheilung darüber hat der Eine von uns der Gesellschaft bereits im November vorigen Jahres gemacht.

flüsskühler versehenen kupfernen Mantels, in welchem Chinolin im Sieden gehalten wurde, sodass sich die Reaction bei etwa 235° vollzog. Wir können die genannten Angaben von Schützenberger über den Verlauf des Processes bestätigen; es gelang uns aber bei der genannten Temperatur nicht, das Kohlenoxydplatinchlorür zu erhalten, wenn wir an Stelle von Chlor und Kohlenoxyd Phosgengas anwandten, während Schützenberger¹⁾ auch mit Hilfe dieses Gases die Verbindung gewonnen hat, auch brauchte bei unseren Versuchen die Verflüchtigung einer bestimmten Menge Platins mehr Zeit, als man nach seiner Angabe vermuthen sollte.

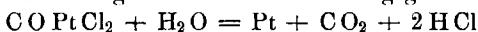
Es wird vom Entdecker der kohlenoxydhaltigen Platinverbindungen hervorgehoben, dass die Abscheidung des Platins bei ihrer Zersetzung durch Wasser nicht ganz vollständig sei; ein kleiner Theil des Metalles geht in das wässrige Filtrat über und kann daraus der Hauptsache nach durch Schwefelwasserstoff gefällt werden. »Die Wirkung des Wassers,« sagt Schützenberger, »ist also complexer als die erwähnte Gleichung anzeigt, welche nur die Hauptzersetzung ausdrücken soll.«

Nach unseren Beobachtungen beruht die Unvollständigkeit der Platinabscheidung durch Wasser darauf, dass die bei der Reaction selbst entstehende Salzsäure einen Theil des Kohlenoxydplatinchlorürs vor der Zersetzung schützt. Die Verbindung COPtCl_2 hat einen deutlich ausgesprochenen basischen Charakter, denn bei dem Uebergiessen mit concentrirter Salzsäure löst sie sich leicht zu einer citronengelben Flüssigkeit auf, in welcher man eine Verbindung der Substanz mit Chlorwasserstoff annehmen muss. Diese Substanz, welche der Platinchlorwasserstoffsäure vergleichbar wäre, ist jedoch wegen ihrer Leichtlöslichkeit und ihrer Unbeständigkeit nicht isolirbar; man kann aber aus weiteren Beobachtungen den Schluss ziehen, dass in der Lösung die Verbindung COPtCl_2 , HCl enthalten ist, in welcher der Wasserstoff durch metallische Radicale ersetzt werden kann. Verdampft man die salzaure Lösung im Vacuum schnell zur Trockne, so verflüchtigt sich mit der Salzsäure zugleich der gebundene Chlorwasserstoff, und es hinterbleibt unter geringer Platinabscheidung ein gelber, in Nadeln krystallisirter Rückstand, welcher wiederum die Verbindung COPtCl_2 darstellt; eine Chlorbestimmung in der Substanz ergab 23.97 pCt., während die genannte Verbindung 24.16 pCt. erfordert; geschieht das Verdampfen der salzauren Lösung aber auf dem Wasserbade, so findet selbst auf wiederholten Zusatz von Salzsäure eine völlige Zersetzung statt, und es hinterbleibt metallisches Platin.

In der Lösung bleibt das Kohlenoxydplatinchlorid nur vor der Zersetzung geschützt, wenn die anwesende Salzsäure eine höhere Concent-

¹⁾ Schützenberger, Ann. chim. phys. 21, 354.

tration besitzt. Bei der Verdünnung der Lösung mit Wasser ist zunächst keine Veränderung wahrnehmbar. Sobald aber die hydrolytische Zersetzung des salzauren Kohlenoxydplatinchlorids durch weiteren Zusatz von Wasser einen bestimmten Grad erreicht hat, nimmt die Lösung plötzlich eine tief braunschwarze Färbung an; nach einiger Zeit senkt sich dann das ausgeschiedene Platin in dichten Flocken zu Boden. Die von Schützenberger ermittelte Zersetzungsgleichung:



gilt hier mit der Einschränkung, dass ein sehr kleiner Theil der Substanz noch unverändert in der sauren Flüssigkeit enthalten ist. Ausser der Concentration der Säure ist für die Störung des Gleichgewichtes in der Lösung noch der Gehalt an gelöster Substanz und die Temperatur maassgebend; eine verdünnte Lösung, welche bei 20° noch gelb erscheint, kann sich schon bei leichtem Erwärmen schwarz färben. Das Gleichgewicht der Lösung ist dann dauernd gestört und lässt sich durch nachträgliches Abkühlen oder Hinzufügen von Salzsäure nicht wieder herstellen; nur in vereinzelten Fällen war, im Anfange des Farbenumschlagens, eine derartige Erscheinung zu beobachten, was nur aus der Existenz kohlenoxydhaltiger Zwischenproducte erklärt werden kann.

Es bedarf kaum der Erwähnung, dass die Zersetzung der Substanz nach der Schützenberger'schen Gleichung vollkommen ist, wenn die in der Lösung vorhandene Säure durch Alkali übersättigt wird.

Das ausgeschiedene Platin schwarz lässt sich leicht mit Wasser auswaschen; es enthält, wie auch das von Schützenberger erhaltene, eine Spur Chlor, bietet aber hinsichtlich seiner Contactwirkungen die bekannten Erscheinungen dar; bei starkem Erwärmen wird es compacter und geht in die graue Modification über. Gemäss seiner Darstellungsweise besitzt das so erhaltene Metall einen Grad von Reinheit, welcher dem nach den meist üblichen Reinigungsmethoden gewonnenen Platin nicht zukommt. Die ausführliche Begründung dieser Thatsache bleibt einer späteren Mittheilung vorbehalten.

Den Reagentien gegenüber besitzt die salzaure Lösung des Kohlenoxydplatinchlorids ein kräftiges Reductionsvermögen; sie fällt Silber aus Silbernitratlösungen, Gold aus Goldchlorid, Quecksilber und Calomel aus Sublimatlösungen. Durch Zinnchlorür wird die Lösung stark gelbroth gefärbt; in Berührung mit concentrirter Schwefelsäure und einer Spur Furfurol liefert sie eine purpurrothe Färbung; man wird hier an die Pettenkofer'sche Gallensäurereaction erinnert und an die Möglichkeit, dass auch bei dieser das Kohlenoxyd eine Rolle spielen kann.

