Vorläufige Notiz über die Zersetzungen der Platindoppelsalze der organischen Basen;

von *Th. Anderson*.

In dem Folgenden will ich nur einige vorläufige Mittheilungen über eine Untersuchung machen, die mich vor einiger Zeit beschäftigt hat und welche, obgleich noch nicht ganz abgeschlossen, doch hinreichend weit vorgeschritten ist, um die Ergebnisse im Allgemeinen deutlich zu zeigen; bei der Ausdehnung des betreffenden Gegenstandes dürfte noch längere Zeit nöthig sein, um die Resultate nach allen einzelnen Richtungen hin festzustellen.

Es ist seit mehreren Jahren bekannt, daß die Platindoppelsalze der organischen Basen bei dem Kochen mit überschüssigem Platinchlorid zersetzt werden; bei dem Narcotin, der einzigen Base, welche in dieser Beziehung genauer untersucht wurde, ist die Einwirkung ein wahrer Oxydationsproceß, sofern die dabei sich ergebenden Resultate ganz ähnliche sind, wie die bei Behandlung der Base mit Manganhypoxyd oder Salpetersäure zu erhaltenden. Die vorliegende Untersuchung bezieht sich auf die reinen Platindoppelsalze, welche eine ganz andere Einwirkung erleiden, deren Art wesentlich von der Stabilität der Base abhängig ist. Da ich bemerkt hatte, daß die Zersetzung in bestimmter Weise auftritt, wenn man die weniger leicht zersetzbaren Basen anwendet, und da diese einfacheren Resultate den Schlüssel für die complicirteren Zersetzungen abgeben, die in anderen Fällen auftreten, so richtete ich meine Aufmerksamkeit bisher vorzugsweise auf Pyridin und Picolin, welche Basen durch ihre Beständigkeit und namentlich durch die Hartnäckigkeit, mit welcher sie der Einwirkung von Oxydationsmitteln widerstehen, so ausgezeichnet sind.

Wird das von überschüssigem Platinchlorid sorgfältig befreite Platindoppelsalz des Pyridins in heissem Wasser gelöst und die Lösung einige Stunden lang im Sieden erhalten, so beginnt die Ausscheidung eines schönen schwefelgelben krystallinischen Pulvers. Nach fünf- bis sechstägigem ununterbrochenem Sieden ist die ganze Menge des Platindoppelsalzes in die neue Substanz umgewandelt; wenn aber das Pulver abfiltrirt wird, ehe die Umwandlung vollständig eingetreten war, so scheidet die Flüssigkeit beim Abkühlen einen Niederschlag von schönen goldgelben Blättchen aus, welche dem Jodblei ähnlich sehen.

Das gelbe Pulver ist unlöslich in Wasser und in Säuren, und wird durch Kali in der Kälte nur langsam, rascher beim Sieden, unter Freiwerden von Pyridin zersetzt. Es ist das Salz einer dem Platinamin analogen Base, welche ich als *Platinopyridin* bezeichne. Die Analyse ergab :

	Gefunden	Berechnet		
Kohlenstoff	24,30	24,12	C ₁₀	60
Wasserstoff	2,14	2,01	H ₅	5
Stickstoff	—	5,65	N	14
Chlor	28,56	28,54	Cl ₂	71
Platin	39,60	39,68	Pt	98,7
		100,00		248,7.

Diese Substanz ist somit das zweifach-salzsaure Salz von Platinopyridin, mit der Formel C₁₀H₅PtN + 2 HCl, und die Zersetzung, bei welcher sie sich bildet, besteht einfach in dem Austreten von 1 Aeq. Chlorwasserstoff, entsprechend der Gleichung :

Dieses Acquivalent Chlorwasserstoff tritt nur äusserst langsam aus, aber die Zersetzung lässt sich sehr befördern durch Zusatz einer zur Sättigung dieser Menge Chlorwasserstoff hinreichenden Menge Pyridin, von welchem letzteren

indefs ein Ueberschuß sorgfältig zu vermeiden ist, da sonst eine andere, unten zu besprechende, Zersetzung eintritt.

