

398. A. Werner: Ueber Acetylacetonverbindungen des Platins.

(Eingegangen am 19. Juli 1901).

Das Acetylaceton hat die Fähigkeit, Metallderivate zu bilden, die sich durch grosse Beständigkeit auszeichnen. Die Bildung von Kupfer- und Eisen-Salzen ist darum nicht besonders bemerkenswerth, weil auch andere organische Verbindungen, die dem Acetylaceton constitutionell nahe stehen, diese Eigenschaft zeigen. Dagegen sind die Acetylacetonate des Aluminiums, des dreiwerthigen Chroms, des dreiwerthigen Mangans, des dreiwerthigen Kobalts und des vierwerthigen Thors, die von Combes und Urbain und Debierre untersucht worden sind, Verbindungen, deren Eigenschaften auffallen müssen. Alle diese Salze zeichnen sich dadurch aus, dass sie in Wasser zwar unlöslich sind, von organischen Lösungsmitteln (Benzol, Chloroform u. s. w.) aber leicht aufgenommen werden. Einzelne derselben sind auch unzersetzt flüchtig. Combes hat vom Aluminiumacetylacetonat die Dampfdichte bestimmt; das violette Chromsalz $\text{Cr}[\text{CH}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2]_3$ siedet bei 340° und giebt einen grünen Dampf.

Von den Platinelementen sind ähnliche Verbindungen bis jetzt nicht erhalten worden. Die Auffindung derselben konnte einiges Interesse beanspruchen, denn die zu erwartenden Verbindungen mussten sich infolge der muthmasslichen Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln zu Bestimmungen verwenden lassen, für die sich die gewöhnlichen Salze nicht eignen. Ich habe deshalb versucht, Acetylacetonate vom Platin und Palladium darzustellen.

Der Versuch hat gelehrt, dass es eine ganze Reihe solcher Acetylacetonderivate der Platinelemente giebt; im Folgenden werden diejenigen beschrieben, die vom Kaliumplatinchlorür, K_2PtCl_4 , aus gewonnen worden sind.

Schüttelt man eine wässrige Lösung von Kaliumplatinchlorür mit Acetylaceton, so ist keine Einwirkung zu bemerken; eine solche tritt jedoch ein, wenn dem Gemisch alkalische Laugen zugesetzt werden. Die sich bildenden Reactionsproducte sind verschieden je nach der eingehaltenen Versuchsbedingungen. Trotzdem diese nur wenig variirt worden sind, so konnten doch vier verschiedene Verbindungstypen erhalten werden. Dieselben entstehen unter den im Folgenden beschriebenen Bedingungen:

1) Eine siedende Lösung von Kaliumplatinchlorür wird mit Acetylaceton und Kalilauge versetzt. Nach kurzer Zeit scheiden sich orange gefärbte, dünne Platten ab, die auf 1 Atom Platin einen Acetylacetonrest, 2 Atome Chlor und 1 Atom Kalium enthalten; ihre Zusammensetzung entspricht der Formel: $\text{PtCl}_2\text{K} \cdot \text{HC}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2$. Aus der Mutterlauge dieser Verbindung scheidet sich in canariengelber

derben Krystallen ein Salz aus, in dessen Molekül ein Platinatom, ein Atom Chlor, zwei Acetylacetonreste und ein Atom Kalium enthalten sind, das also empirisch folgendermaassen geschrieben werden kann: $\text{PtClK} \cdot 2\text{CH}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2$.

2) Kaliumplatinchlorürlösung wird mit Kalilauge versetzt und so lange erwärmt, bis die Farbe braungelb geworden ist. Hierauf setzt man Acetylaceton zu und erwärmt bis zur Abscheidung eines unlöslichen gelben Niederschlages. Die so gebildete platinhaltige Substanz ist in Benzol, Chloroform und anderen organischen Lösungsmitteln löslich; sie ist chlorfrei, und ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $\text{Pt}[\text{CH}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2]_2$.