Während die Verbindung COPtCl_2 unzersetzt in die salzaure Lösung übergeht, ist eine saure Lösung der kohlenoxydreicheren Sub-

stanzen von Schützenberger nicht herstellbar; dieselben verlieren in Berührung mit Salzsäure Kohlenoxyd, und die entstandene Lösung enthält die kohlenoxydärmere Verbindung:



Die Herstellung der salzauren Lösung des Kohlenoxydplatin-chlorids geschieht daher am einfachsten, indem man das bei der Reaktion zwischen Platin, Chlor und Kohlenoxyd erhaltene Sublimat mit concentrirter Salzsäure einige Zeit in Berührung lässt. Unter den Gasen, welche hierbei entweichen, befindet sich ausser Kohlenoxyd noch Kohlensäure; in der Lösung aber ist nichts anderes vorhanden als die Verbindung $COPtCl_2$; insbesondere ist weder Platinchlorür noch Platinchlorid darin nachweisbar; erst bei monatelangem Stehen an der Luft macht sich ein Oxydationsprocess geltend, durch welchen eine kleine Menge Platinchlorid gebildet wird.

Doppelsalze des Kohlenoxydplatinchlorids.

Wie mit Chlorwasserstoff vereinigt sich das Kohlenoxydplatin-chlorid mit löslichen Chloriden zu Doppelsalzen. Die Verbindungen mit Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Ammoniumchlorid, Zinkchlorid u. s. w. sind gelb gefärbt und krystallisirbar, aber so leicht löslich und durch Wasser so leicht zersetzbare, dass ihre Isolirung Schwierigkeiten macht. Man erhält dagegen mit den salzauren Salzen organischer Basen eine Reihe wohldefinirter Verbindungen, welche nach der Formel $COPtCl_2 \cdot RHCl^1$) zusammengesetzt sind. Die Verbindungen leiten sich also in der Weise von der Säure $HPtCOCl_3$ ab, dass der Wasserstoff derselben durch das substituirte Ammonium ersetzt ist. Von einer Darstellung der Doppelsalze mit den typischen Basen der Fettreihe, Methylamin, Di- und Trimethylamin, musste Abstand genommen werden, weil sie ausserordentlich leicht löslich sind, dagegen erhält man das

salzaure Amylamin-Kohlenoxydplatinchlorid,

wenn eine Lösung von salzaurem Amylamin mit der salzauren Lösung des Kohlenoxydplatinchlorids zusammengebracht wird. Die sich sogleich abscheidenden goldgelben Krystallblättchen sind ziemlich leicht in verdünnter Salzsäure löslich und lassen sich daraus umkrystallisiren; sehr leicht löslich sind sie in Alkohol und in Essigäther, etwas schwerer in Aether, Benzol und Chloroform, welches man ebenfalls als Mittel zur Krystallisation benutzen kann; durch Wasser wird das Salz unter Schwarzfärbung zersetzt. Der Körper schmilzt bei 184° und zersetzt sich bei weiterem Erhitzen; unter den flüchtigen Producten der Zersetzung befindet sich immer etwas Kohlenoxydplatinchlorid,

¹⁾ R soll die einsäurige Base bedeuten.

welches leicht zur Bildung von »Platinspiegeln« Veranlassung giebt¹⁾. Die Bestimmung des Platins durch Glühen der hier erwähnten Doppel-salze setzt daher eine vorherige Zerstörung derselben durch Eindampfen mit Ammoniak voraus; behufs der Bestimmung des Chlors wurde die Substanz mit reinem Aetznatron im Nickeltiegel geschmolzen. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab Werthe, welche der Formel COPtCl_2 , $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{NHCl}$ entsprechen.

	Theorie		Versuch			
			I.	II.	III.	IV.
C ₆	72	17.26	17.64	—	—	— pCt.
H ₁₄	14	3.35	3.36	—	—	— »
N	14	3.35	—	3.68	—	— »
O	16	3.84	—	—	—	— »
Pt	194.8	46.68	—	—	46.50	— »
Cl ₃	106.5	25.52	—	—	—	25.49 »
	417.3	100.00				

Salzsaurer Anilin-Kohlenoxydplatinchlorid.

Dieses Salz erhält man durch Hinzufügen einer salzsauren Anilinlösung zu dem salzsauren Kohlenoxydplatinchlorid; es bildet fettglänzende gelbe Blättchen, welche in warmer Salzsäure ziemlich leicht löslich sind; in den gebräuchlichen Lösungsmitteln löst es sich schwer, wird aber von Alkohol und von Essigäther leicht aufgenommen. Bei raschem Erhitzen schmilzt das Salz zwischen 210° und 212° unter Schwarzfärbung und Gasentwicklung, auch hier tritt bei der Zersetzung ein platinhaltiges Sublimat auf. Die für die Formel



berechneten Werthe stimmen mit den bei der Analyse gefundenen gut überein; die Substanz wurde bei 100° getrocknet.

	Theorie		Versuch			
			I.	II.	III.	IV.
C ₇	84	19.84	19.87	—	—	— pCt.
H ₈	8	1.89	1.92	—	—	— »
N	14	3.31	—	3.39	—	— »
O	16	3.78	—	—	—	— »
Pt	194.8	46.02	—	—	46.09	— »
Cl ₃	106.5	25.16	—	—	—	24.96 »
	423.3	100.00				

¹⁾ Es ist nicht ausgeschlossen, dass der Verlust an Platin, welchen man so häufig bei Platinbestimmungen der organischen Doppelsalze wahrnimmt, bisweilen auf dieselbe Ursache zurückzuführen ist; bei dem Erhitzen der Substanzen fehlt es dem Platin nicht an Gelegenheit, mit Kohlenoxyd und Chlor in Reaction zu treten.

Salzsäures Pyridin-Kohlenoxydplatinchlorid.

Die Verbindung COPtCl_2 , $\text{C}_5\text{H}_5\text{NHCl}$, nach Art der schon erwähnten Doppelsalze dargestellt, bildet durchsichtige goldgelbe Prismen von starkem Glanze; sie lassen sich aus verdünnter Salzsäure umkristallisiren; bei längerer Berührung mit Wasser färben sie sich schwarz. Im Vacuum getrocknet ergab die Substanz bei der Analyse folgende Werthe.

	Theorie		Versuch			
		I.	II.	III.	IV.	pCt.
C ₆	72	17.59	17.76	—	—	—
H ₆	6	1.47	1.57	—	—	»
N	14	3.42	—	2.95	—	»
O	16	3.91	—	—	—	»
Pt	194.8	47.59	—	—	47.50	—
Cl ₃	106.5	26.02	—	—	—	25.76
		100.00				»

Salzsäures Chinolin-Kohlenoxydplatinchlorid.

