

602. F. Foerster: Einige weitere Beobachtungen über kohlenoxydhaltige Platinverbindungen.

[Mittheilung aus der physikalisch-technischen Reichsanstalt.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 9. November vom Verfasser.)

Im Anschluss an die vor Kurzem von F. Mylius in Gemeinschaft mit mir beschriebenen, Kohlenoxyd enthaltenden Platinverbindungen¹⁾ habe ich einige weitere Betrachtungen auf demselben Gebiete gemacht, welche sich im Wesentlichen auf die bei der Einwirkung freier Basen auf Kohlenoxydplatinverbindungen auftretenden Erscheinungen beziehen und über welche im Folgenden berichtet werden soll. Schon Schützenberger²⁾ gelang es, die von ihm durch Ueberleiten von Chlor und Kohlenoxyd über Platin erhaltenen Verbindungen mit Ammoniak zu vereinigen; durch Einleiten desselben in die Lösung jener Körper in Tetrachlorkohlenstoff konnte er die Verbindungen PtCl_2 , CO , 2NH_3 und PtCl_2 , 2CO , 2NH_3 gewinnen. Bei den früheren Versuchen von F. Mylius und mir wurden gelegentlich auch Körper beobachtet, welche durch Einwirkung von Ammoniak auf die Kohlenoxydplatinverbindungen entstanden, deren schwere Zugänglichkeit und geringe Beständigkeit aber von einem eingehenderen Studium abschreckten³⁾. Um die Einwirkung freier Basen auf die Kohlenoxydplatinverbindungen näher zu studiren, habe ich das Pyridin gewählt und dessen Verhalten zu Kohlenoxydplatinchlorid und -bromid näher untersucht.

Als erste Producte der Einwirkung freier Basen auf die letztgenannten kohlenoxydhaltigen Körper erhält man Verbindungen vom Typus COPtH_2 , R, wo R eine einsäurige Base bedeutet. Es findet somit eine vollkommene Analogie in dem Verhalten des von Zeise⁴⁾ entdeckten Aethylenplatinchlorides, $\text{C}_2\text{H}_4\text{PtCl}_2$, mit dem Kohlenoxydplatinchlorid statt; denn auch von ersterem hat zuerst Zeise die Ammoniakverbindung $\text{C}_2\text{H}_4\text{PtCl}_2$, NH_3 und $\text{C}_2\text{H}_4\text{PtCl}_2$, NH_4Cl , H_2O erhalten, und Griess und Martius⁵⁾ haben analoge Verbindungen mit organischen Basen, wie Anilin oder Aethylendiamin, sowie mit den denselben entsprechenden Chlorhydraten dargestellt und kurz beschrieben. Die folgenden Formeln zeigen die Uebereinstimmung beider Verbindungsreihen:

Aethylenverbindungen

$\text{C}_2\text{H}_4\text{PtCl}_2$, R

$\text{C}_2\text{H}_4\text{PtCl}_2$, R, HCl

Kohlenoxydverbindungen

COPtCl_2 , R

COPtCl_2 , R, HCl

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 2424.

²⁾ Bull. de la soc. chim. [2] 14, 87.

⁴⁾ Pogg. Ann. 21, 497 und 40, 284.

³⁾ a. a. O. 2435.

⁵⁾ Lieb. Ann. 120, 326.

**Einwirkung von Pyridin auf Kohlenoxydplatinchlorid.
Pyridinkohlenoxydplatinchlorid.**

Setzt man zu dem durch Ueberleiten von Chlor und Kohlenoxyd über Platinchlorid erhaltenen Rohproducte Pyridin, so löst sich ersteres mit schön dunkelgrüner Farbe auf. Wasser zersetzt die Lösung rasch unter Platinabscheidung. Alkohol lässt die Färbung in Gelb übergehen, und aus der gelben Lösung scheidet sich beim Eindunsten eine harzige Masse ab.

Dieselbe Substanz erhält man, wenn zu der salzauren Lösung von Kohlenoxydplatinchlorid eine wässrige Pyridinlösung gesetzt wird. Der Anfangs in Folge der Gegenwart überschüssiger Salzsäure entstehende krystallisirte Niederschlag von salzaurem Pyridinkohlenoxydplatinchlorid verschwindet auf weiteren Pyridinzusatz, und an seine Stelle tritt eine harzige Ausscheidung von gelber Farbe, welche rasch von der überstehenden Flüssigkeit getrennt und mit etwas Wasser gewaschen wird. Der zwischen Fliesspapier getrocknete Körper löst sich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, ausser in Wasser, sehr leicht auf; aus diesen Lösungen scheidet er sich als Oel ab, welches nach einiger Zeit zu einem von Krystallen durchsetzten Harze erstarrt, ohne jedoch vollkommen fest zu werden. Eine Trennung der Krystalle von dem harzigen Theile gelang nicht, so dass nichts übrig blieb, sollte der Körper analysirt werden, als das nach Verdunsten des Lösungsmittels, am besten Essigäther, zurückbleibende Oel zur Analyse zu nehmen. Da der Körper sich bei 100° bereits zersetzt, wurden die letzten Mengen des Lösungsmittels bei geringer Wärme verdampft. Der Rückstand enthielt 51.75 pCt. Platin. Soweit man berechtigt ist, aus einer in der genannten Weise ausgeführten Analyse Schlüsse zu ziehen, bestätigt diese Bestimmung die schon aus der Bildungsweise zu entnehmende Ansicht, dass in dem Körper die dem salzauren Pyridinkohlenoxydplatinchlorid entsprechende freie Base, das Pyridinkohlenoxydplatinchlorid, COPtCl_2 , $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}$, vorliegt; in der That entspricht dieser Formel ein Platingehalt von 52.25 pCt.