3) Ein warmes Gemisch von Kaliumplatinchlorürlösung und Acetylaceton wird mit Natronlauge versetzt; es scheiden sich bald nadelige, orange gefärbte Krystalle ab, denen die Formel zukommt: $\text{PtCl}_2 \text{Na}_2 [\text{CH}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2]_2$.

Nach Feststellung der empirischen Zusammensetzung wenden wir uns der Aufgabe zu, einen Einblick in die Constitution dieser merkwürdigen Substanzen zu erhalten.

Für die constitutionelle Auffassung derselben kommen im Wesentlichen zwei Möglichkeiten in Betracht. Entweder liegen Additionsproducte von Acetylacetonalkali an Platinchlorür, oder aber Additionsproducte von Chloralkalien an Platinacetylaceton vor. Die letztere Möglichkeit scheint keine grosse Wahrscheinlichkeit zu haben, denn das im Folgenden charakterisirte Platinacetylacetonat addirt keine Chloralkalien; es ist sogar so beständig, dass es von Mineralsäuren in alkoholischer Lösung kaum angegriffen wird. Aber auch bei Ausschluss dieser Möglichkeit bleiben noch zahlreiche Formeln zu berücksichtigen, die einzeln aufzuzählen unaöthig erscheint, da aus den zu besprechenden experimentellen Thatsachen sich die richtigen mit Sicherheit ableiten lassen.

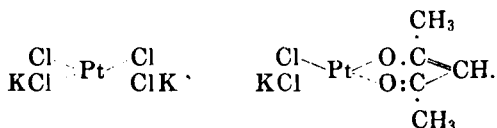
Bekanntlich sind die Alkalisalze des Acetylacetons als Derivate der Enolform des Acetylacetons aufzufassen, welche Enolform mit Eisenchlorid typische Färbung unter Salzbildung zeigt. Nach der Zusammensetzung der Verbindungen kann molekular angelagertes Acetylaceton nicht vorhanden sein, und Acetylaceton in salzartiger Bindung mit Platin reagirt nicht mit Eisenchlorid, wie sich aus dem Verhalten des Platinacetylacetonats ergibt. Auf Grund dieser Vorkenntnisse wird die Eisenchloridreaction ein wichtiges Mittel zur Constitutionsbestimmung abgeben können. Unsere Platinacetylacetonverbindungen zeigen in der That einen charakteristischen Unterschied im Verhalten gegenüber Eisenchlorid.

1) $(\text{PtCl}_2 \text{K} \cdot \text{CH} < \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{smallmatrix})$ wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

2) $\text{PtClK}(\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{smallmatrix})_2$ giebt in concentrirter Lösung mit Eisenchlorid eine Fällung, die sich in mehr Wasser mit braunrother Farbe auflöst.

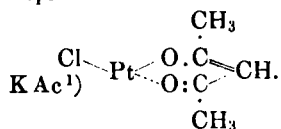
3) $\text{PtCl}_2\text{Na}_2(\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{smallmatrix})_2$ giebt mit Eisenchlorid eine intensive dunkel kirschrothe Färbung.

Hieraus lässt sich schliessen, dass die erste Verbindung das Alkali nicht an Acetylaceton gebunden enthält, sondern an Chlor; sie ist somit aufzufassen als ein Kaliumplatinchlorür, in welchem durch den Acetylacetonrest ein Chloratom und ein Chlorkalium ersetzt worden sind, wie folgende Formeln zeigen:



Es ist nicht unwahrscheinlich, dass das zweite Sauerstoffatom des Acetylacetons in coordinirter Bindung mit Platin sich befindet.

