

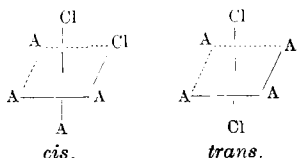
### 399. Hans Reihlen und Erich Flohr: Über das rote Tetraäthylammin-platinchlorid.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 25. Oktober 1934.)

Für die Probleme der Stereochemie des zweiwertigen Platins ist die Frage, ob die Ammine vom Typus  $[\text{Pt(II)A}_4]\text{Cl}_2$  in einer oder zwei Formen auftreten können, von grundsätzlicher Bedeutung. Schließt doch die Existenz der bekannten *cis-trans*-Isomerie die Annahme einer regulär tetraedrischen, die der optisch aktiven Platinverbindungen die Annahme einer ebenen Anordnung der Liganden um das Platinatom aus.

Die Vorstellung, daß beim Platin beide Lagen stabil sein können, ist deshalb nicht ohne weiteres von der Hand zu weisen. Auch die Vorstellung von Hantzsch und Rosenblatt<sup>1)</sup>, nach der diese Salze Pseudosalze mit koordinativ 6-zähligen Platin sein sollen, besagt für die Lagerung der Amminreste nichts anderes, als daß sie in der *trans*-Form in einer Ebene, in der *cis*-Form tetraedrisch um das Platinatom angeordnet sind:



Nun ist aber bei keiner der vielen Verbindungen vom Typus  $[\text{Pt(II)A}_4]\text{X}_2$  ein Auftreten in mehr als einer Form beobachtet worden, außer bei Tetraäthylammin-platin(II)-Salzen, und die betreffende Untersuchung von Wolfram<sup>2)</sup> ist offenbar völlig unbeachtet geblieben, obwohl sie im Gmelin sehr ausführlich referiert ist.

Tatsächlich sind die beiden Verbindungen nicht isomer, aber in ganz anderer Beziehung sehr interessant. Im Interesse der Übersichtlichkeit der Darstellung werden wir unsere Ergebnisse zuerst besprechen und dann erst kurz darstellen, wie der Irrtum Wolframs zustande kam.

Behandelt man  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$  in der Wärme mit überschüssigem wäßrigem Äthylamin — im folgenden mit ae abgekürzt —, so erhält man neben ziemlich viel Zersetzungsprodukten — von Wolfram als Stickstoffplatin bezeichnet — das farblose, mit 2 Mol. Wasser krystallisierende Tetraäthylammin-platin(II)-chlorid<sup>3)</sup> (I),  $[\text{Pt(II)ae}_4]\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Arbeitet man unter Wasser-Ausschluß oder in wäßriger Lösung in zwei Stufen, zunächst in der Kälte, so erzielt man fast quantitative Ausbeuten. Das Salz verwittert sehr leicht, worauf die unrichtige Angabe der Literatur, daß es aus wäßriger Lösung wasser-frei krystallisiere, zurückzuführen sein dürfte. Wasser-frei erhält man es durch Umkrystallisieren des Hydrats aus Alkohol.

Engt man die salzsaure Lösung dieses Salzes an der Luft ein, oder versetzt man sie mit Wasserstoffsuperoxyd, so erhält man ein leuchtend rotes, in Wasser ziemlich schwer, in verd. Salzsäure fast unlösliches Salz, dessen Zusammensetzung sich nach Wolfram von dem des farblosen Chlorids nur durch einen Mehrgehalt von 2 Mol. Wasser unterscheiden soll. Tatsächlich enthält das Salz ein Atom Chlor mehr, und zwar in nicht ionogener Bindung. Es ist somit ein Oxydationsprodukt des farblosen Salzes.

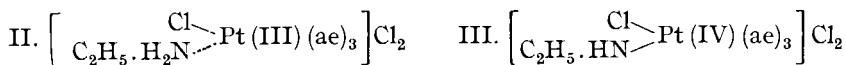
Die Wasser-Moleküle sind leicht flüchtig und gehören, wie unten gezeigt wird, nicht zum Komplex, obwohl die rote Farbe des Salzes beim Entwässern

<sup>1)</sup> Ztschr. anorgan. Chem. **187**, 241 [1930].

<sup>2)</sup> Wolfram, Dissertat., Königsberg 1900.