Der harzige Körper besitzt ausgeprägt basische Eigenschaften: bei Gegenwart von etwas Alkohol verbindet er sich mit Salzsäure zu dem Chlorhydrat $\text{COPtCl}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_6\text{N} \cdot \text{HCl}$. Versuche, das Bromid der Base darzustellen, misslangen; unter allen Umständen krystallisiert auf Zusatz von Bromwasserstoffsäure zur Lösung der Base das früher beschriebene bromwasserstoffsäure Pyridinkohlenoxydplatinbromid,



aus, wie eine Platinbestimmung bestätigte:

	Gefunden	Berechnet
Pt	36.03	35.88 pCt.

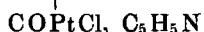
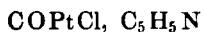
Fügt man zu der alkoholischen Lösung der Base eine ebensolche von Pikrinsäure, so fällt ein aus kleinen gelben Nadeln bestehender Niederschlag aus, welcher aber schon im nächsten Augenblicke sich unter Schwarzfärbung zersetzt.

Dipyridinkohlenoxydplatinchlorür.

Das Pyridinkohlenoxydplatinchlorid löst sich in überschüssiger, wässriger Pyridinlösung auf; fügt man zu der entstandenen farblosen Lösung vorsichtig Salzsäure, so fällt ein heller, krystallinischer Niederschlag aus, welcher sich aber unter diesen Umständen sehr rasch zersetzt. Günstiger verläuft der Vorgang, wenn man das Pyridin in überschüssiger Essigsäure gelöst anwendet; auch in diesem Falle erhält man zu Anfang die freie Base. Um den erwähnten krystallinischen Körper darzustellen, verfährt man zweckmässig wie folgt: Man löst Pyridin in seinem doppelten Volumen 94 prozentigen Alkohols und fügt diese Lösung vorsichtig zu einer nicht allzu concentrirten salzsauren Lösung von Kohlenoxydplatinchlorid. Das dabei ausfallende Pyridinkohlenoxydplatinchlorid bringt man durch kräftiges Umschütteln wieder in Lösung und fährt mit dem Pyridinzusatz fort, bis die Anfangs goldgelbe Lösung in hellgelb übergegangen ist. Hat man bei der Operation für genügende Abkühlung durch kaltes Wasser gesorgt und keinen unnöthigen Ueberschuss von Pyridin hinzugesetzt, so scheidet sich nun unter gleichzeitiger Gasentwickelung ein hellgelber, krystallinischer Niederschlag ab, welcher, wenn er sich nicht mehr vermehrt, rasch von der Flüssigkeit getrennt und mit Alkohol gewaschen wird. In jedem Falle thut man gut, bei der Herstellung des Niederschlages in kleinen Portionen zu arbeiten, da die Bedingungen, unter denen er sich zersetzt, nicht ganz leicht zu vermeiden sind.

Der Niederschlag ist kein einheitlicher Körper, er löst sich zwar zum grössten Theil unter Kohlenoxydentwickelung in Cyankalilösung auf, wie dies früher als allgemeine Reaction aller kohlenoxydhaltigen Platinverbindungen festgestellt wurde, doch bleibt stets ein kohlenoxydfreier Rückstand ungelöst, auf den weiter unten zurückzukommen ist. Zur Reinigung kann man den Niederschlag aus Alkohol umkrystallisiren, in welchem die kohlenoxydhaltige Verbindung in der Wärme sich reichlich auflöst. Dabei tritt stets in Folge der nöthigen Erwärmung unter Platinabscheidung eine theilweise Zersetzung derselben ein; das Filtrat lässt beim Erkalten, zumal wenn man die Wände des Krystallisirgefäßes mit dem Glasstabe reibt, kleine, nadelförmige Krystalle ausfallen, deren gelbgrüne Farben an diejenige der Wolframsäure erinnert. Dieselben sind nunmehr rein und ergeben, in vacuo über Schwefelsäure getrocknet, Zahlen, welche zu der Zusammensetzung $\text{PtCOClC}_5\text{H}_5\text{N}$ als der einfachsten führen. Da

hierin jedoch das Platin unter allen Umständen dreiwerthig sein müsste, wird man zweckmässig obige Formel verdoppeln und dem Körper die Zusammensetzung eines Dipyridinkohlenoxydplatin-chlorürs:



zuertheilen. Die Analyse ergab:

	Berechnet		Gefunden				
C ₁₂	144	21.35	21.60	—	—	—	pCt.
H ₁₀	10	1.48	1.65	—	—	—	»
N ₂	28	4.15	—	4.35	—	—	»
O ₂	32	4.74	—	—	—	—	»
Cl ₂	71	10.52	—	—	10.54	10.83	»
Pt ₂	389.6	57.76	—	—	57.61	57.31	»
	684.6 100.00.						

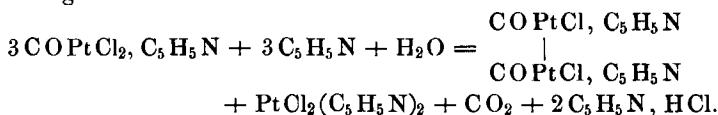
Die Bestimmung des Platins bei dieser Verbindung bedarf einiger Aufmerksamkeit. Zersetzt man nämlich den Körper durch Eindampfen mit Ammoniak auf dem Wasserbade, so kommt, wenn der Rückstand fast trocken ist, ein Punkt, an welchem das Platin plötzlich unter theilweisem Erglühen eine Verpuffung erleidet, und ein feiner Staub von Platin umhergeschleudert wird. Offenbar geht das ursprünglich sehr fein ausgeschiedene Platin dabei in eine andere Modification über, und die dabei freiwerdende Wärme bringt das noch im Rückstande enthaltene Wasser zu plötzlichem Verdampfen. Auch wenn man den Tiegel im fraglichen Augenblicke bedeckt hält, werden oft noch kleine Mengen Platin aus dem Tiegel herausgeschleudert, wodurch ein Verlust bei der Analyse entsteht.