In Anlehnung an diese Formel der ersten Verbindung ist diejenige der zweiten leicht ableitbar. Ersetzt man nämlich das Chlorkaliummolekül durch ein Molekül Kaliumacetylacetonat, so gelangt man zu einer Constitutionsformel, die der empirischen Formel der zweiten Verbindung entspricht:



Die beiden aufgestellten Constitutionsformeln erklären die Verschiedenheiten in den Eigenschaften der beiden Verbindungen in einfacher Weise. — Die orange Farbe des ersten Kaliumsalzes, im Gegensatz zur canariengelben des zweiten, weist auf die näheren Beziehungen hin, die zwischen der ersten Verbindung und Kaliumplatinchlorür und der letzten und Platinacetylacetonat bestehen. Dem Mangel einer Eisenchloridfärbung beim ersten und dem Auftreten derselben beim zweiten Salz tragen die Formeln durch die verschiedene Bindung des Kaliums Rechnung.

Noch ein weiterer Unterschied in den Eigenschaften lässt sich durch obige Formeln leicht erklären. Die wässrige Lösung der ersten Verbindung bleibt auf Zusatz von Mineralsäure vollkommen klar, ähnelt hierin also derjenigen des Kaliumplatinchlorürs, diejenige der zweiten Verbindung hingegen scheidet die zugehörige Wasserstoffver-

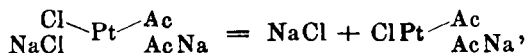
¹⁾ Ac bedeutet $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)^1$.

bindung als schwer löslichen Niederschlag ab. Die Verbindung $\text{H.Ac} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagup \\ \text{Pt} \end{array} \text{Ac}$ kann durch Alkalien in die verschiedenen Alkalisalze übergeführt werden.

Endlich kann noch als Beweis für die verschiedene Bindungsart der Kaliumatome in den beiden Verbindungen das Verhalten gegen Methylsulfat ins Feld geführt werden. Während die erste Verbindung hierdurch nicht verändert wird, scheidet die zweite ein gelbes platinhaltiges Oel ab, das wahrscheinlich der Methyläther ist.

Von der freien Säure $\text{H.Ac} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagup \\ \text{Pt} \end{array} \text{Ac}$ ist noch zu erwähnen, dass sie bei der Abscheidung aus den Salzen in zwei Formen auftritt. Die eine ist in reinem Wasser leichter löslich, wird aber durch Salzsäurezusatz wieder ausgefällt, während die zweite, viel weniger lösliche, durch Salzsäure nicht ausgefällt wird. Dieses Verhalten scheint darauf hinzudeuten, dass die erste Modification die Enolform und die zweite die Ketoform ist; die Fällbarkeit der Enolform durch Salzsäure wird wahrscheinlich durch die Zurückdrängung der Dissociation, infolge der Vermehrung der Wasserstoffionen, bedingt. Lässt man das Gemisch der beiden Säureformen einige Stunden stehen, so findet sich keine Enolform mehr vor; es hat sich dann Alles in die schwer lösliche Form umgewandelt.

In welcher Beziehung zu den eben besprochenen Verbindungen steht nun das bei Gegenwart von Natronlauge entstehende Natriumsalz? Dass wenigstens ein Natriumatom an Acetylaceton gebunden ist, ergibt sich aus der intensiven Eisenchloridfärbung. Dass dagegen nicht beide Natriumatome an Acetylaceton gebunden sind, ist daraus zu schliessen, dass aus der wässrigen Lösung durch Salzsäure die zugehörige Säure nicht abgeschieden wird. Der maassgebendste Aufschluss über die Constitution ergibt sich jedoch aus folgendem Verhalten. Erhitzt man die wässrige Lösung des Natriumsalzes, so färbt sie sich bald dunkel. Sobald dies eingetreten ist, kühlt man ab und salzt die gebildete neue Verbindung mit Kochsalz aus. Das entstandene Product kann aus siedendem Chloroform umkrystallisirt werden. Es ist identisch mit dem Natriumsalz der Säure, von der sich das canariengelbe Kaliumsalz ableitet. Der Vorgang, der sich abgespielt hat, ist somit der folgende:

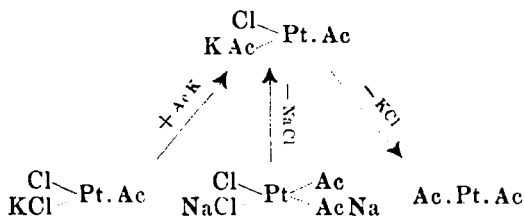


d. h. es ist Chlornatrium ausgetreten. Die einfachste Erklärung für diesen leichten Austritt von Chlornatrium erhält man durch die Annahme, dass das eine Natriumatom an Chlor gebunden ist, womit auch wieder die intensiv orange Farbe der Verbindung in bester Uebereinstimmung steht.

Die Constitutionsformel, die dem Verhalten des Natriumsalzes am besten entspricht, ist somit:

$$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ \text{NaCl} \text{---} \text{Pt} \text{---} \text{Ac} \\ | \\ \text{AcNa} \end{array}$$

Folgende Uebersicht giebt ein Bild der gewonnenen Verbindungen und ihrer wahrscheinlichen genetischen Beziehungen.



Experimenteller Theil.

Zu einer zum Sieden erhitzten Lösung von 5 g K_2PtCl_4 in 15 ccm Wasser werden 10 ccm Acetylaceton und 5 ccm Kalilauge (1:3) hinzugefügt und durch kräftiges Schütteln vermischt; der grösste Theil des Acetylacetons sammelt sich als Oel auf der Oberfläche der Flüssigkeit an. Nach 10¹⁾ Minuten giebt man noch 10 ccm Kalilauge hinzu, worauf beim Durchschütteln die Acetylacetonschicht verschwindet. Die Flüssigkeit beginnt nach kurzer Zeit, sich zu trüben und orangegelbe Krystalle abzuscheiden. Da sich diesen nach mehrstündigem Stehen canariengelb gefärbte Krystalle beimischen, so müssen sie abgetrennt werden, so lange sie noch in reinem Zustande vorliegen. Man wäscht sie mit Alkohol und Aether.

Die Menge der hellgelben (canariengelben) Krystalle vermehrt sich bei längerem Stehen immer mehr; nach ca. 24 Stunden werden sie abgesaugt und mit Alkohol und Aether gewaschen. Versetzt man die Mutterlauge, unter Vermeidung von Erwärmung, mit Salzsäure, so scheidet sich ein gelbes, ziemlich amorphes Product ab, das im Gegensatz zu den beiden vorher entstandenen Salzen in Wasser schwer löslich ist, sich dagegen in Benzol, Chloroform, weniger gut in Alkohol und Aether löst. Wird die Zugabe von Salzsäure ohne Rücksicht auf Temperaturerhöhung durchgeführt, so färbt sich die Flüssigkeit roth, und neben geringen Mengen der gelben Substanz scheidet sich K_2PtCl_4 ab.

¹⁾ In einem Falle wurde die Bildung des später zu beschreibenden graugelben $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{Ac} \\ \text{Ac} \end{smallmatrix}$ beobachtet; die Bedingungen, unter denen es auf diese Weise entsteht, wurden jedoch nicht genauer festgestellt.

1. Orangegelbes Salz, $\text{KCl} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \diagup \end{smallmatrix} \text{Pt.Ac.}$

Die Krystalle dieses Salzes bilden im durchfallenden Lichte bernsteingelbe Tafeln von monoklinem Typus. Die einzelnen Krystallindividuen sind scharf und charakteristisch ausgebildet; manchmal sind mehrere Tafeln zusammengewachsen, und in der Mitte sitzen drusenartige Gebilde kleinerer, weniger gut ausgebildeter Krystalle. Das Salz ist in Wasser ziemlich leicht löslich, in organischen Lösungsmitteln dagegen ganz unlöslich. Die wässrige Lösung wird durch Salzsäure nicht gefällt, aber sowohl durch Chlorkalium als auch durch Kalilauge, wobei das unveränderte Salz zurückgewonnen wird. Durch Umfällen mit Chlorkalium kann man das Salz reinigen. Die wässrige Lösung nimmt Brom auf unter Bildung eines wasserlöslichen Salzes (wahrscheinlich des 4-werthigen Platins), das mit Chlorkalium aus der wässrigen Lösung als orangeroth gefärbtes Pulver ausgefällt wird.