Entsprechend der Natur der darin enthaltenen Base ist dieses Doppelsalz, auf die gebräuchliche Art gewonnen, in wässrigen Lösungsmitteln schwer löslich und ziemlich beständig; es lässt sich ohne Zersetzung in warmem Wasser lösen; aus Salzsäure krystallisiert es in hellgelben ansehnlichen Nadeln, welche sich leicht in Alkohol und in Essigäther lösen und bei 166° schmelzen; einige Grade darüber findet Zersetzung statt. Wie die Analyse zeigt, entspricht die Substanz der Formel COPtCl_2 , $\text{C}_9\text{H}_7\text{NHCl}$.

	Theorie		Versuch			
		I.	II.	III.	IV.	pCt.
C ₁₀	120	26.13	26.22	—	—	—
H ₈	8	1.74	1.88	—	—	»
N	14	3.05	—	3.38	—	»
O	16	3.48	—	—	—	»
Pt	194.8	42.41	—	—	42.54	—
Cl ₃	106.5	23.19	—	—	—	23.13
	459.3	100.00				»

Das Pyridin- und das Chinolinsalz erfahren unter verschiedenen Bedingungen interessante Umsetzungen, welche der Eine von uns in einer besonderen Mittheilung zu besprechen gedenkt.

Aus der sehr grossen Anzahl von möglichen Doppelchloriden sind nur die oben genannten dargestellt worden; die wenigen Beispiele lassen aber erkennen, dass in dem Kohlenoxydplatinchlorid ein neues Reagens zur Charakterisirung organischer Basen gegeben ist. Die Doppelsalze sind meist etwas leichter löslich, als diejenigen vom Typus $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{R}\text{HCl}$, welche sich vom gewöhnlichen Platinchlorid

ableiten, doch sind auch zahlreiche unlösliche Niederschläge darstellbar; dieselben werden namentlich mit Hilfe von Alkaloidlösungen erhalten. So z. B. liefert salzaures Brucin ein krystallisiertes, in Wasser unlösliches Doppelsalz, welches jedoch nicht näher untersucht wurde.

Bestimmung des Kohlenoxyds auf volumetrischem Wege.

Obwohl der Gehalt der soeben beschriebenen Verbindungen an Kohlenoxyd durch die Elementaranalyse derselben ausreichend bewiesen werden konnte, war es doch wünschenswerth, eine Reaction zu besitzen, durch welche das Kohlenoxyd aus den Substanzen in gasförmigem Zustande abgeschieden und als solches erkannt werden kann; die früheren Mittheilungen über die Kohlenoxydverbindungen enthalten keine Angaben nach dieser Richtung.

Wir haben gefunden, dass alle hierher gehörigen Verbindungen das in ihnen enthaltene Kohlenoxyd als Gas entwickeln, wenn man sie mit einer Auflösung von Cyankalium übergiesst. In der That ist uns dieses Reagens vielfach von Nutzen gewesen, wenn wir erkennen wollten, ob Proben einer neu gebildeten Substanz Kohlenoxyd enthielten oder nicht. Die Reaction verläuft im Sinne der folgenden Gleichung:



Das über Kalilauge aufgesammelte Gas wird zum allergrössten Theile durch salzaure Kupferchlorürlösung absorbiert; in der Regel bleibt aber ein kleiner Rest (3—8 pCt. des Gases) übrig, welcher sich als Wasserstoff erweist. Andererseits haben wir festgestellt, dass bei der Cyankaliumreaction eine sehr kleine Menge Kohlensäure gebildet wird, welche man mit Hilfe von Barytwasser erkennen kann. Man wird daher nicht fehlgehen mit der Annahme, dass dabei unter Mitwirkung des Wassers eine Nebenreaction stattfindet nach der Gleichung:



Es wäre hierbei nicht richtig vorauszusetzen, dass sich das Kohlenoxyd mit Wasser in Kohlensäure und Wasserstoff zerlegt hat; vielmehr ist es wahrscheinlich, dass sich in der alkalisch reagirenden Cyankaliumlösung neben der Wirkung der locker gebundenen Blausäure auch diejenige des Alkali bemerkbar macht, infolge deren einerseits Kohlensäure und andererseits Platin gebildet wird, und dass der auftretende Wasserstoff erst durch Einwirkung des frei werdenden Platins auf das Cyankalium entsteht:



Für die gasvolumetrische Bestimmung des Kohlenoxyds in den Verbindungen sind offenbar diese Nebenreactionen nicht schädlich, da

für das verlorene Volumen Kohlenoxyd ein gleiches Volumen Wasserstoff eintritt und zugleich die Kohlensäure durch Absorption verschwindet.

Man führt die Bestimmungen zweckmässig in der Weise aus, dass man aus dem Kölbchen, welches die zu analysirende Verbindung enthält, zunächst die Luft durch einen Strom von Kohlensäure verdrängt und darauf eine zur Umsetzung ausreichende Menge concentrirter Cyankaliumlösung mittels Scheidetrichter einfließen lässt; das sich entwickelnde Gas wird in einem mit Kalilauge gefüllten »Azotometer« aufgefangen; zur Vollendung der Bestimmung ist es nothwendig, die entstandene Lösung zum Sieden zu erhitzen und das entwickelte Gas durch Kohlensäure völlig in das Absorptionsrohr hinüberzudrängen.

Als Beispiel der Analyse soll hier die Bestimmung des Kohlenoxyds in dem beschriebenen Chinolin-Doppelsalze erwähnt werden; aus 0.5165 g der Substanz wurden 23.1 ccm Gas (corrigirtes Volumen) erhalten, entsprechend einem Gehalt der Verbindung an Kohlenoxyd von 5.6 pCt. Die Verbindung $C_9H_7NHCl, PtCOCl_2$ verlangt 6.1 pCt. Das Kaliumplatincyanür ist aus der Lösung leicht zu isoliren. Bei der Analyse der einmal umkristallisierten, lufttrocknen Substanz wurden folgende Werthe erhalten:

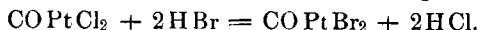
	Berechnet	Gefunden			
	für $K_2Pt(CN)_4, 3H_2O$	I.	II.	III.	
$3H_2O$	12.53	12.73	—	—	pCt.
K_2	18.14	—	17.51	—	»
Pt	45.19	—	—	44.12	»

Umsetzungen des Kohlenoxydplatinchlorids auf nassem Wege.