<sup>3)</sup> Wurtz, A. **76**, 332 [1851]

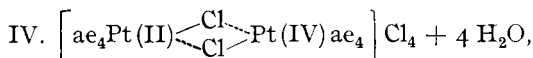
in gelb übergeht, so daß zwei (monomere) Formeln<sup>4)</sup> möglich erscheinen, nämlich II, ein Ammin mit 3-wertigem, und III, ein Platinamid mit 4-wertigem Platin:



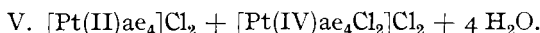
Formel III hielten wir zunächst für wahrscheinlicher, weil Verbindungen des 3-wertigen Platins nicht bekannt sind<sup>5)</sup>, und weil die von Tschugajew<sup>6)</sup> untersuchten Platin(IV)-Ammin-Amid-Verbindungen intensiver gefärbt sind als die entsprechenden reinen Ammine.

Indessen reagiert das rote Salz nicht mit heißer verd. Salpetersäure — III müßte dabei in  $[\text{Pt(IV)ae}_4\text{Cl}]\text{Cl}_2(\text{NO}_3)$  übergehen —; mit 2 Mol Salzsäure entsteht unter Abspaltung von 2 Mol salzsaurem Äthylamin ein unlöslicher Bodenkörper von der Zusammensetzung  $[\text{Pt(IV)ae}_2\text{Cl}_3]$ . Mit Jodkalium wird in saurer Lösung ein Atom Jod pro Atom Platin in Freiheit gesetzt. Damit scheidet die Amid-Formel mit 4-wertigem Platin aus.

Jedoch liegt auch keine Verbindung des 3-wertigen Platins oder ein 2-kerniger Komplex mit einem 2- und einem 4-wertigen Platinatom (IV) vor,



sondern ein nur in festem Zustand beständiges Doppelsalz V:



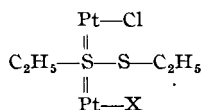
Maßgebend für diese Auffassung ist vor allem die Tatsache, daß selbst die heiß gesättigte Lösung des leuchtend roten Salzes nahezu farblos (ganz schwach gelbstichig) ist;  $[\text{Pt(II)ae}_4]\text{Cl}_2$  ist farblos;  $[\text{Pt(IV)ae}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ , das nach Wolfram durch Oxydation des ersteren mit Chlorwasser leicht in quantitativer Ausbeute erhalten werden kann, ist hellgelb. Ob bei letzterem die *cis*- oder *trans*-Form oder ein Gemisch beider vorliegt, haben wir nicht untersucht. Bemerkenswert ist, daß das Salz außerordentlich leicht durch Reduktionsmittel in das rote Doppelsalz übergeht. Besonders empfindlich scheint es gegen Nickel zu sein, so daß sich die feuchten Krystalle beim Berühren selbst mit einem polierten Nickelspatel augenblicklich rot färben.

Vereinigt man die gesättigten Lösungen beider Komponenten, so fällt auch in der Kälte augenblicklich das rote Salz aus. Macht man die Lösung schwach salzsauer, so ist die Fällung praktisch quantitativ.

Die große Geschwindigkeit dieses Umsatzes spricht dafür, daß das rote Salz 2- und 4-wertiges Platin nebeneinander, nicht etwa 3-wertiges Platin enthält. Müßte zu dieser Reaktion erst ein Ladungs-Austausch zwischen dem Pt(II)

<sup>4)</sup> Um zu der K.-Z. 6 zu kommen, müßten die Formeln dimer mit 2 Brücken-Chloratomen formuliert werden, wie z. B. IV.

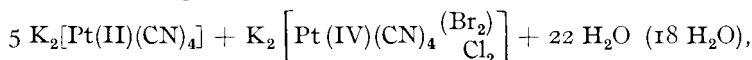
<sup>5)</sup> Wir sehen hier von den Formulierungen von Ray ab, der dadurch zu ungewöhnlichen Wertigkeiten des Platins kommt, daß er mit ungewöhnlichen Wertigkeiten des Schwefels operiert, z. B. Ztschr. anorgan. Chem. **178**, 331 [1929]:



<sup>6)</sup> Tschugajew, C. **1925**, II 537, **1929**, I 1204.

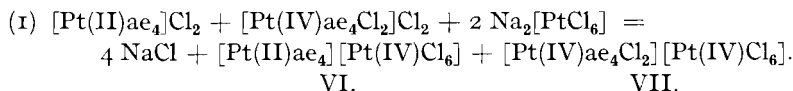
und Pt(IV) stattfinden, so würde sie nicht momentan, sondern als Zeitreaktion verlaufen. Die Farblosigkeit der Lösung beweist, daß die Farbaufhellung beim Entwässern nicht auf einem Auswandern von Aquo-Molekülen beruhen kann, sondern lediglich eine Folge der Zerstörung des Krystallgitter-Baues ist.