Mit Eisenchlorid zeigt das Salz keine Rothfärbung. Mit Metallsalzen, wie Kupfer-, Nickel- und Kobalt-Sulfat entstehen keine Fällungen.

0.2823 g Sbst.: 0.1502 g CO_2 , 0.0433 g H_2O . — 0.2037 g Sbst.: 0.1423 g $(\text{Pt} + \text{K}_2\text{SO}_4)$, 0.0971 g Pt. — 0.1803 g Sbst. beim Schmelzen mit Soda: 0.1266 g AgCl .

$\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}_2\text{PtK}$. Ber. C 14.80, H 1.73, Cl 17.80, Pt 48.26, K 9.65.

Gef. » 14.51, » 1.71, » 17.37, » 47.66, » 9.87.

2. Hellgelbes Salz, $\text{K.Ac} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \diagup \end{smallmatrix} \text{Pt.Ac.}$

Dieses Salz erhält man bei der beschriebenen Darstellung in derben Krystallen, deren Gestalt nicht besonders deutlich ausgeprägt ist; sie sind sehr spröde, und beim Zerpressen entstehen Spaltungsstücke mit deutlicher Streifung und ebenem Bruch. Man beobachtet manchmal auch Krystalle, die gestreckte dünne Platten darstellen.

Das Salz ist in Wasser leicht löslich, in organischen Lösungsmitteln unlöslich und unterscheidet sich vom vorher beschriebenen dadurch, dass die wässrige Lösung auf Zusatz von Salzsäure einen gelben Niederschlag entstehen lässt. Dieser ist in Wasser schwer löslich, in organischen Lösungsmitteln leicht löslich und hat sich als identisch erwiesen mit dem aus der Mutterlauge des gelben Salzes durch Salzsäure gefällten Product III.

Methylierung des Salzes: Es wird in Wasser gelöst und die mit Kalihydrat stark alkalisch gemachte Lösung mit Methylsulfat geschüttelt. Nach Beendigung der Reaction hat sich ein schweres, gelbbraunes Oel abgeschieden, das platinhaltig ist. Es wird von der überstehenden Flüssigkeit abgetrennt, in etwas Alkohol aufgenommen und die alkoholische Lösung mit Wasser verdünnt. Nach längerem Stehen erstarrt das Oel zu kleinen gelben Kryställchen.

In concentrirter Lösung entsteht mit Eisenchlorid ein amorphes rehbraunes Eisensalz, das in Wasser mit rothbrauner Farbe löslich ist. In verdünnter Lösung entsteht eine braunrothe Färbung.

Mit Metallsalzen giebt das Kaliumsalz charakteristische Fällungen. Mit Kobaltnitrat entsteht ein hell fleischfarbiges, pulvriges Salz; mit Nickelsulfat langsam ein gelber Niederschlag, und mit Kupfersulfat eine grüngelbe Fällung.

0.3623 g Sbst.: 0.3349 g CO₂, 0.1000 g H₂O. — 0.1682 g Sbst.: 0.1018 g Pt + K₂SO₄, wovon 0.0699 g Pt. — 0.1720 g Sbst. beim Schmelzen mit NaCO₃ etc.: 0.0521 g AgCl.

C₁₀H₁₄O₄ClPtK. Ber. C 25.66, H 2.99, Pt 41.71, K 8.37, Cl 7.60.

Gef. » 25.21, » 3.08, » 41.56, » 8.49, » 7.50.

3. Wasserstoffverbindung, $\text{H} \cdot \text{Ac} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \diagup \end{smallmatrix} \text{Pt} \cdot \text{Ac}$.