Das Dipyridinkohlenoxydplatinchlorür wird schon durch geringe Mengen von Feuchtigkeit zersetzt. In Aethyl- oder Methylalkohol ist die Verbindung, namentlich in der Wärme reichlich löslich, ebenso in Benzol und Chloroform, doch erfolgt beim Erwärmen mit diesen Lösungsmitteln stets mehr oder weniger weitgehende Zersetzung, da die Verbindung Temperaturen über 60° nicht erträgt, ohne unter Schwarzfärbung zu zerfallen. In Aether, Petroleumäther und Schwefelkohlenstoff löst sich der Körper kaum auf.

Betrachten wir die Bildungsweise des Dipyridinkohlenoxydplatinchlorürs, welches offenbar ein Reductionsproduct des Pyridinkohlenoxydplatinchlorids ist, so ist die Frage zu beantworten, was aus dem vom Ausgangsmaterial abgespaltenen Chlor geworden ist. Auf das Pyridin hatte dasselbe, wie besonders nachgewiesen wurde, keinen Einfluss ausgeübt. Es zeigte sich nun, dass jener oben erwähnte kohlenoxydfreie Theil des rohen Reactionsproductes, die schon von Anderson dargestellte und von Jörgensen¹⁾ weiter erforschte,

¹⁾ Journ. f. pr. Chem. 33, 504 u. ff.

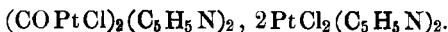
nach der Formel $\text{PtCl}_2 \cdot (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ zusammengesetzte Verbindung war, und wenn die dabei auftretende Menge derselben auch nur gering war, so liessen sich doch aus der bei jener Reaction erhaltenen Mutterlauge noch reichliche Mengen von Umwandlungsproducten dieser Verbindung abscheiden. Damit durfte diese Platinchlorürverbindung als zweites wesentliches Reactionsproduct angesprochen werden. Es ist also aus einem Theil des Ausgangsmaterials Kohlenoxyd abgespalten worden und dieses hat sich dann jedenfalls mit dem gleichzeitig in Freiheit gesetzten Chlor zu Chlorkohlenoxyd verbunden, welches sich aber alsbald unter dem Einflusse des Wassers in Kohlensäure und Salzsäure wieder spalten musste. In der That liess sich auch nachweisen, dass das, wie erwähnt, bei der vorliegenden Reaction sich entwickelnde Gas aus Kohlensäure bestand; die Reaction, bei welcher das Dipyridinkohlenoxydplatinchlorür entsteht, lässt sich somit durch folgende Gleichung ausdrücken:



Wie gesagt, ergibt die Untersuchung der Mutterlauge, welche von dem rohen Dipyridinkohlenoxydplatinchlorür abfiltrirt wird, wichtige Aufschlüsse über obige Reaction, da in ihr die Hauptmenge der Platinchlorürverbindungen sich vorfindet. Erwärm't man die Mutterlauge, so findet unter dem Einfluss des überschüssigen Pyridins eine Zersetzung der noch vorhandenen kohlenoxydhaltigen Verbindungen statt. Verdampft man jedoch die Mutterlauge langsam an einem kühlen Ort, so scheiden sich bald schwere, schiefwinkelige Plättchen von gelbgrüner Farbe aus. Dieselben enthalten Kohlenoxyd und lassen sich, da sie in den meisten Lösungsmitteln unlöslich sind, am besten dadurch reinigen, dass man sie in einer viel grösseren Menge heißer concentrirter Salzsäure löst und der Lösung Wasser zusetzt. Nach einiger Zeit scheiden sich alsdann gelbgrüne glänzende Kräställchen ab, welche von der Flüssigkeit getrennt, mit Salzsäure gewaschen und schliesslich bei 100° getrocknet werden. Aus der Analyse ergab sich für die vorliegende Verbindung die Formel $\text{Pt}_2\text{Cl}_3\text{CO}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3$.

	Berechnet		Gefunden			
C ₁₆	192	25.23	25.11	—	—	pCt.
H ₁₅	15	1.97	2.12	—	—	»
N ₃	42	5.52	—	5.65	—	»
O	16	2.10	—	—	—	»
Cl ₃	106.5	13.99	—	—	13.66	»
Pt ₂	389.6	51.19	—	—	—	50.93
	761.1	100.00				

Zu einer Vorstellung über die Constitution der vorliegenden Verbindung gelangt man, wenn man obige empirische Formel verdoppelt, dieselbe lässt sich dann auflösen in



Eine Bestätigung findet diese Auffassung der Verbindung durch ihr Verhalten gegen Wasser. Kocht man sie nämlich damit, so findet eine Spaltung der Doppelverbindung in ihre beiden Componenten statt: sie färbt sich schwarz, indem das Dipyridinkohlenoxydplatinchlorür sich zersetzt, während Platopyridinchlorid in Lösung geht und in derselben mittels Bromwasserstoff durch den für dasselbe charakteristischen weissen Niederschlag nachgewiesen werden kann.

Dass in der vorgeschriebenen Substanz nicht etwa ein zufälliges Gemenge, sondern eine wirkliche Verbindung vorliegt, erhellt aus dem Umstände, dass, wie erwähnt, der Körper sich in heißer Salzsäure, ohne Veränderung zu erleiden, auflöst, während Dipyridinkohlenoxydplatinchlorür von derselben zersetzt wird. Ferner spricht dafür die Thatsache, dass die Verbindung bei 100° sich unzersetzt trocknen lässt; bei höherer Temperatur zersetzt sie sich jedoch unter Schwarzfärbung, ohne zu schmelzen.

