Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen.

Von

ALFRED WERNER.

VIII. Mitteilung.

Über die ANDERSON'sche Reaktion.

Von FR. FASSBENDER.

Mit 3 Figuren im Text.

Unter ANDERSON'scher Reaktion versteht man eine eigentümliche Umwandlung der Chloroplatinate organischer Basen, die zuerst beim Pyridin beobachtet wurde und durch folgenden Ausdruck wiedergegeben wird:

Diese Reaktion wurde durch TH. ANDERSON bei seinen Untersuchungen über die in den Theeren sich vorfindenden basischen Produkte aufgefunden. Er spricht sich über die beim Pyridinplatinchlorid gemachten Beobachtungen folgendermaßen aus:

„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 5—6tägigem Sieden ist die ganze Menge des Platindoppelsalzes in die neue Substanz umgewandelt. Wenn aber das Pulver abfiltriert wird, ehe die Umwandlung vollständig eingetreten ist, so scheidet die Flüssigkeit beim Abkühlen einen Niederschlag von schönen goldgelben Blättchen aus, welche dem Jodblei ähnlich sehen.“

Die Natur dieser Umsetzung blieb ANDERSON unklar, wie aus der von ihm aufgestellten Reaktionsgleichung hervorgeht.

Neben dieser Reaktion verläuft eine zweite, deren Produkt (die goldgelben Blättchen) in der Mitte steht zwischen Pyridinchlor-

platinat und dem oben erwähnten Endprodukt. ANDERSON formuliert dessen Bildung folgendermaßen:

ANDERSON äußerte über die Konstitution dieser Verbindungen keine bestimmte Ansicht, obwohl sich ihm die Folgerung zu ergeben schien, daß die Ansicht über die Konstitution der Platinbasen eine Änderung erfahren müsse. Der Name: „ANDERSON'S Reaktion“ wurde von OECHSNER DE CONINCK vorgeschlagen.

Es zeigte sich bald, daß diese Reaktion nicht nur bei den Chloroplatinaten der Pyridinkörper auftritt, sondern daß eine ganze Reihe anderer Basen ähnliche Umwandlungen in ihren Platinchloridsalzen aufweisen.

Dies trifft speziell für die hydrierten Chinolinkörper zu, während die Chinolinkörper selbst die Reaktion nicht zeigen. Die ANDERSON'sche Reaktion bildet infolgedessen ein Mittel, verschiedene Klassen organischer Basen voneinander zu unterscheiden, resp. eine Trennung derselben durchzuführen.

BLOMSTRAND beschäftigte sich mit der Konstitution der durch die ANDERSON'sche Reaktion gebildeten Produkte. Anschließend an seine Theorie der Metallammoniakverbindungen und der Halogendoppelsalze, in welcher er bekanntlich kettenartige Vereinigung von Ammoniakmolekülen resp. von Halogenatomen annimmt, formuliert er die Produkte der ANDERSON'schen Reaktion folgendermaßen:

und die goldgelben Blättchen als eine Doppelverbindung, deren Komponenten den Ausgangskörper und das Endprodukt darstellen.

Ein Bedenken gegen diese Formulierung schien BLOMSTRAND allerdings sofort erwähnenswert, und er äußert dasselbe in folgendem Satz:

„Es ist allerdings sehr ungewöhnlich, daß, wie bei diesem Salze, sämtliche vier an Platin gebundenen Chloratome amphogen wirken.“

Die weiteren Beobachtungen über Reaktionen, die sich der besprochenen anschließen, sind neueren Datums.

So beobachtete STÖHR¹ bei der Darstellung des Goldchloridsalzes des 2.5 Dimethylpyrazins, daß unter Umständen nicht das normale Salz der Formel $C_6H_8N_2HCl$, $AuCl_3$ entsteht, sondern unter Austritt von Salzsäure eine Verbindung $C_6H_8N_2$, $AuCl_3$ gebildet wird.