Die Bildung dieses in festem Zustand farbigen, in Lösung fast farblosen Doppelsalzes hat übrigens ein sehr genau untersuchtes Analogon bei den Platincyaniden<sup>7)</sup>: Versetzt man 5 Mol des farblosen  $K_2[Pt(CN)_4]$  mit 1 Mol des ebenfalls farblosen  $K_2[Pt(CN)_4Cl_2]$  oder des gelben  $K_2[Pt(IV)(CN)_4Br_2]$ , so erhält man aus der farblosen (hellgelben) Lösung ein kupferrotes Salz von der Zusammensetzung:



das beim Entwässern farblos wird und sich in Wasser farblos löst. Unser rotes Chlorid wird beim Entwässern leuchtend gelb; seine Lösung ist blaßgelb.

Völlig eindeutig verläuft auch der Umsatz des roten Salzes mit  $Na_2[PtCl_6]$  in der Kälte nach der Gleichung (1):



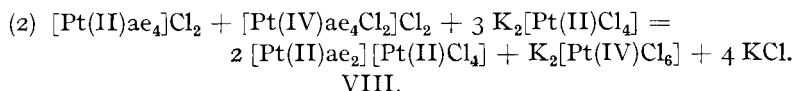
Aus verd. Lösung fällt quantitativ als feines, braungelbes, auch in siedendem Wasser unlösliches Pulver die Verbindung VI (mit 2- und 4-wertigem Platin) aus, die uns später noch beschäftigen wird. Aus der Mutterlauge krystallisiert beim Einengen die leichtlösliche Verbindung VII (mit zwei 4-wertigen Platinatomen) in Form leuchtend orangefarbiger Prismen (mit 2  $H_2O$ ) aus.

Völlig anders verläuft dagegen der Umsatz mit  $K_2[PtCl_4]$ , dem charakteristischen Reagens der Platin-ammin-Forschung, und dieser Reaktion ist es wohl in erster Linie zuzuschreiben, daß Wolffram das rote Salz für ein Isomeres des  $[Pt(II)ae_4]Cl_2$  hielt.

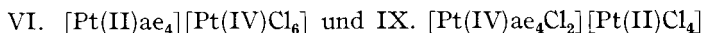
Versetzt man nämlich die heiße Lösung des roten Doppelsalzes mit überschüssigem  $K_2[PtCl_4]$ , so wird nicht, wie man erwarten sollte, nur die Hälfte der Platin-Basen, sondern ihre Gesamtmenge als sehr schwer lösliches, violettrotes Tetraäthylammin-platin(II)-tetrachloroplatin(II) (VIII) gefällt.

Das 4-wertige Platin der Ammin-Base ist also zu 2-wertigem Platin reduziert worden, und zwar durch die überschüssigen  $[Pt(II)Cl_4]^{''}$ -Ionen, die dabei in  $[Pt(IV)Cl_6]^{''}$ -Ionen übergehen. Sie lassen sich in der Mutterlauge leicht als  $(NH_4)_2[PtCl_6]$  nachweisen.

Die Reaktionsgleichung (2) lautet:



Offenbar stehen die Verbindungen VI und IX,

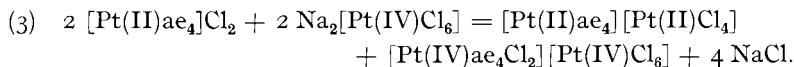


<sup>7)</sup> Die umfangreiche Literatur (Hadow, Wilm, Knop, Weselesky, A. Werner u. a.) s. Beilstein, II, S. 61.

miteinander im Gleichgewicht, so daß man 4 verschiedene Ionen in der Lösung hat, deren am schwersten lösliche Kombination das Salz  $[\text{Pt}(\text{II})\text{ae}_4][\text{Pt}(\text{II})\text{Cl}_4]$  ist, so daß dieses allein ausfällt.