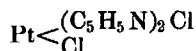
Bei weiterem Eindunsten der von der eben beschriebenen Verbindung befreiten Mutterlauge erscheinen allmählich zwei kohlenoxydfreie Platinverbindungen, nämlich grosse, wasserhelle, schiefwinkelige Prismen und gelbbraun gefärbte verfilzte Nadelchen, von denen erstere in kaltem Wasser leicht löslich sind, während letztere sich darin nicht auflösen. Jene erwiesen sich nach allen ihren Reactionen als identisch mit dem von Jörgensen¹⁾ beschriebenen Platodipyridinchlorid $\text{PtCl}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4 + 3\text{H}_2\text{O}$. Die wässrige Lösung der Verbindung gibt nämlich mit Platinchlorid einen anfangs gelatinösen Niederschlag, concentrirte Bromwasserstoffsäure fällt weisse Täfelchen, Jodkalium einen weissen, krystallinischen Niederschlag, und die alkoholische Lösung des Körpers wird durch Aether gefällt. Bei 100° verlieren die Krystalle ihr Krystallwasser und färben sich gelblich, indem die Hälfte des in ihnen enthaltenen Pyridins entweicht; das Auftreten des Platodipyridinchlorids beruht jedenfalls darauf, dass die ursprünglich entstandene Verbindung $\text{PtCl}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ sich im Entstehen im überschüssigen Pyridin zum grössten Theil gelöst hat, wie ja auch Jörgensen das Platodipyridinchlorid durch Lösen jener Verbindungen in Pyridin dargestellt hat.

Als Zersetzungsproduct der letzteren Verbindung sind die in Wasser unlöslichen gelbbraunen Nadelchen aufzufassen; ebenso wie in der Wärme sich die wässrige Lösung von Platodipyridinchlorid

¹⁾ a. a. O.

unter Abscheidung von unlöslichem Platosopyridinchlorid zersetzt, so findet dieselbe Spaltung auch statt, wenn jene Lösung langsam an der Luft verdunstet wird. In der That ergab eine an dem vorliegenden Körper ausgeführte Platinbestimmung einen Gehalt von 45.60 pCt. Platin, während die Formel $\text{PtCl}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ 45.96 pCt. verlangt. Die zuerst sich ausscheidenden Anteile dieser Verbindung sind es auch, welche mit dem noch in Lösung befindlichen Dipyridinkohlenoxydplatinchlorür die schon beschriebene Doppelverbindung $(\text{COPtCl})_2$ $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$, $2\text{PtCl}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ bilden.

Jörgensen¹⁾ hat zwei Verbindungen von der vorgenannten Zusammensetzung beschrieben. Das Platosemidipyridinchlorid

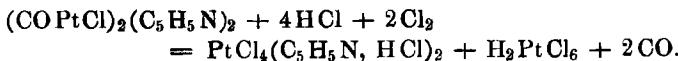


und das Platosopyridinchlorid $\text{Pt} < \begin{matrix} \text{C}_5\text{H}_5\text{NCl} \\ \text{C}_5\text{H}_5\text{NCl} \end{matrix}$. Keine von diesen kry stallisiert nach seiner Beschreibung in grösseren Nadeln, erst unter dem Mikroskop lösen sich die von Jörgensen beschriebenen kry stallinischen Verbindungen in eigenthümlich angeordnete Aggregate von Nadelchen aus. Es war auch nach der Bildungsweise nicht ohne Weiteres zu entscheiden, welche von beiden Verbindungen im vor liegenden Falle vorhanden war. Deshalb wurden nach Jörgensen's Angabe jene beiden Isomeren zum Vergleich mit der bei der oben beschriebenen Reaction erhaltenen Verbindung hergestellt. Es ergab sich, besonders als die zu untersuchenden Krystalle durch Lösen in Ammoniak in Platopyridinaminchlorid übergeführt und daraus das entsprechende Platinchlorürsalz dargestellt wurde, dass im Wesent lichen bei der in Frage stehenden Reaction Platosopyridinchlorid, in kleinen Mengen jedoch auch Platosemidipyridinchlorid entstanden war. Hauptsächlich nähmlich wurden die charakteristischen gelbrothen Krystalle der vom Platosopyridinchlorid sich herleitenden Verbindung $\text{Pt} < \begin{matrix} \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{Cl} \\ \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{Cl} \end{math}$, PtCl_2 erhalten, daneben aber erschienen auch die purpurrothen Nadeln des Salzes $\text{Pt} < \begin{matrix} (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{Cl} \\ (\text{NH}_3)_2\text{Cl} \end{matrix}$, PtCl_2 , welches aus dem anderen der beiden Isomeren entsteht.

Ebenso wie die Entstehung der eben beschriebenen Nebenproducte stehen auch die Umwandlungen des Dipyridinkohlenoxyd platinchlorürs mit der für dasselbe oben aufgestellten Formel in Einklang. Da in dieser Verbindung ein Reductionsproduct vorlag, erschien es angezeigt, den Versuch zu machen, ob man durch Chloriren wieder zum Ausgangsmaterial zurückgelangen könnte. Wie aber

¹⁾ a. a. O.

auch immer die Chlorirung vorgenommen wurde, stets färbte sich die Flüssigkeit orangeroth, und es krystallisierte das Chloroplatinat des Pyridins, während Platinchlorwasserstoffsäure in der Mutterlauge blieb. Der Vorgang lässt sich durch folgende Gleichung wiedergeben:

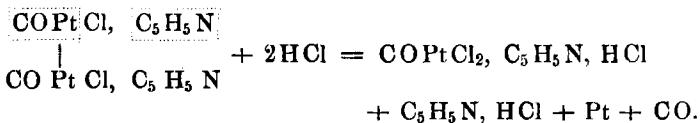


Bei dieser wie bei der folgenden Reaction hätte der Verlauf eine Untersuchung der sich entwickelnden Gase zu einer sehr umständlichen gemacht; es wurde daher eine solche unterlassen, da an dem Verlauf der Reaction nach dem anderweitigen Befunde nicht zu zweifeln war.