Das Platinopyridin kann aus dem zweifach-salzsauren Salz nicht durch Alkalien abgeschieden werden, aber bei dem Kochen dieses Salzes mit Silbersalzen werden die entsprechenden Salze dieser neuen Base erhalten. Diese Zersetzung geht indes nur sehr langsam vor sich, und es finden dabei gewisse Veränderungen statt, für welche ich jetzt noch nicht genügende Erklärungen geben kann. Wird das zweifach-salzsaure Salz mit 2 Aeq. schwefelsauren Silbers gekocht, so verliert es allmählig seine Farbe und die entstehende gelbe Lösung enthält schwefelsaures Platinopyridin, welches in Wasser sehr leicht löslich ist und beim Abdampfen zu einer gummiartigen Masse eintrocknet. Es ergaben sich bedeutende Schwierigkeiten, die Salze des Platinopyridins in einem zur Analyse geeigneten Zustande zu erhalten, und nur das chromsaure Salz ergab befriedigende Resultate; letzteres Salz wird erhalten durch Zusatz von zweifach-chromsaurem Kali zu dem schwefelsauren Salz, wo es sich als ein schöner orangerother Niederschlag von der Zusammensetzung $C_{10}H_5PtN, HO, CrO_3$ abscheidet.

Wird das zweifach-salzsaure Platinopyridin mit 2 Aequivalenten schwefelsauren oder salpetersauren Silbers während kürzerer Zeit gekocht, als für vollständige Zersetzung erforderlich ist, und das Chlorsilber auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und mit Ammoniak behandelt, so bleibt eine gelbe krystallinische Substanz, gewöhnlich nur in geringer Menge, ungelöst. Diese Substanz ist unlöslich oder fast unlöslich in Wasser, löst sich aber in siedender Salpetersäure, und scheidet sich beim Erkalten dieser Lösung in schönen glänzenden Tafeln aus. Sie enthält Chlor, aber es ist mir noch nicht gelungen, ihre Constitution festzustellen.

Die goldgelben Blättchen, welche sich bilden, wenn das Sieden der Lösung des Pyridin-Platindoppelsalzes vor der vollständigen Umwandlung des letzteren zu Platinopyridin unterbrochen wurde, haben eine sehr sonderbare Zusammensetzung. Die Analyse ergab dafür :

	Gefunden	Berechnet		
Kohlenstoff	22,70	23,47	C ₁₀	120
Wasserstoff	2,30	2,06	H ₁₁	11
Stickstoff	—	5,26	N ₂	28
Chlor	32,75	33,24	Cl ₅	177,5
Platin	36,61	36,97	Pt ₂	197,4
		100,00		533,9

und die Formel wäre hiernach :

wonach es eine Doppelverbindung, bestehend aus dem ursprünglichen Platindoppelsalz und zweifach-salzsaurem Platinopyridin, wäre. Ich will fürs Erste auf die Discussion dieses Resultats noch nicht eingehen.

Wird das Platindoppelsalz des Pyridins mit einem *Ueberschuß* von Pyridin gekocht, so nimmt die Flüssigkeit eine sehr dunkle Färbung an, und nach dem Abdampfen der Flüssigkeit im Wasserbad und Zusatz von Wasser zu dem Rückstand wird eine dunkle Lösung erhalten, während ein krystallinischer Rückstand bleibt, der sich nur wenig in Wasser, etwas reichlicher in siedendem Alkohol löst, und aus dieser Lösung bei dem Abkühlen derselben in kleinen nadelförmigen Krystallen abscheidet. Für seine Zusammensetzung wurde gefunden:

	Gefunden	Berechnet		
Kohlenstoff	28,31	28,14	C ₁₀	60
Wasserstoff	2,48	2,34	H ₅	5
Stickstoff	—	6,58	N	14
Chlor	16,69	16,65	Cl	35,5
Platin	45,83	46,29	Pt	98,7
		100,00		213,2.

Diese Resultate stehen in Einklang mit der Formel $C_{10}H_4PtN + HCl$, welche die des salzsauren Platosopyridins, entsprechend dem salzsauren Platosamin, wäre. Durch Einwirkung von salpetersaurem und von schwefelsaurem Silber werden die Salze dieser Säuren erhalten.

Das Platindoppelsalz des Picolins zersetzt sich nur äußerst langsam; doch bildet sich nach acht- bis zehntägigem Sieden daraus Platinopicolin. Wird etwas Picolin zu der Lösung gesetzt, so tritt die Umwandlung schon nach einigen Stunden vollständig ein. Das zweifach-salzsaure Salz ist unlöslich in Wasser, und die Doppelverbindung, welche diese Substanz zusammen mit dem ursprünglichen Salze enthält und die Formel

hat, krystallisirt in Körnern und ist weit weniger löslich als die entsprechende Pyridinverbindung. Ich werde die Eigenschaften dieser Verbindungen später ausführlich beschreiben.