Obwohl das Kohlenoxyd, wie oben angeführt wurde, ohne Schwierigkeit aus dem Kohlenoxydplatinchlorid und seinen Verbindungen gasförmig isolirt werden kann, bleibt es unter anderen bestimmten Verhältnissen sehr fest mit dem Platinchlorür vereinigt; man vermag die Verbindung z. B. mit concentrirter Schwefelsäure zu erwärmen, ohne dass sie zerstört wird. Andererseits kann man aber, wie die folgende Ausführung beweisen soll, auf nassem Wege das Kohlenoxyd zugleich mit dem Platin vom Chlor trennen und so das Kohlenoxydplatin in andere Verbindungen überführen.

Kohlenoxydplatinbromid.

Wenn man die salzaure Lösung des Chlorides in einem Strome von Bromwasserstoff oder unter wiederholtem Hinzufügen gelöster Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbade zum Trocknen verdampft, geschieht eine Umsetzung nach folgender Gleichung:



Aus dem dabei erhaltenen Rückstande, welcher etwas Platin und Platinbromür enthält, gewinnt man durch Umkristallisiren aus heissem Benzol sogleich das reine Bromid, COPtBr_2 , in Gestalt orangeroth gefärbter Nadeln, welche bei $181-182^\circ$ ohne wesentliche Zersetzung schmelzen. Die Substanz löst sich in heissem Benzol ziemlich leicht, ist aber unlöslich in Ligroin und lässt sich wie das Chlorid aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiren. Durch Wasser wird der Körper gemäss Schützenberger's Reaction augenblicklich unter Abscheidung von Platin, Kohlensäure und Bromwasserstoff zersetzt; die Isolirung und Aufbewahrung der hygroskopischen Substanz erfordert also einige Sorgfalt; auch durch Alkohol tritt Zersetzung ein.

Die Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz ergab:

	Theorie		Versuch		
	I.	II.	III.	pCt.	
Pt	194.8	50.89	51.04	—	—
Br_2	160	41.79	—	41.72	— »
CO	28	7.32	—	—	7.04 »
	382.8	100.00			

Die Bestimmung des Kohlenoxyds wurde ebenso wie in allen später zu erwähnenden Fällen nach der gasvolumetrischen Methode ausgeführt.

Das Bromid ist, entsprechend dem Chlorid, in Bromwasserstoff-säure sehr leicht löslich; auch hier erhält man mit den Bromiden an-organischer und organischer Basen eine Reihe von Doppelsalzen, welche zum Theil prächtig krystallisiren und leicht isolirbar sind; es wurde nur das Pyridindoppelsalz analysirt, welches sich aus Bromwasserstoff umkristallisiren lässt und gelbe Nadeln bildet; es schmilzt zwischen 203° und 205° ohne Zersetzung. Die Analyse zeigt, dass der Substanz die Formel $\text{COPtBr}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{NHBr}$ zukommt.

	Berechnet	Gefunden
Pt	35.88	35.53 pCt.
Br	44.21	44.16 »

Das Salz löst sich in Alkohol auf, wird aber durch Wasser, besonders beim Erwärmen, zersetzt.

Es gelang nicht, die Verbindung des Bromids mit Bromwasserstoff, $\text{COPtBr}_2 \cdot \text{HBr}$, welche den Doppelsalzen zu Grunde liegt, zu isoliren; auch hier fand, wie in dem Falle des Chlorids, bei allen Versuchen eine vollständige Verflüchtigung der Säure statt; dass aber eine solche Verbindung besteht, geht schon daraus hervor, dass es nicht gelingt aus der bromwasserstoffsauren Lösung eine Spur der Substanz durch Schütteln in Benzol überzuführen; wohl aber giebt die benzolische Lösung alles Bromid beim Schütteln an Bromwasserstoffsaure ab. In ähnlicher Weise kann das Bromid durch Chlorwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure fixirt werden.

Versuche, das Bromid auf trockenem Wege durch Ueberleiten von Brom und Kohlenoxyd über erhitzten Platinschwamm zu gewinnen, führten zu einer Substanz von den oben erwähnten Eigenschaften; wir haben unsere Versuche nach dieser Richtung aber abgebrochen, als uns bekannt wurde, dass Pullinger in der schon citirten Mittheilung das von ihm auf trockenem Wege aus Kohlenoxyd und Platinbromür erhaltene Kohlenoxydplatinbromid bereits beschrieben hat. Die Schmelztemperatur desselben liegt nach Pullinger's Angabe bei 177° , während wir sie für die umkristallisierte Substanz um einige Grade höher fanden.

Kohlenoxydplatinjodid.

Wenn man die salzaure Lösung des Koblenoxydplatinchlorids mit verdünnter Jodwasserstoffsäure versetzt, so erhält man einen ziegelrothen amorphen Niederschlag, welcher sich ohne Zersetzung mit Wasser waschen lässt. Die getrocknete Substanz färbt sich mit Alkali schwarz und entwickelt mit Cyankaliumlösung Kohlenoxyd. Dieser Niederschlag ist nicht das gesuchte Jodid; er enthält jedoch Jod und stellt ein Zwischenprodukt dar, welches noch der näheren Untersuchung bedarf; in Benzol und in Alkohol ist die Substanz ebenso unlöslich wie in Wasser; eine Probe des getrockneten Körpers ergab einen Gehalt an 54.2 pCt. Platin.

Zur Charakterisirung des Niederschlages sei noch erwähnt, dass er nicht entsteht, wenn an Stelle der Chloridlösung eine bromwasserstoffsäure Bromidlösung zur Anwendung kommt. Der Niederschlag löst sich leicht in Jodwasserstoffsäure; nach dem Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne bleibt ein trockener Rückstand, welchen man nur mit heißem Benzol zu behandeln braucht, um sogleich das reine Jodid zu erhalten. Noch einfacher ist es, das rohe Gemisch der kohlenoxydhaltigen Chloride mit concentrirter Jodwasserstoffsäure direct einzudampfen; es erfolgt dabei eine stürmische Entwicklung von Kohlenoxyd und Kohlensäure (vergl. den Abschnitt über das Chlorid); der so erhaltene trockene Rückstand hinterlässt bei der Behandlung mit Benzol immer etwas Platin und Platinjodide, welche sich nicht lösen.

Das Jodid scheidet sich aus dem erkaltenden benzolischen Filtrat in Form von rothen mit violettem Oberflächenschimmer versehenen stabförmigen Krystallen ab; die Farbe derselben erinnert an Chromsäure. Die Substanz ist kaum noch flüchtig; sie schmilzt nicht ohne Zersetzung zwischen 140° und 150° und giebt schon bei wenig erhöhter Temperatur Joddämpfe ab. Im Vacuum getrocknet ergab die Substanz bei der Analyse Werthe, welche gestatten, das Jodid CO PtJ_2 dem Chlorid und dem Bromid an die Seite zu stellen.