Das Dipyridinkohlenoxydplatinchlorür besitzt basische Eigenschaften. In kalter concentrirter Salzsäure löst es sich in einiger Zeit auf; ein Chlorhydrat lässt sich aber aus der Lösung nicht gewinnen, denn schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher bei Siedehitze scheidet sich aus der Lösung Platin ab, und es krystallisiert aus ihr nichts als salzaures Pyridinkohlenoxydplatinchlorid. Dass dieses, und zwar in reiner Form, in den anschliessenden Krystallen vorlag, wurde durch einige analytische Daten erhärtet:

Ber. für COPtCl_2 , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, HCl	Gefunden
Pt 47.60	47.57 pCt.
Cl 26.02	25.58 >

Die von den zuletzt anschliessenden Krystallen abfließende Mutterlauge enthält reichliche Mengen von salzaurem Pyridin, welches durch Zusatz von Platinchlorid leicht nachweisbar ist. Die Reaction ist somit im Sinne der folgenden Gleichung verlaufen:



Bei dieser Reaction wäre eigentlich, da dabei aus dem Dipyridinkohlenoxydplatinchlorür die Hälfte des darin vorhandenen Platins und Kohlenoxyds abgespalten wird, Veranlassung zur Entstehung der dem Chloroplatinat des Pyridins entsprechenden Verbindung $\text{COPtCl}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}, \text{HCl})_2$ gewesen, wenn dieselbe überhaupt existenzfähig wäre. Dass das letztere nicht der Fall ist, dafür könnte als Beweis schon genügen, dass eine solche Verbindung bei der obigen Reaction nicht entstanden ist. Nichts destoweniger wurden noch einige Versuche angestellt, die genannte Verbindung direct zu erhalten. Beim Verdunsten einer salzauren Lösung von COPtCl_2 , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, HCl mit einer solchen von überschüssigem salzaurem Pyridin

vereinigten sich diese Salze nicht mit einander. Ebenso wenig verlief eine Reaction in der gewünschten Richtung, als eine salzaure Lösung beider Salze einige Zeit gekocht wurde. Es schied sich dabei Platin ab, welches die Wände des Digestionsgefäßes mit einem spiegelnden Ueberzuge bedeckte, während die Flüssigkeit sich orangeroth färbte. Aus derselben krystallisiren neben den gelben Prismen des Ausgangsmaterials die rothen Krystalle des Chloroplatinats des Pyridins. Beide Salze lassen sich durch Alkohol, in welchem das erstere leicht, das letztere fast gar nicht löslich ist, von einander trennen. Zum Ueberfluss wurde das Chloroplatinat des Pyridins noch durch eine Platinbestimmung identifiziert; dieselbe ergab einen Gehalt von 34.31 pCt. Platin, während die Formel $\text{PtCl}_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}, \text{HCl})_2$ 34.43 pCt. Platin verlangt. Ausser diesen beiden Salzen konnte, nächst dem ausgeschiedenen Platin, ein weiteres Reactionsproduct nicht festgestellt werden; es dürfte somit die Nichtexistenz einer Verbindung $\text{COPtCl}_2, (\text{C}_5\text{H}_5\text{N}, \text{HCl})_2$ als sehr wahrscheinlich hingestellt werden können.

**Einwirkung von Pyridin auf Kohlenoxydplatinbromid.
Pyridinkohlenoxydplatinbromid.**

Auf eine bromwasserstoffsaure Lösung von Kohlenoxydplatinbromid wirkt Pyridin ganz ähnlich wie auf die salzaure Lösung des Kohlenoxydplatinchlorids. Nachdem zuerst die Krystalle des bromwasserstoffsauren Pyridinkohlenoxydplatinbromids aufgetreten sind, verschwinden diese auf weiteren Zusatz von wässriger Pyridinlösung wieder, und an ihrer Stelle scheidet sich eine Anfangs harzige, sehr rasch erstarrnde Substanz ab. Dieselbe wird zur Reinigung in wenig kaltem Benzol oder Essigäther gelöst; aus der von ungelösten Substanzen abfiltrirten Flüssigkeit scheidet sich dann der Körper beim Verdunsten des Lösungsmittels als blättrige, schön gelbe Krystallmasse ab, gelegentlich auch als ein rasch erstarrendes Oel. Nachdem das eben beschriebene Reinigungsverfahren noch ein- oder zweimal wiederholt ist, wird der Körper aus Spiritus umkristallisiert. Die Analyse der in vacuo über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab, dass, wie zu erwarten war, in dem Körper das Pyridinkohlenoxydplatinbromid, $\text{COPtBr}_2, \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, vorlag; es wurden nämlich folgende Zahlen erhalten:

	Berechnet	Gefunden
Pt	42.18	42.05 pCt.
Br	34.65	34.66 »
CO ¹⁾	6.07	6.22 »
N	3.03	3.22 »

¹⁾ Die Bestimmung des Kohlenoxyds geschah nach der früher (a. a. O.) angegebenen Methode.