Es ist klar, daß diese Reaktion in einfacher Weise folgendermaßen formuliert werden kann:

Über weitere Umwandlung von Chloroplatinaten organischer Basen hat L. BALBIANO² berichtet. Es zeigte sich, daß diejenigen Pyrazole, deren Imidwasserstoff nicht substituiert ist, beim Kochen ihrer wässerigen Lösungen mit Natriumplatinchlorid oder durch Kochen der Lösungen ihrer Platinsalze, in Verbindungen vom Typus des Endproduktes der ANDERSON'schen Reaktion übergehen, was durch folgende Formulierung versinnbildlicht wird:

Eigentümlich verhalten sich die Platinsalze dieser Pyrazole beim Erwärmen, indem unter diesen Umständen Kernwasserstoff weggenommen wird unter Austritt von zwei weiteren Molekülen Salzsäure.

Der ganze Prozeß läßt sich folgendermaßen formulieren:

Wieder in anderer Weise verläuft der Umsatz beim längeren Kochen der Chloroplatinate ungesättigter, fetter Amine, wie dies durch LIEBERMANN nachgewiesen worden ist. Der ungesättigte Kohlenwasserstoffrest des Amins spielt dabei die Rolle eines Reduktionsmittels, indem er dem Platinchlorid zwei Chloratome entzieht, wodurch dasselbe in Platinchlorür übergeht. Die so entstehenden Chloroplatinite der ungesättigten fetten Amine erfahren dann die erste Phase der ANDERSON'schen Reaktion. Der ganze Umsatz kann somit folgendermaßen verdeutlicht werden:

¹ Journ. pr. Chem. 48, 20.

² Ber. deutsch. chem. Ges. 26, 185 R.

Ähnlich wie der letztere Umsatz verläuft die Reaktion, wie COSSA¹ gezeigt hat, beim Chloroplatinat des Pyridins. Dasselbe giebt unter Verlust eines Moleküls Salzsäure zunächst ein Zwischenprodukt, welches bei weiterer Einwirkung von Pyridin in Pyridinplatosamin übergeht.

COSSA formuliert das Zwischenprodukt in Anlehnung an die BLOMSTRAND'sche Schreibweise als Doppelverbindung von Pyridinplatosamin und Pyridinchloroplatinat

Er scheint dabei vollständig übersehen zu haben, daß der eine von uns² in der Zwischenzeit für das ANDERSON'sche Zwischenprodukt eine neue Formel aufgestellt hat, die dasselbe als eine salzartige Verbindung auffaßt, in der das Säureradikal aus dem Platinatom, den fünf Chloratomen und einem Pyridinmolekül besteht, während das zweite Pyridinmolekül als basisches Radikal des Salzes wirkt.

Es schien deshalb von Wert, durch eine erneute Untersuchung einiger der hier erwähnten Umwandlungen von Chloroplatinverbindungen organischer Basen eine endgültige Entscheidung über die Konstitution dieser Verbindungen zu erbringen. Mit dieser Aufgabe beschäftigt sich die folgende Untersuchung.

Theoretischer Teil.

Handelt es sich darum, die Konstitution der in der Einleitung erwähnten Verbindungen klar zu legen, so muß dies unter Berücksichtigung zahlreicher, in der Chemie der Chlorodoppelsalze und der Metallammoniakverbindungen beobachteten That-sachen geschehen. Die vergleichende Betrachtung vieler Verbindungen dieser Gruppen hat gezeigt, daß entsprechend der Existenz zweier großer Hauptklassen von Metallammoniakverbindungen zwei Klassen von Halogendoppelsalzen bestehen, die durch Säureradikale MCl_4 und MCl_6 charakterisiert werden. Das wesentlichste Ergebnis der neueren Untersuchungen war jedoch der Nachweis, daß die sich entsprechenden Gruppen von Metallammoniakverbindungen und Halogendoppelsalzen durch innige genetische Beziehungen miteinander verknüpft sind. Es mag dies nur an einem Beispiel gezeigt werden.

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 27, 554 R.

² Zeitschr. phys. Chem. 12, 35.