In der Tat sind die braungelben Krystalle, die man in kalter, saurer Lösung aus  $[\text{Pt}(\text{II})\text{ae}_4]^{++}$  mit  $[\text{Pt}(\text{IV})\text{Cl}_6]^{--}$  und aus  $[\text{Pt}(\text{IV})\text{ae}_4\text{Cl}_2]^{++}$  mit  $[\text{Pt}(\text{II})\text{Cl}_4]^{--}$ -Ionen erhält, nicht zu unterscheiden. Ein strenger Identitäts-Beweis allerdings könnte bei so schwer löslichen, nicht unzersetzt schmelzenden Körpern wohl nur röntgenographisch geführt werden. Beim Kochen mit  $[\text{Pt}(\text{II})(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ , bzw. mit  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{II})\text{Cl}_4]$  geben beide Körper quantitativ das bekannte, äußerst schwer lösliche Magnus-Grün  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ , bzw. das ebenfalls sehr schwer lösliche violettrote  $[\text{Pt}\text{ae}_4][\text{PtCl}_4]$ . Die Einwirkung von  $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{IV})\text{Cl}_6]$  auf  $[\text{Pt}(\text{II})\text{ae}_4]\text{Cl}_2$  hat schon Cossa<sup>8)</sup> untersucht, jedoch dem braungelben Reaktionsprodukt VI wegen der Reaktion mit  $[\text{Pt}(\text{II})(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  die Formel IX zugeteilt. Wir halten diese Formulierung jedoch nicht für richtig, weil ein solches Salz die rote Farbe des  $[\text{Pt}(\text{II})\text{Cl}_4]$  zeigen müßte.

Unsere Versuche, das rote Isomere (IX)<sup>9)</sup> darzustellen, schlugen fehl, doch fanden wir bei dieser Gelegenheit, daß auch die braungelbe Form (VI) sehr instabil ist. Arbeitet man nämlich nicht in saurer, sondern in neutraler Lösung, so erhält man das gelbe  $[\text{PtCl}_6]$ -Salz (VI) nur bei 0°. Bei 15–20° oder wenig darüber erhält man dagegen in einer Ausbeute von mehr als 80 % die rote  $[\text{PtCl}_4]$ -Verbindung (VIII) nach der Gleichung (3):



Daß die Reaktion nach Gleichung (1) (S. 2012), praktisch quantitativ verläuft, ist offenbar nur der hohen Konzentration von  $[\text{Pt}(\text{IV})\text{ae}_4\text{Cl}_2]^{++}$ -Ionen im Gleichgewicht zuzuschreiben.

Setzt man schließlich das rote Doppelsalz (V) mit 2 Äquiv. (pro Atom Platin) Silbernitrat, -sulfat oder -oxalat um, so reagieren sie in der zu erwartenden Weise unter Bildung eines leicht löslichen, farblosen Gemisches von  $[\text{Pt}(\text{II})\text{ae}_4]\text{X}_2 + [\text{Pt}(\text{IV})\text{ae}_4\text{Cl}_2]\text{X}$ .

Versetzt man diese Bodenkörper mit Salzsäure, so bildet sich sofort das rote, schwer lösliche Chlorid zurück. Die Komponente mit dem 2-wertigen Platin ist schwerer löslich als die mit dem 4-wertigen, so daß sich erstere unschwer durch fraktionierte Krystallisation abtrennen läßt. Dagegen ist die leicht lösliche Komponente nur mit großen Verlusten so weit zu reinigen, daß die rote Fällung mit Salzsäure ausbleibt.

Die Bildung des roten Doppelsalzes ist offenbar von ganz bestimmten krystallographischen Bedingungen abhängig, die nicht erfüllt sind, wenn man, wie zum Teil schon Wolffram festgestellt hat, das Äthylamin durch Ammoniak, Methyl- oder Propylamin oder, wie hier das ionogene Chlor, durch  $\text{NO}_3'$ ,  $\text{SO}_4''$  oder  $\text{C}_2\text{O}_4''$  ersetzt.

Ein dem roten Chlorid entsprechendes Bromid entsteht jedoch, wie wir fanden, wenn man das  $[\text{Pt}\text{ae}_4]\text{Cl}_2$  mit Wasserstoffsperoxyd und Bromwasserstoffsäure behandelt. Es ist tiefgrün gefärbt und löst sich mit hell-

<sup>8)</sup> Cossa, Ztschr. anorgan. Chem. **2**, 187 [1892].

<sup>9)</sup>  $[\text{Pt}(\text{II})(\text{NH}_3)_4][\text{Pt}(\text{IV})\text{Cl}_6]$  ist gelb,  $[\text{Pt}(\text{IV})(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2][\text{Pt}(\text{II})\text{Cl}_4]$  ist rot; vergl. Cossa, B. **20**, 462 Ref. [1887].

gelber Farbe in Wasser. Auf seine nähere Untersuchung haben wir verzichtet, weil es sich namentlich in saurer Lösung sehr leicht unter Abscheidung von  $[\text{Pt(II)ae}_2\text{Br}_2]$  zersetzt.