	Theorie		Versuch		
	I.	II.	III.		
Pt	194.8	40.85	41.23	—	— pCt.
CO	28	5.87	—	5.53	— »
J ₂	254	53.28	—	—	53.26 »
	476.8	100.00			

An der Luft ist das Jodid beständig und nicht hygroskopisch. Die Zersetzung desselben durch Wasser verläuft ziemlich träge und führt zu jodhaltigen dunklen Niederschlägen, die nicht weiter untersucht wurden; Alkalien setzen Platin in Freiheit und Cyankaliumlösung Kohlenoxydgas, wie schon durch die Analyse angedeutet wurde. Die Krystalle lösen sich leicht in Benzol und in Aether; die alkoholische Lösung trübt sich beim Erwärmen, indem sich Platinjodür, später Platin daraus absetzen.

Gegen Jodwasserstoffsaure und lösliche Jodide verhält sich der Körper, wie man es aus seiner Analogie mit dem Chlorid und Bromid erwartet; es sind zahlreiche theils lösliche, theils unlösliche Doppel-salze mit Jodiden existenzfähig; so erhält man z. B. die Verbindung COPtJ₂KJ, indem man das Jodid mit der berechneten Menge Jodkalium und wenig Wasser zusammenbringt und die entstandene Lösung im Vacuum oder bei höherer Temperatur verdampft. Das Doppel-salz krystallisiert dabei in gelbbraunen blättrigen Krystallen, welche sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich, in Benzol und Chloroform aber unlöslich sind; es schmilzt zwischen 150 und 180°, indem es sich langsam in Kohlenoxyd, Platin und Kaliumplatinjodid zersetzt.

Ammoniak erzeugt in der wässrigen Lösung des Doppelsalzes einen gelben unlöslichen, aus Alkohol krystallisirbaren Niederschlag, welcher in einem Ueberschuss von Ammoniak löslich ist; die Lösung färbt sich aber schnell dunkel von ausgeschiedenem Platin; aus dem Filtrat kann man krystallisierte Platinbasen gewinnen. Die Ammoniak-verbindungen des Kohlenoxydplatin sind indessen von uns nicht näher studirt worden.

Um noch ein zweites Beispiel mit organischem Radical anzu-führen, wurde mit Hülfe von jodwasserstoffsaurem Trimethylamin die Verbindung COPtJ₂, N(CH₃)₃HJ dargestellt, in Wasser leicht lösliche, damit aber zersetzbare, schiefwinkelige orangegelbe Tafeln, welche gewöhnlich zu Krystalskeletten geordnet sind. Das Salz schmilzt bei 95° völlig unzersetzt zu einem bei dem Abkühlen wieder zu Krystallen erstarrenden Oele; eine orientirende Platinbestimmung in der Substanz ergab 29.26 pCt. Platin, während die Theorie 29.34 pCt. erfordert

Vergleicht man die drei jetzt bekannten Halogenverbindungen mit einander, so ergiebt es sich, dass gegenüber den Einflüssen der Wärme sich das Chlorid am beständigen verhält, gegenüber dem zersetzen-

Einflusse des Wassers das Jodid; das Bromid steht zwischen beiden in der Mitte.

	Chlorid	Bromid	Jodid
Farbe	gelb	orangeroth	roth
Schmelz-temperatur	194°	181—182°	140—150°
Wirkung erhöhter Temperatur	unzersetzt flüchtig	schwer flüchtig	nicht flüchtig, zersetzbare
Wirkung des Wassers	stark hygroskopisch, leicht zersetzbare	stark hygroskopisch, leicht zersetzbare	nicht hygroskopisch, schwer zersetzbare
	Salzaure Lösung bei dem Eindampfen zersetzbare	Bromwasserstoffsaure Lösung bei dem Eindampfen wenig zersetzbare	Jodwasserstoffsaure Lösung bei dem Eindampfen kaum zersetzbare

Cyanverbindungen des Kohlenoxydplatins.

Kohlenoxydhaltige Cyanverbindungen des Platins haben wir nicht zu isoliren vermocht; man kann aber leicht beobachten, dass bei der oben beschriebenen Reaction mit Cyankalium cyanhaltige Zwischenprodukte auftreten, welche sehr vergänglich sind.

Bei dem Einträufeln gelöster Blausäure in die salzaure Lösung von Kohlenoxydplatinchlorid entsteht ein dunkler flockiger Niederschlag, welcher, abfiltrirt und mit Wasser gewaschen, in Natronlauge sich mit prächtig grüner Farbe löst; bei dem Erwärmten schlägt häufig die Farbe in Purpurroth um; zugleich aber erfolgt ein Aufbrausen von Kohlenoxyd, die Mischung wird allmählich farblos, und aus der erkaltenden Lösung erhält man Krystalle von Kaliumplatincyanür. Wir haben auf die Untersuchung der beobachteten Zwischenproducte verzichten müssen, da dieselbe jedenfalls einen grossen Aufwand von Mühe und Zeit kosten würde; man darf aber wohl annehmen, dass unter diesen Producten sich auch die hypothetische Verbindung $\text{COPt}(\text{CN})_2$ befindet, dass diese aber sehr leicht in Platincyanür und Kohlenoxyd zerfällt, eine Zersetzung, für welche diejenige des Rhodanids eine Analogie bietet.

Schwefelcyanverbindungen des Kohlenoxydplatins.

In der salzauren Lösung des Kohlenoxydplatinchlorids erhält man auf Zusatz von Rhodankalium sowie von freier Rhodanwasser-

stoffsäure einen schwefelgelben amorphen Niederschlag, welcher im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich ist. Der Körper ist gegen Wasser beständig, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich und verträgt eine Erwärmung auf 100°, ohne sich zu zersetzen. Die Analyse der Substanz hat uns über ihre Zusammensetzung noch keinen sicheren Aufschluss gegeben; in Portionen verschiedener Darstellung wurden gefunden:

Platin	65.1 bis 67.7	pCt.
Schwefel	12.1 » 12.3	»
Stickstoff	5.2 pCt.	
Chlor	2.4 »	

Das Chlor scheint zum Zustandekommen des Körpers erforderlich zu sein, denn derselbe kann weder in der bromwasserstoffsauren Lösung des Bromids noch in der jodwasserstoffsauren Lösung des Jodids erzeugt werden. Offenbar liegt hier ein ähnlich complicirtes Zwischenproduct vor wie in der oben erwähnten unlöslichen Jodverbindung.