Die Darstellung der Verbindung ist oben beschrieben worden; der gelbe Niederschlag ist amorph; auch unter dem Mikroskop erscheint er nicht krystallinisch.

Frisch gefälltes Product giebt bei der ersten Extraction mit Wasser eine hellgelb gefärbte Lösung, aus der auf Zusatz weniger Tropfen Salzsäure die unveränderte Verbindung in hellgelben Krystallschüppchen ausfällt. Die folgenden Auflösungsfraktionen, ebenso die Lösungen des einige Zeit aufbewahrten Präparates, werden durch Salzsäure nicht mehr gefällt. Die Erklärung hierfür ist im theoretischen Theil gegeben worden.

In organischen Lösungsmitteln, wie Chloroform, Benzol, löst sich die Substanz leicht auf, weniger gut in Alkohol; in Aether ist sie fast unlöslich. In Alkali und Ammoniak löst sie sich reichlich; durch Salzsäure wird sie wieder ausgefällt, manchmal in Form seiden-glänzender Krystallnadelchen.

0.1119 g Sbst.: 0.1137 g CO₂, 0.0446 g H₂O. — 0.1002 g Sbst.: 0.0457 g Pt. — 0.1213 g Sbst.: 0.0422 g AgCl.

C₁₀H₁₅O₄PtCl. Ber. C 27.89, H 3.49, Pt 45.40, Cl 8.26.

Gef. » 27.71, » 4.46, » 45.60, » 8.60.

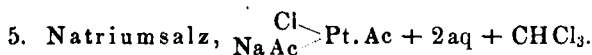
4. Rubidiumsals, $\text{Rb} \cdot \text{Ac} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \diagup \end{smallmatrix} \text{Pt} \cdot \text{Ac}$.

Wird eine Lösung der freien Säure in Ammoniak mit Rubidiumchlorid versetzt, so scheidet sich das Rubidiumsals in Form eines gelben Krystallpulvers aus. Da es in Wasser leicht löslich ist, so krystallisirt man es aus verdünntem Alkohol um, wobei es in langen Nadeln von goldgelber Farbe erhalten wird.

0.1302 g Sbst.: 0.0821 g Pt + Rb₂SO₄, wovon 0.0497 g Pt.

C₁₀H₁₄O₄ClPtRb. Ber. Pt 37.94, Rb 16.62.

Gef. » 38.17, » 15.93.

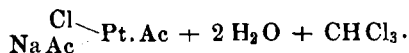


Wird das im Folgenden noch zu beschreibende Dinatriumsalz in möglichst wenig Wasser gelöst und die Lösung stark erhitzt, so färbt sich Letztere immer dunkler und endlich fast schwarz. Man unterbricht die Zersetzung der Lösung, ehe sie bis zur Schwarzfärbung vorgeschritten ist, durch Abkühlen und Sättigen mit Kochsalz¹⁾. Es scheidet sich hierbei ein gelbes Salz ab, dem ein schwarzes, in Wasser leicht lösliches, harziges Product beigemischt ist. Beide werden von der Flüssigkeit abgetrennt, auf Thon getrocknet und dann mit heissem Chloroform extrahirt, bis das Chloroform nicht mehr gefärbt erscheint. Hierbei bleibt das schwarze Product fast vollständig als schwerlöslicher Rückstand zurück. Nach kurzem Stehen erstarren die Chloroformlösungen zu einem Krystallbrei, dem man durch Absaugen die dunkel gefärbte Chloroformlauge entzieht. Die Krystalle werden nochmals aus Chloroform umkrystallisirt und bilden dann seidenglänzende, grünlich-gelbe Nadeln, die büschelförmig vereinigt sind. Beim Aufbewahren im Vacuum verliert das Salz das adhärirende Chloroform und beim längeren Stehen an der Luft verwittert es. — Aus den Mutterlaugen scheidet sich beim Verdunsten noch etwas, durch einen braunen Körper stark verunreinigtes Salz aus.