Der Irrtum von Wolfram erklärt sich folgendermaßen: Die Verbindungen  $[\text{Pt ae}_4]\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  und  $[\text{Pt ae}_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$  geben natürlich die gleichen Analysenwerte für Pt, C, N und ionogenes Chlor. Beide Salze geben mit  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$  die gleiche Fällung von  $[\text{Pt ae}_4][\text{PtCl}_4]$ . Bei den Umsetzungen mit Silbernitrat, -sulfat und -oxalat wurde die Rückverwandlung in das rote Chlorid vermutlich mit den Rohprodukten, die Analysen aber mit umkrystallisiertem Material ausgeführt.

### Beschreibung der Versuche.

C, H und N wurden nach der automatischen Methode von Reihlen und Weinbrenner<sup>10)</sup>, Cl nach der Methode von ter Meulen (Reduktion im  $\text{H}_2\text{-NH}_3$ -Strom am Nickel-Katalysator) bestimmt. Zur Pt-Bestimmung wurde das Schiffchen nach der C-H-Bestimmung im  $\text{H}_2$ -, nach der Cl-Bestimmung im  $\text{O}_2$ -Strom stark geglüht und im  $\text{CO}_2$ -Strom erkalten gelassen. Der letztere Weg ist zuverlässiger, weil Pt-Salze beim Verbrennen leicht verspritzen.

#### Tetraäthylammin-platin(II)-chlorid (I).

15 g reinstes  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$  (frei von Spuren von Oxalsäure und metallischem Platin!) werden in 100 g Wasser gelöst, durch ein gehärtetes Filter filtriert und bei 15–20° mit 2 Mol (kein Überschuß) etwa 30-proz. wäßriger Äthylamin-Lösung versetzt. Nach 24 Stdn. ist die Lösung entfärbt, der Niederschlag — gelbes *cis*- $[\text{Pt ae}_2\text{Cl}_2]$  mit etwas violettrotem  $[\text{Pt ae}_4][\text{PtCl}_4]$  — wird abfiltriert, gewaschen, in 100 ccm Wasser suspendiert, mit etwas mehr als der zuerst angewandten Menge Äthylamin-Lösung versetzt und 65–75° 30 Min. turbiniert. Auf diese Weise wird die Bildung von schwarzen Zersetzungsprodukten („Stickstoffplatin“) fast völlig vermieden. Die filtrierte Lösung wird eingeeengt. Ausbeute 16.2 g (93 % d. Th.) Dihydrat. Das Salz gibt im Exsiccator das Krystallwasser sehr leicht ab. Aus Alkohol krystallisiert es wasser-frei. 100 g Wasser lösen bei  $\cong 10^0$  7.2 g wasser-freies Salz.

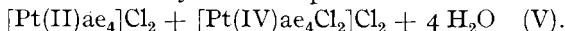
Die Darstellung aus wasser-freiem Äthylamin und festem  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$  hat zwar den Vorteil, daß sich keinerlei Zersetzungsprodukte bilden, ist aber unbequem, weil sich, selbst wenn man auf der Schüttelmaschine und in Benzol als Verdünnungsmittel arbeitet, steinharte Krystall-Klumpen bilden, die sich nur sehr langsam umsetzen.

0.1832 g Sbst.: 0.0742 g Pt, 0.1095 g AgCl. — 0.1401 g Sbst.: 14.40 ccm N (17.5°, 732 mm). — 0.6145 g Sbst.: 0.0482 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_8\text{H}_{28}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Pt} + 2\text{H}_2\text{O}$  (482.4). Ber. Pt 40.47, Cl 14.70, N 11.61,  $\text{H}_2\text{O}$  7.49.

Gef. „ 40.5, „ 14.8, „ 11.6, „ 7.7.

#### Rotes Tetraäthylammin-platin-chloro-chlorid,



A) 7.5 g  $[\text{Pt ae}_4]\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  werden mit 15 ccm 3-proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  (70 % Überschuß) und 3.22 ccm 5-n. HCl (berechnete Menge<sup>11)</sup>) überschichtet. Nach 10 Stdn. ist das weiße Salz, ohne sich zu lösen, vollständig in das rote übergegangen. Es wird aus heißem Wasser umkrystallisiert und so in zentimeterlangen Nadeln von prächtigem Dichroismus rot-gelbgrün erhalten. Aus der Mutterlauge wird der Rest mit etwas Salzsäure als leuchtend rotes Krystall-

<sup>10)</sup> Chem. Fabrik 7, 63 [1934].