Das Pyridinkohlenoxydplatinbromid krystallisiert in gelben Nadeln oder Blättern und schmilzt bei $78-79^{\circ}$, besitzt also einen für eine Platinverbindung bemerkenswerth niedrigen Schmelzpunkt. Es löst sich sehr leicht in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Essigäther, sowie in warmem Alkohol, weniger leicht in kaltem Alkohol, in Aether und in Ligroin. Wasser greift den Körper in der Kälte nur wenig an, zersetzt ihn aber rasch beim Erhitzen.

Die Verbindung besitzt schwach basische Eigenschaften. Versetzt man ihre alkoholische Lösung mit der äquivalenten Menge verdünnter Salzsäure, so krystallisiert doch nur die freie Base aus. Erst auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure erhält man Krystalle, deren Platin gehalt dem von der Formel $\text{COPtBr}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}, \text{HCl}$ verlangten nahe kommt; doch gelang es nicht, eine solche Verbindung von ihren Begleitern zu trennen. Auch hier existiert ein krystallisiertes, sehr zerstzliches Pikrat.

Dipyridinkohlenoxydplatinbromür.

Löst man Pyridinkohlenoxydplatinbromid in einer alkoholischen Pyridinlösung unter Erwärmung auf und fügt, falls die entstandene Lösung noch nicht hellgelb ist, vorsichtig noch etwas Pyridin hinzu, bis dies erreicht ist, so scheidet sich alsbald ein reichlicher, hellgelber, krystallinischer Niederschlag aus, während gleichzeitig eine lebhafte Entwicklung von Kohlensäure erfolgt, wie sich durch Einleiten des entweichenden Gases in Barytwasser leicht darthun lässt. Man thut auch in diesem Falle gut, in kleinen Portionen zu arbeiten, da sowohl in Bezug auf die Erwärmung der Lösung als auch in Bezug auf den Pyridinzusatz grosse Vorsicht nötig ist; ein Zuviel nach einer Seite führt leicht eine theilweise Zersetzung des Reactionsproductes herbei. Das letztere besteht wieder aus einem kohlenoxydhaltigen und einem kohlenoxydfreien Theil. Um ersteren abzuscheiden, wird das Reactionsproduct in warmem Chloroform gelöst, beim Verdunsten der Lösung krystallisiren grosse Tafeln und Prismen des Dipyridinkohlenoxydplatinbromürs, $(\text{COPtBr}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$, aus. Dieselben wurden in vacuo getrocknet und gaben bei der Analyse folgende Werthe:

	Berechnet		Gefunden				
C_{12}	144	18.85	19.07	—	—	—	pCt.
H_{10}	10	1.31	1.63	—	—	—	»
N_2	28	3.67	—	3.68	—	—	»
O_2	32	4.20	—	—	—	—	»
Br_2	160	20.95	—	—	21.18	—	»
Pt_2	389.6	51.02	—	—	—	50.89	»
	763.6		100.00.				

Der Körper ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer oder garnicht löslich; nur von Chloroform wird er reichlich gelöst und krystallisiert daraus anscheinend im triklinen System. Eine Messung der Krystalle konnte nicht vorgenommen werden, da sie beim Trocknen blinde Oberflächen bekommen. Wasser zersetzt die Verbindung rasch; ebenso genügt ein Erwärmen auf 60—70°, um einen Zerfall des Körpers herbei zu führen.

Das Dipyridinkohlenoxydplatinbromür löst sich in der Kälte allmäglich in concentrirter Bromwasserstoffsäure; bald aber scheiden sich, zumal beim Erwärmen der Lösung, reichliche Mengen von Platin ab, und es krystallisiert aus dem Filtrat das bromwasserstoffsäure Pyridinkohlenoxydplatinbromid in seinen orangerothen Nadeln; eine Platinbestimmung ergab in ihnen einen Gehalt von 35.82 pCt. Pt, während ein solcher von 35.88 pCt. berechnet war. Das Bromür verhält sich also auch nach dieser Richtung dem Chlorür vollkommen analog.

Platodipyridinbromid.

Verdunstet man die bei der schon beschriebenen, zum Dipyridinkohlenoxydplatinbromür führenden Reaction abfallende Mutterlauge, so scheidet sich, zumal bei Sommertemperatur, Platin ab. Eine dem bei den Chlorverbindungen beschriebenen Körper $(\text{COPtCl})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$, $2\text{PtCl}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ analog zusammengesetzte Verbindung konnte im vorliegenden Falle nicht aufgefunden werden. Aus der von Platin befreiten, farblosen, pyridinhaltigen Flüssigkeit scheiden sich rhomboederähnliche, stark glänzende Krystalle, gelegentlich auch grosse, treppenartig angeordnete Tafeln ab. Zum Zweck der Reinigung der Substanz, zumal von eingeschlossener Mutterlauge, löst man sie in warmer, wässriger Pyridinlösung und verdampft die Lösung in vacuo über Schwefelsäure. Dabei scheiden sich stets kleine Mengen eines unten näher zu beschreibenden, in Wasser unlöslichen Zersetzungspfades ab, welche durch Schlämmen leicht von den schweren Krystallen getrennt werden können. Der Zusammensetzung nach erwiesen sich die letzteren als Platodipyridinbromid, $\text{PtBr}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4$, welches, wie das entsprechende Chlorid, 3 Mol. Krystallwasser enthält. Die Analyse der lufttrockenen Substanz ergab folgende Werthe:

	Berechnet		Gefunden	
Pt	194.8	26.88	26.86	— pCt.
Br_2	160	22.07	22.09	— »
$(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4$	316	43.60	—	— »
$3\text{H}_2\text{O}$	44	7.45	—	7.66 »
	724.8	100.00.		