Das reine Salz ist in Wasser sehr leicht mit gelber Farbe löslich. Die wässrige Lösung giebt mit wenig Salzsäure Abscheidung der freien Säure, mit den typischen Eigenschaften der aus den Lösungen der anderen Salze durch Säurezusatz gewonnenen Verbindung.

Das Natriumsalz enthält Krystalchloroform, wovon man sich am besten beim Uebergiessen mit etwas concentrirter Schwefelsäure überzeugt. Das Salz löst sich mit rother Farbe auf, indem gleichzeitig deutlicher Geruch nach Chloroform auftritt.

Die Analyse hat das Vorliegen eines chloroformhaltigen Salzes bestätigt, das Natriumsalz entspricht der Formel:



0.1386 g Sbst.: 0.0615 g Pt + NaSO₄, wovon 0.0450 g Pt. — 0.1408 g Sbst.: 0.1095 g CO₂, 0.0478 g H₂O.

C₁₀H₂₀O₆Cl₄PtNa. Ber. Pt 32.07, C 21.71, H 3.29, Na 3.78.

Gef. » 32.47, » 21.21, » 3.79, » 3.85.

¹⁾ In einem Falle, in welchem die erhitzte Lösung stark concentrirt worden war, oxydirte sich das durch Kochsalz abgeschiedene Product, nachdem es auf Thon trocken geworden war, unter starker Erhitzung, Rauchentwicklung und Funkensprühen. Es scheint in dem schwarzen Product eine sehr platinreiche, selbstentzündliche Verbindung vorzuliegen.

Eine Analyse der aus dem Natriumsalz dargestellten freien Säure zeigt, dass das Chloroform nicht zum complexen Säureradical gehört, denn die Zusammensetzung entspricht derjenigen der Säure aus dem Kaliumsalz.

0.2593 g Sbst.: 0.1182 g Pt. — 0.2283 g Sbst.: 0.0814 g AgCl.

$C_{10}H_{15}O_4Cl$. Ber. Pt 45.4, Cl 8.26.

Gef. » 45.58, » 8.82.

6. Dinatriumsalz, $\begin{matrix} Cl \\ \diagdown \\ NaCl \end{matrix} Pt \begin{matrix} \diagup \\ Ac \\ AcNa \end{matrix} + 5 H_2O$.

Man löst 5 g Kaliumplatinchlorid in 15 ccm heissem Wasser auf und giebt 10 ccm Acetylaceton und hierauf 7 ccm Natronlauge (1:2) hinzu. Nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung eines goldgelben Salzes, dessen Menge sich in kurzer Zeit vermehrt. Will man dieses Salz in reinem Zustand isoliren, so muss man es von der Lauge trennen, bevor sich ein zweites, grünlich-gelbes, in Wasser schwer lösliches Salz abgeschieden hat. Die Krystalle sind von goldgelber Farbe und stellen langgestreckte, an den längeren Seitenkanten unregelmässig gezähnte Säulchen dar. Wird das Salz mit Alkohol und Aether gewaschen, so verlieren die Krystalle ihren Glanz, erhalten ihn aber auf Zusatz von wenig Wasser wieder. Im Exsiccator verwittert es und zerfällt zu einem gelben Pulver. In warmem Ammoniakwasser löst sich das Dinatriumsalz mit schwach gelber Farbe auf; aus der Lösung fällt Salzsäure ein gelblich-weisses Salz aus, das aus Wasser umkrystallisirbar ist. Durch Natronlange kann das Salz aus der wässrigen Lösung anscheinend unverändert ausgesalzen werden. Wird das Salz in Wasser gelöst, so entsteht eine gelbe Lösung, die beim Erwärmen heller wird, und dann unter Dunkelwerden eine tiefergehende Zersetzung erleidet, wobei deutlicher Geruch nach Acetylaceton auftritt.