<sup>11)</sup> Wolfram glaubte, die Salzsäure wirke nur katalytisch.

pulver gefällt. Ausbeute 7.3 g (91 % d. Th.). — B) aus den Komponenten: 0.482 g  $[\text{Pt}ae_4]\text{Cl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$  und 0.517 g  $[\text{Pt}ae_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$  (je 0.01 Mol) werden in je 5 ccm Wasser gelöst und die Lösungen kalt vereinigt. Das rote Salz fällt nach wenigen Sekunden aus, der Rest wird mit Salzsäure gefällt. Ausbeute 1.30 g (96 % d. Th.).

100 g Wasser lösen bei 20° etwa 2.5 g. Schmp. 177°. Die Schmelze zersetzt sich langsam unter Platin-Abscheidung. Beim Entwässern färbt sich das Salz leuchtend gelb. Es ist in diesem Zustand so hygroskopisch, daß es sich, sobald man den Exsiccator öffnet, oberflächlich wieder rot färbt.

0.1059 g Sbst.: 0.0400 g Pt, 12.30 ccm  $n_{20}^{\circ}\text{-AgNO}_3$ . — 3.453 mg Sbst.: 2.350 mg  $\text{CO}_2$ , 1.890 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1666 g Sbst.: 15.75 ccm N (16°, 736 mm). — 0.4940 g Sbst.: 0.0354 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_8\text{H}_{28}\text{N}_4\text{Cl}_3\text{Pt} + 2\text{H}_2\text{O}$  (517.9).

Ber. Pt 37.70, Cl 20.54, C 18.54, H 6.23, N 10.81,  $\text{H}_2\text{O}$  6.97.

Gef. „ 37.8, „ 20.6, „ 18.6, „ 6.1, „ 10.8, „ 7.2.

Titriert man das Chlor nach Mohr, so tritt der erste Umschlag sofort nach Zusatz von 2 Äquiv. Ag ein, um nach einiger Zeit wieder zu verschwinden. Das dritte Chloratom reagiert erst im Verlauf von 2 Tagen zu Ende.

0.8100 g Sbst.: 1. Umschlag bei 6.50, bleibender Umschlag bei 9.30 ccm  $n_{20}^{\circ}\text{-AgNO}_3$ .

Ber. für 2 Cl 13.70, für 3 Cl 20.54.

Gef. „ Cl 14.2, „ Cl 20.4.

#### Reaktionen des roten Chlorids.

Verdünnte Salpetersäure reagiert nicht: 0.75 g rotes Chlorid wurde 4 Stdn. mit 20.0 ccm 2-n. $\text{HNO}_3$  im siedenden Wasserbade erhitzt. Zur Neutralisation waren 39.80 ccm  $n_{11}^{\circ}\text{-KOH}$  nötig.

Salzsäure reagiert in der Hitze nach der Gleichung:  $[\text{Pt}ae_4\text{Cl}]\text{Cl}_2 + 2 \text{HCl} = [\text{Pt}ae_2\text{Cl}_3] + 2 ae, \text{HCl}$ . 0.9473 g rotes Chlorid wurde in einem verschlossenen Kölbchen mit 10.0 ccm 2-n. $\text{HCl}$  18 Stdn. im siedenden Wasserbade erhitzt. Dann wurde auf 25 ccm aufgefüllt. 5.0 ccm der Lösung verbrauchten 3.30 ccm  $n_{11}^{\circ}\text{-NaOH}$  zur Neutralisation. Es waren somit 1.92 Mol.  $\text{HCl}$  (ber. 2.0) verbraucht worden. Der Umsatz war also noch nicht ganz vollständig. Aus der Mutterlauge schieden sich beim Einengen neben salzsauerm Äthylamin noch Spuren des roten Chlorids ab.

Der Niederschlag (0.665 g = 93 % d. Th.) ist ein gelbes, auch in heißem Wasser kaum lösliches Krystallpulver. Unter dem Mikroskop erscheint es einheitlich, so daß die Frage offen bleibt, ob ein molekulares Gemisch oder ein Doppelsalz von der Formel  $[\text{Pt(II)}ae_2\text{Cl}_2] + [\text{Pt(IV)}ae_2\text{Cl}_4]$  vorliegt.