Vom vierwertigen Platin leitet sich folgende Reihe von Metallammoniakverbindungen ab:

deren Endglied, wie ersichtlich, das Platinchloriddoppelsalz darstellt. In obigen Formeln bedeutet die Klammer, daß die in derselben vorhandenen Atome resp. Radikale zu einem komplexen Radikal zusammengetreten sind, und die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit hat gezeigt, daß die Verbindungen sich diesen Formeln entsprechend verhalten. Da aber nun in der Verbindung $\left[\text{Pt} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ (\text{NH}_3)_2 \end{array} \right]$ kein Chloratom mehr als Ion wirkt (elektrische Leitfähigkeit = 2–4 bei 1000 Liter Verdünnung), so müssen in derselben sämtliche 4 Chloratome direkt an das Platin gebunden sein, und infolgedessen müssen auch die beiden NH_3 -Moleküle damit in direkter Bindung stehen. Betrachten wir das folgende Glied der Reihe, so erkennen wir, daß dasselbe durch Ersatz eines NH_3 -Moleküls durch ein Chlorkalium entstanden gedacht werden kann. Da aber das Ammoniak in der vorhergehenden Verbindung an Platin gebunden war, so muß in dieser Verbindung das Chlor des Chlorkaliums ebenfalls an Platin gebunden sein. (Durch das Kalium kann die Bindung des Chlorkaliums mit dem Platin nicht bedingt werden, weil dasselbe durch andere Metalle, ohne tieferen Eingriff in das Radikal, ersetzt werden kann.) An dieser Verbindung fällt nun sofort auf, daß ihre Formel übereinstimmt mit derjenigen des Zwischengliedes der ANDERSON'schen Reaktion; denn ersetzen wir Ammoniak durch Pyridin, und Kalium durch H-Pyridin, so erhalten wir die besprochene Verbindung. Die Aufgabe, deren Lösung wir anstreben, mußte nach diesen Entwicklungen somit in folgender Weise sich lösen lassen:

Es mußte bewiesen werden, daß in dem Zwischenprodukt von ANDERSON sich ein Pyridinmolekül als Basis eines Salzes vorfindet, während das zweite Pyridinmolekül in ähnlicher Bindung sich befindet wie Ammoniak in den Metallammoniaksalzen. Dieser Nachweis konnte durch Darstellung von Salzen der allgemeinen Formel

$\left[\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{Cl}_5 \\ \text{Py} \end{smallmatrix} \right] \text{R}$, wobei R Kalium, Natrium, Rubidium, Cäsium u. s. w. bedeuten, erbracht werden.

Die Auffassung des Zwischenproduktes als Pyridinsalz eines Säureradikals $\left[\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{Cl}_5 \\ \text{Py} \end{smallmatrix} \right]$ konnte noch auf anderem Wege wahrscheinlich gemacht werden.

Aus der Chemie der Metallammoniakverbindungen ist die That-
sache bekannt, daß unter Umständen Ammoniakmoleküle durch die
Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure herausgenommen werden, unter
gleichzeitiger Änderung der Funktion eines vorher als Ion wirkenden
Säureradikals. Z. B.:

Durch Übertragung dieser Beobachtung auf das Endprodukt
der ANDERSON'schen Reaktion, welches als Platinpyridinchlorid auf-
gefaßt werden kann, mußten sich durch Einwirkung von Salzsäure
folgende Reaktionen erwarten lassen:

Diese Reaktionen waren um so mehr zu erwarten, als ähnliche
Umwandlungen schon in anderen Fällen beobachtet worden sind.

Um einige Beispiele zu erwähnen, sei auf folgende hingewiesen.

Im Dictionnaire de Chimie von WURTZ wird z. B. angegeben:

und auch folgerichtig bemerkt, daß man die entstandenen Verbin-
dungen folgendermaßen formulieren müsse:

Aus diesen Betrachtungen ergibt sich somit, daß zwei ver-
schiedene Wege zur Lösung unserer Aufgabe offen standen:

1. Die Untersuchung des Zwischenproduktes der ANDERSON'schen
Reaktion, welche Untersuchung gleichzeitig auf das von COSSA in
der Platoreihe beobachtete Zwischenprodukt ausgedehnt werden
konnte, und

2. die Untersuchung des Endproduktes der ANDERSON'schen Reaktion resp. der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf diesen Körper.