Zu einer gut definirten krystallisirten Verbindung gelangt man, wenn man in zehn- bis zwanzigprocentige Rhodankaliumlösung die concentrirte salzsäure Lösung des Kohlenoxydplatinchlorids in kleinen Portionen einträgt, solange der anfangs entstehende amorphe Niederschlag sich wieder auflöst; sorgt man dann sogleich für genügende Abkühlung der Lösung, so findet alsbald eine reichliche Abscheidung kleiner, nadelförmiger, gelber Krystalle statt, welche leicht isolirbar sind und keiner Reinigung bedürfen. Wie die Analyse der im Vacuum oder bei 100° getrockneten Substanz ergab, liegt hier ein Doppelsalz des Schwefelycyaniums mit dem Kohlenoxydplatschwefelycyanid vor von der Zusammensetzung $\text{CO}\text{Pt}(\text{CNS})_2, \text{KCNS}$.

	Theorie	Versuch						pCt.
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
C ₄	48.0	11.01	10.92	—	—	—	—	»
N ₃	42.0	9.63	—	9.61	—	—	—	»
O	16.0	3.68	—	—	—	—	—	»
S ₃	96.0	22.02	—	—	22.25	—	—	»
Pt	194.8	44.69	—	—	—	44.86	44.74	44.37
K	39.1	8.97	—	—	—	8.80	8.18	»
	435.9	100.00						

Die Bestimmung des Kohlenoxyds auf volumetrischem Wege ergab 5.77 pCt. gegen 6.42 pCt. der Theorie.

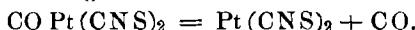
Das Doppelsalz löst sich leicht in Alkohol; bei gelindem Erwärmen mit Wasser färbt die Flüssigkeit sich unter Gasentwickelung roth; auch seine Lösungen in Rhodankalium und in Rhodanwasserstoffsäure entwickeln allmählich Kohlenoxyd und färben sich roth; gleich-

zeitig scheidet sich ein kohlenoxydhaltiger, dunkelrother amorpher Niederschlag aus, in welchem 65.9 pCt. Platin, jedoch kein Kalium gefunden werden.

Das soeben beschriebene Doppelsalz des Kohlenoxydrhodanids mit Rhodankalium erhält man auch sofort in Krystallen, wenn man das Jodid CO Pt J_2 in Rhodankaliumlösung einträgt. Indem das Jodid sich auflöst, scheiden sich die gelben Krystalle der Rhodanverbindung aus:



Bei leichtem Erwärmen der Mischung findet unter Gasentwickelung eine Auflösung der Krystalle statt; durch Eindampfen der gelbrothen Lösung gelingt es leicht, Kaliumplatinrhodanür in Krystallen zu gewinnen. Das im Doppelsalze vorhandene Kohlenoxydrhodanid hat also folgende Zersetzung erfahren:



Diese Zersetzung ist also analog derjenigen, welche wir für das hypothetische Kohlenoxydeyanid annahmen.

Entsprechend dem Kaliumdoppelsalz ist auch ein Kohlenoxydplatinammoniumrhodanid darstellbar, welches leicht löslich ist.

Die Fluorwasserstoffsäure schliesst sich den übrigen Halogenwasserstoffsäuren insofern nicht an, als sie die kohlenoxydhaltigen Platinverbindungen nicht verändert; es mag daher wohl kein Fluorid des Kohlenoxydplatins existiren.

Endlich muss hier noch erwähnt werden, dass man in der salzsäuren Lösung des Chlorids auf Zusatz von Ferro- und Ferricyankalium unlösliche Niederschläge erhält, welche kohlenoxydhaltig sind, aber wegen ihrer amorphen Beschaffenheit wenig zu einem näheren Studium einladen.

Kohlenoxydplatinulfid.

Der braunschwarze Niederschlag, welcher in der salzsäuren Lösung des Kohlenoxydplatinchlorids durch Schwefelwasserstoff erzeugt wird, konnte bei flüchtiger Betrachtung für Schwefelplatin gelten; es wurde aber bald erkannt, dass er Kohlenoxyd enthält und das Kohlenoxydplatinulfid darstellt, welches nach der Gleichung



sich gebildet hat.

Wie nicht anders erwartet werden kann, ist die Substanz ziemlich leicht zersetzbare; sie lässt sich mit Wasser auswaschen, aber schon bei dem Trocknen im Vacuum giebt sie den grössten Theil des Kohlenoxyds ab, sodass ein Product übrig bleibt, welches grosse Mengen von Platinsulfid enthält. Die Analyse der Substanz wurde daher mit noch feuchtem, zwischen Filtrirpapier abgepresstem Material ausgeführt; wir haben uns auf die Feststellung des Verhältnisses von Platin

zu Kohlenoxyd und Schwefel in der Substanz beschränkt, woraus die Zusammensetzung erschlossen wurde. Da die Analyse mit einigen Schwierigkeiten verknüpft ist, so sind die Werthe nicht sehr genau ausgefallen, immerhin beweisen sie aber im Verein mit der Bildungsweise, dass in dem Präparate der Körper CO Pt S vorliegt, welchem folgende procentische Zahlen entsprechen würden.

	Theorie	Versuch ¹⁾	
		I	II
Pt	194.8	76.45	76.45
S	32	12.56	11.3 10.7 »
CO	28	10.99	12.7 12.3 »
	254.8	100.00	

Die Substanz ist unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, wird aber durch Salpetersäure unter Entwicklung von Kohlensäure und Oxyden des Stickstoffs leicht zersetzt; ebenso löst sie sich in Königswasser. Unter den Gasen, welche concentrirte Schwefelsäure bei dem Erwärmen damit entwickelt, befindet sich schweflige Säure. Bei dem Erwärmen der getrockneten Substanz auf 300 bis 400° findet unter Feuererscheinung eine leichte Verpuffung statt, wobei neben Platin Kohlensäure, Schwefel und schweflige Säure als Zersetzungssproducte auftreten. Die Bildung von reinem Kohlenoxydsulfid, welches man eigentlich erwarten sollte, konnte nicht beobachtet werden. Bei dem Ueberleiten von Wasserstoff über das Sulfid tritt zwischen 100 und 200° Schwefelwasserstoff und Kohlenoxyd auf; bei höherer Temperatur verpufft die Substanz.