Der Körper ist vollkommen luftbeständig; über Schwefelsäure verliert er sein Krystallwasser; bei 100° findet bereits eine geringe

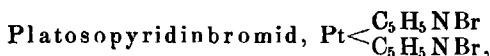
Zersetzung statt, welche bei 130—140° rasch verläuft, indem der Körper die Hälfte seines Pyridingehaltes verliert und sich in die gelbe, als bald zu beschreibende Verbindung $\text{PtBr}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ verwandelt. In Wasser ist Platodipyridinbromid, namentlich in der Wärme, leicht löslich, ebenso in Alkohol; Aether fällt die alkoholische Lösung. Aus der wässerigen Lösung fällt Platinchlorid einen breiigen Niederschlag und Jodkalium kleine, weisse Täfelchen.

Platosopyridinbromid.

Ueberlässt man die wässerige oder alkoholische Lösung von Platodipyridinbromid sich selbst, so dissociert sie sich zum Theil unter Abscheidung von $\text{PtBr}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$. Kocht man jene Lösungen mit Bromwasserstoffsäure, so wird die Zersetzung eine vollkommene und man erhält einen gelben Niederschlag, welcher unter dem Mikroskop als aus kleinen, sternförmig angeordneten Nadelchen bestehend erscheint. Dass dem so gewonnenen Körper die bezeichnete Zusammensetzung zukommt, ergab die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz:

	Berechnet	Gefunden		
Pt	37.98	37.78	37.62	38.25 pCt.
Br	31.20	31.09	—	— »

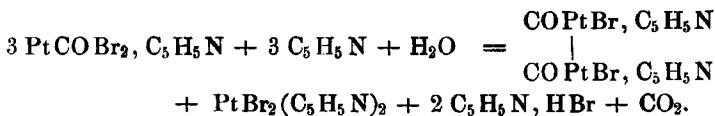
Die Verbindung, welche ihrer Bildungsweise nach als



anzusprechen ist, löst sich in Wasser auch beim Kochen kaum auf; auch in wässrigem Ammoniak löst sie sich nur sehr langsam. Viel rascher geht die Lösung unter Rückbildung von Platodipyridinbromid vor sich, wenn man den Körper mit wässriger Pyridinlösung unter öfterem Umschütteln auf dem Wasserbade erwärmt. Lässt man eine solche pyridinhaltige Lösung, welche von letzterem nicht allzuviel enthält, an der Luft verdunsten, so kann man hübsche Nadeln von der Zusammensetzung $\text{PtBr}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ erhalten. Ein näheres Eingehen auf die Isomerie der hier in Frage kommenden Verbindungen lag nicht im Plane der vorliegenden Arbeit. Will man das Platosopyridinbromid reinigen, so benutzt man seine Löslichkeit in wässriger Pyridinlösung; man braucht dann nur die erhaltene Lösung mit Bromwasserstoffsäure einzudampfen, um die Substanz im Zustande der Reinheit zu gewinnen. Die Platinbestimmung II ist mit so behandelter Substanz gemacht worden.

Der oben erwähnte, neben Dipyridinkohlenoxydplatinbromür entstehende kohlenoxydfreie Körper, für welchen nach Analogie mit der Chlorverbindung die Zusammensetzung $\text{PtBr}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ zu vermuten war, wurde nach der eben angegebenen Methode gereinigt; die Platinbestimmung III bestätigte die gehegte Erwartung. Es ist somit, wie

aus allem Vorhergehenden erhellit, beim Kohlenoxydplatinbromid die durch freies Pyridin hervorgerufene Reaction in derselben Weise verlaufen, wie es bei den Chlorverbindungen bereits mitgetheilt wurde, und wie es sich durch die Gleichung wiedergeben lässt:



Der grösste Theil von $\text{PtBr}_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ geht dabei unter dem Einflusse des überschüssigen Pyridins in Platodipyridinbromid über.

Das Gesammtergebniss der im Vorstehenden beschriebenen Versuche lässt sich dahin aussprechen, dass aus ihnen hervorgeht, dass das Radical COPt^{II} , von welchem früher schon gezeigt wurde, dass es sich durchaus wie ein zweierthiges Metall verhält, auch im Stande ist, gleich dem Kupfer oder dem Quecksilber schwerlösliche Chlorür- und Bromürverbindungen vom Typus R_2Cl_2 bez. R_2Br_2 zu geben.

Es muss schliesslich noch darauf hingewiesen werden, dass nicht nur das Pyridin im Stande ist, Reactionen in dem oben dargelegten Sinne zu veranlassen, auch andere ähnliche Basen, wie Picolin und Chinolin, verhalten sich dem Pyridin ganz analog, so weit im kleinen Maassstabe angestellte Versuche mehr qualitativer Art dies schliessen lassen. Primäre Basen habe ich nicht mehr in den Bereich dieser Versuche zu ziehen vermocht, da andere Arbeiten, welche meine volle Aufmerksamkeit in Anspruch nehmen, mich nöthigten, die vorliegende Untersuchung abzubrechen. Aus demselben Grunde sind auch die folgenden Versuche unfertig geblieben, über welche ich anhangsweise noch berichten möchte.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Kohlenoxydplatinchlorid.

Im Kohlenoxydplatinchlorid ist die Kohlenoxyd-Gruppe enthalten; es lag nahe, Versuche darüber anzustellen, ob in diesem Falle die Kohlenoxyd-Gruppe die sonst in organischen Verbindungen für sie charakteristischen Reactionen zu geben vermöchte. Es muss gleich vorausgeschickt werden, dass die dahin zielenden Versuche ein durchaus negatives Resultat ergeben haben. Während Kohlenoxydplatinchlorid durch Hydroxylamin rasch reducirt wird, bildet es mit Phenylhydrazin Doppelverbindungen, welche aber in jedem Falle Kohlenoxyd enthalten; eine Condensation derselben zu einem hydrazonartigen Körper, etwa zu $\text{Cl}_2\text{PtC} = \text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$ konnte nicht bewerkstelligt werden.