Beide Wege wurden eingeschlagen.

Durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf das ANDERSON'sche Endprodukt konnte in äußerst glatter Reaktion die Anlagerung von zwei Molekülen Chlorwasserstoffsäure durchgeführt werden. Es entstand das Pyridinsalz der Platinchlorwasserstoffsäure. Es könnte dieser Umsatz als die umgekehrte ANDERSON'sche Reaktion bezeichnet werden. Sie erfolgt nach folgender Gleichung:

Auch aus dem Zwischenprodukt erhält man mit konz. Salzsäure Pyridinchloroplatinat:

Diese Übergänge ergeben uns folgendes Bild:

Durch Einwirkung alkalischer Laugen auf das Zwischenprodukt der ANDERSON'schen Reaktion wurden gut krystallisierte Kalium-, Rubidium-, Cäsium-, Lithium- und Natriumsalze des Säureradikals PtPyCl_5 erhalten. Die Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit derselben ergab ähnliche Resultate, wie die früher von A. WERNER und MIOLATI durchgeführte Untersuchung des COSSA'schen zweiten Salzes.

Die Übertragung unserer Versuche auf die Platoreihe führte zu einer Reihe von Salzen, die alle als Säureradikal den Komplex $\left[\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{Cl}_3 \\ \text{Py} \end{smallmatrix} \right]$ enthalten. Z. B.:

Die einfachen Beziehungen dieser Verbindungen zu den vom vierwertigen Platin sich ableitenden, oben erwähnten Salzen, ergeben sich daraus, daß dieselben durch Addition von Chlor glatt in die letzteren übergeführt werden können.

Experimenteller Teil.

I. Über pentachloropyridinplatinsaure Salze.

(Derivate des ANDERSON'schen Zwischenproduktes.)

ANDERSON erwähnt in seiner Abhandlung, daß aus der erhitzten Lösung des Pyridinplatinchlorids nach Abfiltrieren des weißgelben Pulvers beim Abkühlen goldgelbe Blättchen entstehen. Um diese Verbindung in größeren Mengen darzustellen, erwies es sich von Vorteil, die wässrige Lösung immer nur kurze Zeit und nicht bis zum Kochen zu erhitzen. Dabei scheidet sich das weißgelbe Pulver nicht oder nur in ganz geringer Menge aus, während die Farbe der Lösung mehr hellorange gelb wird. Beim Erkalten erhält man dann die Verbindung, entweder in großen Blättern oder auch in Nadeln; letztere sind anscheinend nur bei höherer Temperatur beständig, beim Abkühlen gehen sie auch in Blätter über. Durch fortgesetztes Verarbeiten der Lösung in dieser Weise gelingt es, das Platinchloriddoppelsalz fast vollständig in das erwähnte Produkt überzuführen. Um die Reinheit des Salzes nachzuweisen, wurde eine Platinbestimmung ausgeführt. 0.1400 g Substanz hinterließen beim Glühen 0.0516 g Platin.

Berechnet für die Formel $\left[\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{Cl}_5 \\ \text{Py} \end{smallmatrix} \right] \text{HPy}$:	Gefunden:
Pt 36.6 %	36.8 %

Die Verbindung stellt nach den obigen Erörterungen das pentachloropyridinplatinsaure Pyridin $\left[\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{Cl}_5 \\ \text{Py} \end{smallmatrix} \right] \text{HPy}$ dar und muß infolgedessen durch Einwirkung von Laugen in die entsprechenden Alkalisalze übergeführt werden können. Doch ergab sich hierbei eine unerwartete Schwierigkeit, indem es sich zeigte, daß das frei gemachte Pyridin sofort auf die entstehenden Alkalisalze reagiert unter Bildung des ANDERSON'schen Endproduktes. Die Ausbeuten, die man auf diesem Wege erhält, sind infolgedessen sehr untergeordnet. Es wurde daher versucht, das Pyridin im Entstehungszustande so zu verändern, daß die schädliche Einwirkung desselben nicht mehr stattfinden konnte. Da Pyridin äußerst leicht auf Platinchlorür einwirkt, so wurde zunächst versucht durch Zusatz der nötigen Menge Kaliumplatinchlorür das Pyridin zu binden. Es entstanden dabei jedoch eigentümliche, rotgefärbte, schön krystallisierte Substanzen, deren Trennung von dem gesuchten Körper zu viel Schwierig-