Das feuchte Material liefert bei dem Uebergießen mit Cyankaliumlösung eine reichliche Entwicklung von Kohlenoxyd, während die Schwefelverbindungen des Platins dabei kein Gas abscheiden. Wie diese, ist die Kohlenoxydverbindung, wenn auch schwierig, in Schwefelammonium löslich und besitzt die Eigenschaft, sich mit Schwefelwasserstoff zu einer Sulfosäure zu verbinden, deren Wasserstoff durch Metalle ersetzbar ist. Man gelangt zu dieser Substanz, indem man das oben beschriebene Jodid, CO Pt J_2 , in kleinen Portionen in eine Lösung von Einfachschwefelnatrium (Na_2S) einträgt. Man erhält dabei eine dunkelgelbe Lösung, aus welcher Salzsäure die freie Sulfosäure in Gestalt braungelber an Eisenoxydhydrat erinnernder Flocken fällt. Die Verbindung, welche vermutlich die Zusammensetzung $\text{H}_2\text{CO Pt S}_2$ hat, ist jedoch sehr unbeständig; wird sie nach dem Anwaschen mit Wasser im Vacuum getrocknet, so verliert sie Schwefelwasserstoff und geht in das braunschwarze Sulfid über, von dem schon die Rede war. Die Analyse des Körpers ist nicht aus-

¹⁾ Unter der Annahme, dass der Platingehalt der Substanz das theoretische ist.

geföhrt worden; bei der Reaction mit Cyankalium wurden in der getrockneten Substanz 8.1 pCt. Kohlenoxyd gefunden.

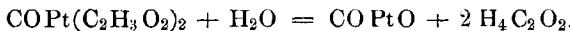
Oxyd und Sauerstoffverbindungen des Kohlenoxydplatin's.

Die gebräuchliche Bildungsweise der Metalloxyde auf nassem Wege bot bei den Kohlenoxydplatinverbindungen wenig Aussicht auf Erfolg; schon Schützenberger hat mit grosser Sorgfalt festgestellt, dass bei der Einwirkung des Kohlenoxydplatinchlorids auf Alkalien nur metallisches Platin ohne einen Gehalt an Kohlenoxyd gewonnen wird. Die gleiche Wirkung beobachtet man auch, wenn man die salzaure Lösung der Substanz mit Alkali fällt. Es gelingt aber doch, mit einer geringen Abänderung des Verfahrens, die Existenz des Kohlenoxydplatinoxyds nachzuweisen. Giesst man nämlich die salzaure Lösung des Chlorids in eine mit Essigsäure angesäuerte Lösung von Natrium- oder Ammoniumacetat, so färbt sich die Mischung zunächst violett, und schon in den nächsten Secunden setzt sich ein blau-schwarzer flockiger Niederschlag ab; das Filtrat davon ist farblos. Der Niederschlag, mit verdünnter Essigsäure, zuletzt mit wenig Wasser gewaschen, ist frei von Chlor. Bei dem Zusammenbringen mit wenig Cyankaliumlösung erhält man unter starker Kohlenoxydentwickelung die schon erwähnte dunkelgrüne Färbung, welche bei dem weiteren Hinzufügen von Cyankalium in Roth umschlägt, um dann bald zu verblassen; gewöhnlich bleibt hier etwas metallisches Platin, welches im Niederschlage enthalten war, ungelöst zurück. Ob es gelingt, das Kohlenoxydplatinoxid im Zustande der Reinheit zu isoliren, erscheint fraglich; den bei mehreren Versuchen erhaltenen Präparaten war um so mehr Platin beigemengt, je länger das Auswaschen mit Wasser gedauert hatte. Bei dem Erwärmern der Substanz mit Wasser tritt völlige Zersetzung ein.

Bei der Bildungsweise des Niederschages nach dem angegebenen Verfahren sollte man zunächst die Entstehung von Kohlenoxyd-platinacetat erwarten:



Das Oxyd würde daraus erst unter der Mitwirkung des Wassers entstanden sein.



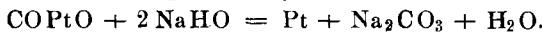
Bekanntlich entstehen bei der Zersetzung von essigsauren Salzen der Schwermetalle durch Wasser sehr häufig an Stelle der Oxyde (oder Hydrate) basische Acetate von verschiedener Zusammensetzung. Auch in diesem Falle konnte in dem Niederschlage häufig eine kleine Menge gebundener Essigsäure nachgewiesen werden.

Die bezeichnete Reaction ist noch zu wenig studirt, als dass wir über die Zusammensetzung des Niederschages endgültige Auskunft geben könnten; wir möchten aber die Bildung von Sauerstoffverbin-

dungen des Kohlenoxydplats durch unsere Versuche für erwiesen halten, selbst für den Fall, dass es nicht gelingt, das Oxyd COPtO oder dessen Hydrat im Zustande der Reinheit herzustellen.

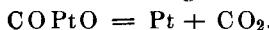
Das noch feuchte Material liefert bei der Berührung mit concentrirter Salzsäure wiederum (unter Hinterlassung von etwas Platin) die gelbe Lösung des Chlorides, in welcher man mit den Chloriden organischer Basen die geschilderten Doppelsalze erhalten kann.

Bei dem Uebergießen der Substanz mit Alkali findet schon in der Kälte eine Umsetzung nach folgendem Schema statt:



Wendet man an Stelle der Natronlauge Barytwasser an, so kann die Reaction an der Bildung von Baryumcarbonat leicht erkannt werden.

Bei dem Trocknen im Vacuum bleibt der Niederschlag kohlenoxydhaltig; er verträgt auch ein schwaches Erwärmen; bei $300-400^\circ$ aber verpufft er schwach unter Bildung von Platin und Kohlensäure.



Ob dieser merkwürdige Vorgang so vollständig verläuft, wie die angegebene Gleichung angibt, oder ob neben der Kohlensäure noch kleine Mengen von Kohlenoxyd und Sauerstoff auftreten, ist noch nicht sicher festgestellt worden.

Man darf nach diesen Beobachtungen wohl vermuten, dass die von Schützenberger festgestellte Zersetzung des Chlorides COPtCl_2 durch Wasser in Platin, Salzsäure und Kohlensäure auf der intermediären Bildung eines unbeständigen Oxydes beruht.

Definirte Sauerstoffsalze des Platinkohlenoxyds sind von uns nicht hergestellt worden; es erscheint aber nicht unmöglich, dass einige derselben existenzfähig sind; vielleicht erweisen sich hier organische Säuren wirksamer als anorganische; es soll nur erwähnt werden, dass das Nitroso- β -naphtol, welches vor einiger Zeit durch M. Ilinski und G. v. Knorre¹⁾ als Fällungsmittel in die analytische Chemie (z. B. zur Trennung des Cobalts vom Nickel, sowie des Eisens von der Thonerde) eingeführt wurde, auch mit dem Kohlenoxydplatin eine Verbindung eingeht und dasselbe aus seinen Lösungen fällt.