Setzt man zu der salzauren Lösung von Kohlenoxydplatinchlorid eine Lösung von salzaurem Phenylhydrazin, so erfolgt keine Ausscheidung eines Doppelsalzes; beim Eindampfen der Lösung zersetzt

sich dieselbe zum Theil, während Phenylhydrazinchlorhydrat auskrystallisiert. Wendet man aber statt einer salzauren Lösung von Phenylhydrazin eine solche in verdünnter Essigsäure an, deren Concentration so bemessen ist, dass concentrirte Salzsäure in ihr kein Phenylhydrazinchlorhydrat fällt, so erhält man einen hellbraunen, amorphen Niederschlag, wenn man dafür Sorge getragen hat, einen zu grossen Ueberschuss an Essigsäure im Füllungsmittel zu vermeiden. Den Niederschlag saugt man rasch ab und wäscht ihn mit etwas Wasser. Ist seine Farbe hellbraun, so ist derselbe schon genügend analysenrein. Will man ihn noch besonders reinigen, so löst man ihn in Essigäther, in welchem die Verbindung schon in der Kälte sehr leicht löslich ist. Beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleiben dann gelbe Blätter, welche für die Analyse in vacuo getrocknet werden müssen. Dieselbe hat ergeben, dass der Körper Phenylhydrazinkohlenoxydplatinchlorid COPtCl_2 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{H}_3$ ist; es wurden folgende Werthe erhalten:

	Berechnet		Gefunden			
C ₇	84	20.92	21.13	—	—	pCt.
H ₈	8	1.99	2.18	—	—	•
N ₂	28	6.96	—	—	—	•
O	16	3.98	—	—	—	•
Cl ₂	71	17.67	—	17.38	—	•
Pt	194.8	48.48	—	—	48.83	•
	401.8	100.00				

Wasser zersetzt den Körper allmählich, indem es ihn zuerst dunkelbraun und dann schwarz färbt, ebenso verhält sich Alkohol, während Essigsäure gleich schwarzes Platin abscheidet. In Aether löst sich die Verbindung leicht auf; aus diesen Lösungsmitteln scheidet sie sich jedoch amorph wieder ab, während sie aus Essigäther, wie bereits erwähnt, in hübschen gelben Blättern krystallisiert.

Löst man die Verbindung durch Erwärmen in Salzsäure, so entsteht nicht, wie man erwarten sollte, das Chlorhydrat des Phenylhydrazinkohlenoxydplatinchlorids, sondern es findet eine Spaltung in Kohlenoxydplatinchlorid und Phenylhydrazin statt, welch' letzteres sich in Gestalt seines Chlorhydrats ausscheidet. Wendet man aber, um eine solche Dissociation zu vermeiden, statt der Salzsäure die heisse salzaure Lösung von Kohlenoxydplatinchlorid als Lösungsmittel für das Phenylhydrazinkohlenoxydplatinchlorid an, so erhält man beim Erkalten der Lösung das salzaure Phenylhydrazinkohlenoxydplatinchlorid in hübschen orangegelben Nadeln. Dieselben werden für die Analyse aus der salzauren Lösung von Kohlenoxydplatinchlorid umkrystallisiert und in vacuo getrocknet. Die Analyse

ergab die folgenden mit der Formel COPtCl_2 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{H}_3$, HCl im Einklang stehenden Werthe:

	Berechnet			Gefunden			
C_7	84	19.17	pCt.	18.89	—	—	pCt.
H_9	9	2.05	»	2.18	—	—	»
N_2	28	6.39	»	—	6.55	—	»
O	16	3.66	»	—	—	—	»
Cl_3	106.5	24.29	»	—	—	24.13	—
Pt	194.8	44.44	»	—	—	—	44.23
	438.3	100.00	pCt.				

Das Salz wird durch Wasser zersetzt; in Alkohol und Essigäther löst es sich leicht auf und krystallisiert daraus in langen Nadeln; in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Aether ist die Verbindung schwer löslich; beim Erhitzen auf 100° zersetzt sie sich allmählich.

Da es möglich schien, aus dem vorliegenden Salz durch Entziehung der Elemente des Wassers zu einer hydrazonartigen Verbindung zu gelangen, wurde dasselbe zunächst der Einwirkung der Schwefelsäure ausgesetzt, wobei jedoch alsbald Zersetzung eintrat. Salzsäure bewirkt sowohl in verdünntem wie in concentrirtem Zustande eine Spaltung des Körpers im Sinne der Gleichung COPtCl_2 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{H}_3$, $\text{HCl} = \text{COPtCl}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{H}_3$, HCl . Dasselbe findet auch bei Gegenwart von Chlorcalcium oder von geschmolzenem Chlorzink statt und tritt bei gewöhnlichem Druck ebenso ein, wie dann, wenn die Reaction bei 100° im Rohr erfolgt. Es haben somit die bisherigen, freilich nur oberflächlichen Versuche nicht zu der erwarteten Verbindung geführt.

Es dürfte jedoch immerhin bemerkenswerth erscheinen, dass, während ein Chloroplatinat des Phenylhydrazins in Folge von dessen reducirender Wirkung auf Platinchlorid bisher nicht dargestellt werden konnte, eine Doppelverbindung von salzaurem Phenylhydrazin mit Kohlenoxydplatinchlorid unschwer erhalten werden kann. Der dazu eingeschlagene Weg dürfte auch gelegentlich zu anderen, aus irgend welchen Gründen nicht direct zugänglichen Doppelverbindungen des Kohlenoxydplatinchlorids mit den Chlorhydraten organischer Basen führen.

Charlottenburg, den 15. November 1891.