Die kalt bereitete, wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid sofort eine dunkelrothe Färbung, mit folgenden Metallsalzen schleimige Niederschläge:

Kupfersulfat: hell-olivengrün, Kobaltsulfat: hellbraun, Nickelsulfat: gelb.

0.1552 g Sbst.: 0.1095 g CO_2 , 0.0702 g H_2O . — 0.1894 g Sbst.: 0.1034 g Pt + Na_2SO_4 , wovon 0.0617 g Pt. — 0.1850 g Sbst.: 0.0903 g $AgCl$.

$C_{10}H_{24}O_3Cl_2PtNa_2$. Ber. C 20.0, H 4.0, Pt 32.5, Na 7.66, Cl 11.83.

Gef. » 19.25, » 5.06, » 32.57, » 7.13, » 12.06.

7. Platinacetylacetonat, $(Pt < \begin{matrix} Ac \\ Ac \end{matrix})$.

2 g Kaliumplatinchlorid werden in 15 ccm heissem Wasser gelöst, mit 6 ccm Kalilauge (1:3) vermischt und erwärmt, bis die Farbe der Flüssigkeit einen gelblichen Stich angenommen hat. Nun setzt man 4 g Acetylaceton hinzu, schüttelt mehrmals durch und erhitzt unter stetigem Schütteln. Bald beginnt die Abscheidung eines hell-

gelben, glänzenden Krystallpulvers, dessen Menge sich rasch vermehrt. Ist keine Zunahme des abgeschiedenen Salzes mehr zu bemerken, so lässt man abkühlen und saugt den krystallinischen Niederschlag ab. Die Mutterlauge liefert, wenn sie mit 2 ccm Kalilauge (1:3) versetzt, erwärmt und mit 2 g Acetylaceton vermischt wird, beim erneuten Erhitzen eine zweite Ausbeute der Verbindung. Mit der Mutterlauge wiederholt man das Verfahren so oft als sich noch von der Verbindung bildet, was in der Regel 4–5 Mal der Fall ist. Es bleibt dann eine stark nach Acetylaceton riechende, ölige Flüssigkeit zurück, aus der sich auf Zusatz von Salzsäure etwas $\text{Ac} > \text{Pt} \cdot \text{AcH}$ ausscheidet.

Das in den verschiedenen Operationen erhaltene Platinacetylacetonat wird mit Wasser gewaschen, auf der Thonplatte getrocknet und aus heissem Benzol, woraus es beim Erkalten in schönen, gelben Krystallen sich ausscheidet, umkrystallisiert.

Beim Stehen an der Luft, rascher aber im Vacuumexsiccator, verlieren die Krystalle ihren lebhaften Glanz und nehmen ein verwittertes Aussehen an; sie sind also wahrscheinlich benzolhaltig.

In frischem Zustande erscheinen sie unter dem Mikroskop in feuersteinähnlichen, vierkantigen Säulen, deren eine Endabgrenzung manchmal gut, deren zweite meist unscharf ausgebildet ist. Häufig sind die Flächen unregelmässig gerieft.

0.1271 g Sbst.: 0.0630 g Pt. — 0.1340 g Sbst.: 0.1478 g CO_2 , 0.0519 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Pt}$. Ber. C 30.5, H 3.58, Pt 49.62.

Gef. » 30.08, » 4.31, » 49.57.

Das Platinacetylacetonat eignet sich sehr gut zur Bestimmung der Molekulargrösse.

Chloroform g	Substanz	Siedepunkts- erhöhung	Molekular- gewicht	Berechnet
33.48	0.3295	0.089	402.9	393

Die Verbindungen des zweiwerthigen Platins sind somit monomolekular.

Hrn. Dr. Berl, der mich bei der vorliegenden Arbeit in sehr geschickter Weise unterstützt hat, spreche ich hiermit meinen besten Dank aus.

Zürich, Universitäts-Laboratorium, Juli 1901.