Das Platindoppelsalz des Aethylopyridins wird beim Kochen nur langsam zersetzt, aber manchmal scheidet sich dabei eine Substanz ab, deren Analyse bis jetzt keine übereinstimmenden Resultate ergab. Eine geringe Menge Pyridin scheint die Zersetzung zu befördern, aber die bemerkenswertheste Einwirkung wird durch Zusatz von Ammoniak hervorgebracht. Die Lösung wird in diesem Fall durch Kochen während weniger Minuten vollkommen entfärbt, und giebt dann auf Zusatz von kohlen-saurem Ammoniak einen weissen Niederschlag. Die so erhaltene Substanz ist nur wenig löslich in Wasser und fast unlöslich in Alkohol. Der Analyse zufolge ist sie das kohlen-saure Salz aus Rae'w'ski's Reihe von Salzen, das anderthalbfach-salzkohlen-saure Diplatinamin. Die Einwirkung von Ammoniak erklärt sich leicht nach der Gleichung :

Das Salz N_2H_4Pt, HCl wurde aus der Flüssigkeit abgeschieden und untersucht; es scheint identisch zu sein mit der Substanz, welche Gerhardt *) durch Einwirkung von Ammoniak auf Ammoniumplatinchlorid erhielt.

Bezüglich der Einzelheiten dieser und anderer Zersetzungen behalte ich mir spätere Mittheilungen vor; für jetzt begnüge ich mich mit der Angabe, daß die meisten der von mir untersuchten Platindoppelsalze bei hinlänglich lange fortgesetztem Kochen zersetzt werden, wenn auch einige unter ihnen sehr beständig sind.

Das Platindoppelsalz des Aethylamins wird beim Kochen für sich kaum verändert, aber bei Gegenwart eines Uberschusses der Basis bildet sich eine Substanz in Form manchmal gelber und manchmal purpurfarbiger Krystalle, die bei 100° gelb werden. Dieselbe scheint das salzsaure Salz des Platosäthylamins zu sein.

Das Platindoppelsalz des Anilins wird sehr leicht zersetzt, aber es scheint nicht, daß sich dabei scharf bestimmte Producte bilden.

Das Platindoppelsalz des Narcotins löst sich in einer großen Menge heißen Wassers; die Lösung bleibt beim Kochen zuerst unverändert, nimmt aber nach einigen Stunden eine braune Färbung an, und wenn dann das Kochen noch einige Minuten länger fortgesetzt wird, so scheidet sich ein schwarzer Niederschlag aus, welcher den ganzen Gehalt an Platin nebst etwas organischer Substanz enthält. Die filtrirte Flüssigkeit giebt auf Zusatz von Ammoniak einen Niederschlag, welcher dem Narcotin ähnlich ist; ich habe jedoch nicht ermittelt, ob er mit dieser Base identisch oder ein Zersetzungsproduct ist.

*) Diese Annalen LXXIII, 223.

Das Platindoppelsalz des Brucins löst sich nur wenig, aber beim längeren Kochen mit Wasser wird es zersetzt, unter Bildung eines schwarzen Pulvers; die filtrirte Flüssigkeit ist roth, und beim Abkühlen derselben scheidet sich ein gelbes Platinsalz aus. Möglicherweise ist dieses jedoch nur ein Theil des ursprünglich angewendeten Doppelsalzes, denn ich filtrirte die Lösung, sobald der ungelöste Theil schwarz geworden war.

Ich will noch nicht auf die Schlusfolgerungen eingehen, welche aus diesen Resultaten gezogen werden können, und nur bemerken, daß die Ansichten, die man jetzt über die Constitution der Basen hat, wohl dadurch etwas abgeändert werden. In dem dritten Theil meiner Untersuchung über die Producte der trockenen Destillation thierischer Substanzen habe ich gezeigt, daß Pyridin und Picolin durch Aufnahme Eines Atoms eines Alkoholradicals zu fixen Basen werden, so daß sie, der gewöhnlich angenommenen Vorstellungsweise nach, Nitylbasen sind, in welchen der ganze Wasserstoffgehalt des Ammoniaks durch drei verschiedene Radicale ersetzt ist. Die Bildung der Platinbasen zeigt jedoch, daß sie noch ersetzbaren Wasserstoff enthalten, so daß entweder die Bildung einer fixen Base bei Aufnahme Eines Aequivalents eines Radicals nicht beweist, daß die untersuchten Basen Nitylbasen sind, oder daß die angenommene Ansicht über die Constitution der Platinbasen abgeändert werden muß.

Es ist klar, daß wir für jetzt eine Erklärung dieser scheinbar anomalen Resultate nicht versuchen können. Ich bin indessen mit der Untersuchung der Zersetzungen beschäftigt, welche die Platindoppelsalze von Imid- und Nitylbasen mit bekannten Radicalen erleiden, und ich denke, daß damit die richtige Erklärung jener Resultate angebahnt wird.