0.2091 g Sbst.: 0.1033 g Pt, 0.2271 g  $\text{AgCl}$ . — 0.1972 g Sbst.: 12.45 ccm N (18°, 738 mm).

$\text{C}_4\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl}_3\text{Pt}$  (391.7). Ber. Pt 49.83, Cl 27.16, N 7.15.

Gef. „ 49.4, „ 26.9, „ 7.2.

Einwirkung von Jodkalium: 0.0740 g Sbst. wurden in schwefelsaurer Lösung mit KJ versetzt und verbrauchten 1.45 ccm  $n_{10}^{\circ}\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Äquiv.-Gew.: ber. 518, gef. 510.

Einwirkung von  $\text{Na}_2[\text{Pt(IV)Cl}_6]$ : Tetraäthylammin-platin(II)-hexachloro-platin(IV) (VI) und Dichloro-tetraäthylammin-platin(IV)-hexachloro-platin(IV) (VII).

1.20 g (1.16 Millimol, als Doppelsalz formuliert) rotes Chlorid werden in 20 ccm Wasser mit 11.6 ccm  $n_{10}^{\circ}\text{-Na}_2[\text{PtCl}_6]$ -Lösung versetzt. Nach 5 Stdn.

wird das braungelbe, selbst in siedendem Wasser fast unlösliche Krystallpulver abfiltriert. Ausbeute 0.884 g (= 98 % d. Th.) des Salzes VI. Schmp. 200° unt. Zers. (Analyse von VI A s. unt.)

Die Mutterlauge wird mit einem kleinen Überschuß, 13.3 ccm,  $n/5$ - $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$ -Lösung versetzt. Beim Einengen auf 5 ccm erhält man 0.78 g (75 % d. Th.) des Salzes VII in Form schön orangefarbiger, ziemlich leicht löslicher Krystalle. Schmp. 199° unt. Zers. (Analyse VII A).

Dasselbe Salz entsteht auch unmittelbar aus den entsprechenden Ionen: 0.25 g  $[\text{Pt}ae_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$  und 0.35 g  $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6] + 6 \text{H}_2\text{O}$  (20 % Überschuß) werden in wenig Wasser gelöst und im Exsiccator stark eingengt. Ausbeute 0.40 g (92 % d. Th.) (Analyse VII B).

VII A. 0.0974 g Sbst.: 0.0428 g Pt, 17.4 ccm  $n/20$ - $\text{AgNO}_3$ .

VII B. 0.1049 g Sbst.: 0.0459 g Pt, 18.7 ccm  $n/20$ - $\text{AgNO}_3$ .

$[\text{Pt(IV)}ae_4\text{Cl}_2][\text{Pt(IV)Cl}_6] + 2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_8\text{H}_{28}\text{N}_4\text{Cl}_8\text{Pt}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (890.5).

Ber. Pt 43.84, Cl 31.85.

Gef. „ (A) 43.9, (B) 43.8, „ (A) 31.7, (B) 31.6.

Das Salz VI entsteht natürlich auch unmittelbar aus den entsprechenden Ionen, in guter Ausbeute jedoch nur bei Eis-Kühlung und in saurer Lösung. Bei 28° in neutraler Lösung reagieren die Salze dagegen nach Gleichung (3) (S. 2013).

0.407 g  $[\text{Pt}ae_4]\text{Cl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$  und 17 ccm  $n/10$ - $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$  in 40 ccm Wasser ergaben nach 10 Min. 0.246 g  $[\text{Pt(II)}ae_4][\text{Pt(II)Cl}_4]$  (82 % d. Th.).

Aus überschüssigem  $[\text{Pt}ae_4]\text{Cl}_2$  und  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$  entsteht zunächst stets das Salz VI in praktisch quantitativer Ausbeute, unabhängig davon, ob man in saurer, neutraler oder schwach alkalischer Lösung bei 0° oder 100° arbeitet (Analyse VI B).

$\text{C}_8\text{H}_{28}\text{N}_4\text{Cl}_8\text{Pt}_2$  (783.4).

Ber. Pt 49.84, Cl 27.15.

Gef. „ (VI A) 50.3, (VI B) 50.3, „ (VI A) 27.1, (VI B) 27.3.

Einwirkung von  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ : Tetraäthylammin-platin(II)-tetrachloro-platin(II),  $[\text{Pt}ae_4][\text{PtCl}_4]$  (VIII).