Die Frage nach dem freien Kohlenoxydplatin.

Aus den im Vorstehenden mitgetheilten Beobachtungen geht hervor, dass der Atomcomplex PtCO als ein zusammengesetztes zweiwerthiges Radical in zahlreiche Verbindungen der verschiedensten Art übergeführt werden kann. Es ist wichtig festzustellen, dass das Radical in diesen Verbindungen sich durchaus wie ein dem Platin ähnliches Metall verhält; insbesondere zeigt sich dies an der Existenz und den Eigenschaften des Kohlenoxydplatin-sulfids.

¹⁾ Ilinski und v. Knorre, diese Berichte XVIII, 699 u. 2728.

In der anorganischen Chemie kennt man nur wenige zusammengesetzte Radicale, welche sich ähnlich verhalten; als das Beispiel eines solchen wird gewöhnlich das sauerstoffhaltige Uranyl (UO_2) angeführt. Von einem eigentlichen Vergleiche desselben mit dem Kohlenoxydplatin kann natürlich bei der so verschiedenen Zusammensetzung beider Radicale nicht die Rede sein. Auch in der Chemie des Platins begegnet man schon öfters festen Atomgruppen, welche in die Constitution salzartiger Verbindungen übergehen; es braucht hier nur an die schon seit langer Zeit bekannten Platinbasen erinnert zu werden, in welchen der stickstoffhaltige Rest mit dem Platin eine feste Gruppe bildet.

Uebrigens sind die Kohlenoxydverbindungen nicht die einzigen Körper, in denen das Platin (abgesehen von den Cyanverbindungen) mit Kohlenstoff vereinigt ist; wir verdanken nämlich Schützenberger's neuesten Beobachtungen¹⁾ auch noch die Kenntniss des Schwefelkohlenstoffplatins, PtCS_2 , dessen Zusammensetzung mit der des Kohlenoxydplatinsulfids, COPtS , verglichen werden kann²⁾. Auch über Verbindungen des Platins mit Kohlenstoff selbst liegen mehrere Beobachtungen vor. Wir hatten daher einige Hoffnung, bei der Fortsetzung unserer Arbeit auf die metallische Verbindung ($\text{PtCO})_x$ zu stossen, deren Studium ein besonderes Interesse bieten würde. Bis jetzt sind freilich alle Versuche, das Kohlenoxydplatin zu isoliren, gescheitert; indessen möchten wir uns vorbehalten, über diese Frage noch weiteres experimentelles Material zu sammeln.

Das Nickelkohlenoxyd, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, welches von Mond, Langer und Quincke³⁾, sowie das analog zusammengesetzte Eisenkohlenoxyd welches von Mond und Quincke⁴⁾ und zugleich von Berthelot⁵⁾ kürzlich entdeckt und beschrieben wurde, lassen sich den Kohlenoxydplatinverbindungen einstweilen nicht an die Seite stellen; an eine Vergleichung wird man erst denken können, wenn einerseits das freie Kohlenoxydplatin, andererseits von den zuletzt genannten Verbindungen wohl definirte Derivate bekannt geworden sind. Ebenso wenig ist man berechtigt, das Kohlenoxydkalium zum Vergleiche heranzuziehen, welches so leicht zur Synthese organischer Verbindungen Veranlassung giebt.

¹⁾ Schützenberger, Compt. rend. 111, 391; diese Berichte XXIII, 680 Ref.

²⁾ Die von H. S. Soederbaum (vergl. diese Berichte XIX, 203 Ref.) entdeckte Platooxalsäure gehört nicht hierher, weil darin die Bindung des Platins mit der kohlenstoffhaltigen Gruppe durch Sauerstoff vermittelt wird.

³⁾ Mond, Langer und Quincke, diese Berichte XXIII, 628 Ref.

⁴⁾ Mond und Quincke, diese Berichte XXIV, 2248.

⁵⁾ Berthelot, Compt. rend. 112, 1343.

Wir möchten zum Schlusse noch darauf hinweisen, dass unter den Platinmetallen ausser bei dem Platin auch noch bei dem Palladium eine Beziehung zu dem Kohlenoxyd bekannt ist. Die salzaure Lösung des Palladiumchlorürs besitzt nämlich die Eigenschaft (nach Cl. Winkler¹⁾) besonders bei Gegenwart von Kupferchlorür) Kohlenoxyd unter Abscheidung metallischen Palladiums zu Kohlensäure zu oxydiren. Der Vorgang erinnert sehr an die Zersetzung der salzauren Koblenoxydplatinchloridlösung durch Wasser; er wird verständlich, wenn man annimmt, dass auch das Palladiumchlorür ein kohlenoxydhaltiges, mit Wasser sehr leicht zersetzbare Zwischenproduct zu bilden vermag.

Auch die Verbindung des Kupferchlorürs mit Kohlenoxyd gehört in diese Betrachtung. Wie Cl. Winkler²⁾ und H. Drehschmidt³⁾ beobachtet haben, erfolgt auch hier bisweilen, namentlich in ammoniakalischer Lösung, sowie auf Zusatz von Alkali, Abscheidung von Metall unter Bildung von Kohlensäure; es ist noch nicht gelungen, das Kohlenoxyd-Kupferchlorür in kohlenoxydhaltige Derivate überzuführen, ebensowenig wie man bisher vermocht hat, das Kohlenoxydplatinchlorid gleich dem Kohlenoxydkupferchlorür auf nassem Wege darzustellen.

Charlottenburg, den 10. Juli 1891.

386. Wolter Aschan: Ueber einige Derivate der Homopiperidinsäure. (II.)

[Aus dem I. Berliner Univ.-Laborat. No. DCCCXXXI.]

(Eingegangen am 15. Juli.)

Vorliegende Arbeit bildet die Fortsetzung der unter demselben Titel erschienenen Mittheilung⁴⁾. Ich habe die dort beschriebenen Alkylpiperidone etwas genauer untersucht, das noch unbekannte β -Methylpiperidon dargestellt und schliesslich die γ -Amidobuttersäure, welche zum Pyrrolidon führt, auf dem analogen synthetischen Wege gewonnen.

¹⁾ Cl. Winkler, Zeitschr. f. analyt. Chem. XXVIII, 273.

²⁾ Cl. Winkler, Industriegase I, 91.

³⁾ H. Drehschmidt, Diese Berichte XX, 2754.

⁴⁾ W. Aschan, Diese Berichte XXIII, 3692.