Die Reaktion erfolgt in der Wärme nach Gleichung (2) (S. 2012). Die Ansätze wurden jeweils 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt. Über die Ausbeute bei verschiedenen Mengen von  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$  (Doppelsalz:  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4] = 1:1$ ;  $2:4$ ) orientiert folgende Zusammenstellung:

0.500 g rotes Doppelsalz wurde mit 0.200, 0.400, 1.00 g  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$  in 45, 100, 120 ccm Wasser umgesetzt und ergaben 0.331, 0.458, 0.706 g des Salzes. Die Ausbeute, bezogen auf die Gesamt-amminbasen, beträgt demnach 48.6, 66.6, 93.4 % (Analyse A).

Das Salz entsteht ferner aus  $[\text{Pt}ae_4]\text{Cl}_2$  und  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ ; wie oben erwähnt, auch aus  $[\text{Pt}ae_4]\text{Cl}_2$  und  $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$  (Analyse B); schließlich aus  $[\text{Pt}ae_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$  und überschüssigem  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$  in der Hitze: 0.250 g  $[\text{Pt(IV)}ae_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$  und 0.600 g  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$  (Molverhältnis 1:3) wurden 45 Min. in 10 ccm Wasser auf dem Wasserbade erhitzt. Ausbeute 0.353 g (98 % d. Th.) (Analyse C). Aus der Mutterlauge wurde mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung 0.20 g  $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$  (93 % d. Th.) gefällt:

Ber. Pt 44.08. Gef. Pt 43.7.

Das violettrote Salz ist sehr schwer löslich in Wasser, leichter in siedender verd. Salzsäure. Bei 186° beginnt es sich zu zersetzen und schmilzt, rasch erhitzt, bei etwa 197°.

A) 0.0624 g Sbst.: 0.0342 g Pt, 7.15 ccm  $n_{20}$ -AgNO<sub>3</sub>. — B) 0.02767 g Sbst.: 0.01352 g CO<sub>2</sub>, 0.01024 g H<sub>2</sub>O. — C) 0.1109 g Sbst.: 0.0605 g Pt, 12.50 ccm  $n_{20}$ -AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>8</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>Pt<sub>2</sub> (712.5). Ber. Pt 54.79, Cl 19.90, C 13.45, H 3.96.

Gef. A: „ 54.8, „ 20.3, „ —, „ —

B: „ —, „ —, „ 13.3, „ 4.1.

C: „ 54.6, „ 20.0, „ —, „ —.

Umsatz mit Silberoxalat: Tetraäthylammin-platin(II)-oxalat und Dichloro-tetraäthylammin-platin(IV)-oxalat.

1.50 g rotes Chlorid (1.45 Millimol Doppelsalz) und 0.882 g (2.90 Millimol) Silberoxalat werden in 80 ccm Wasser heiß umgesetzt und das Filtrat auf 25 ccm eingengt. Es scheiden sich 0.40 g (60 % d. Th.) fast chlor-freies [Pt<sub>ae</sub>]<sub>4</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ab. Farblose Krystalle, nicht unzersetzt schmelzbar. Gibt mit Salzsäure nur eine minimale rote Fällung.

0.1059 g Sbst.: 0.0444 g Pt, 0.35 ccm  $n_{20}$ -AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>10</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>Pt (463.5). Ber. Pt 42.13, Cl 0.00.

Gef. „ 42.00, „ 0.6.

Die Mutterlauge wird in der Wärme auf 5 ccm eingengt, die ausfallende Zwischenfraktion, die sich mit Salzsäure sofort in das rote Doppelsalz zurückverwandelt, verworfen und in der Kälte zur Krystallisation gebracht. Man erhält so 0.65 g farblose Krystalle, denen ein gelbes Zersetzungsprodukt in geringer Menge beigemischt ist.

Die Analyse (Pt 41.1, Cl 10.5) zeigt, daß ein Gemisch von 80 % [Pt(IV)ae<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> mit 20 % [Pt(II)ae<sub>4</sub>]C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> vorliegt.

Mit Salzsäure wird sofort das rote Chlorid zurückgebildet. Die Reindarstellung des Salzes gelang nicht befriedigend. Anscheinend neigt das Salz zur Disproportionierung in [Pt<sub>ae</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> und [Pt<sub>ae</sub>Cl<sub>2</sub>]C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für ihre Unterstützungen zu großem Dank verpflichtet.