keiten bot; dieser Weg mußte aus diesem Grunde verlassen werden. Es erschien nun nicht unmöglich, daß man durch Zusatz von Jodmethyl das Pyridin in Methylpyridiniumjodid überführen und so an weiterer Reaktion verhindern könnte. Dieser Gedankengang führte zu einer Methode, nach der die Salze in guter Ausbeute erhalten werden konnten.

Pentachloro-pyridinplatinsaures Kalium.

Ein Molekül des Pyridinsalzes wird in absolutem Alkohol, der mit etwa dem zehnfachen der nötigen Menge Methyljodid versetzt ist, aufgeschlemmt. Dazu wird 1 Mol. Kali, in möglichst wenig Wasser gelöst, unter stetigem Umschütteln tropfenweise zugegeben. Nach etwa einer halben Stunde filtriert man von der festen Substanz ab und wäscht den Rückstand zur vollständigen Entfernung des Methylpyridiniumjodids mit Alkohol aus. Der zurückgebliebene, krystallinische Körper wird in heißem Wasser aufgenommen, in welchem er ziemlich löslich ist und erscheint beim Erkalten in rosettenartig angeordneten, dünnen Blättchen.

Die Analyse der Verbindung ergab:

I. 0.0849 g Substanz hinterließen beim Glühen 0.0462 g Platin + Chloralkalium, ausgelaugt und wiederum geglüht hinterblieben 0.0340 g Platin.

II. 0.1153 g Substanz gaben 0.0528 g Kohlendioxyd und 0.0118 g Wasser, entsprechend 0.00131 g Wasserstoff.

III. 0.1416 g Substanz gaben bei 720 mm Barometerstand und 18° C. 3.8 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet für die Formel $\left[\text{Pt}^{\text{Cl}_5}_{\text{Py}} \right] \text{K}$:	Gefunden:
Pt + KCl 54.8 %	54.4 %
Pt 39.6 „	40.00 „
C 12.4 „	12.26 „
H 1.02 „	1.13 „
N 2.85 „	2.92 „

Es liegt somit die Verbindung der Formel $\left[\text{Pt}^{\text{Cl}_5}_{\text{Py}} \right] \text{K}$ vor.

Dieselbe ist aus dem Pyridinsalz nach folgender Gleichung entstanden:

Die vollständige Reinigung des Salzes bereitet unter Umständen Schwierigkeiten, indem an den Rändern der Lösung sich dunkel-

gefärbte Produkte abscheiden, deren Entfernung nur durch Aufstreichen auf Thon vollständig bewirkt werden kann.

Die mikroskopische Untersuchung des Kaliumsalzes läßt dasselbe in blätterigen bis nadeligen Krystallaggregaten erscheinen; das optische Verhalten der einzelnen Krystalle läßt auf das rhombische System schließen. Den Krystallen ist schwacher Pleochroismus und hohe Doppelbrechung eigen.

Eine vergleichende Untersuchung der Leitfähigkeit einer großen Anzahl komplexer Salze hat ergeben, daß die Werte für die Leitfähigkeit von Verbindungen mit einem einwertigen, negativen Ion bei der Verdünnung von 1000 Liter zwischen 96—110 liegen.

Durch Untersuchung der Leitfähigkeit des Kaliumsalzes konnte unsere oben aufgestellte Formel somit eine wesentliche Stütze erhalten.

Diesem Zwecke diene folgende Bestimmung ¹

Verdünnungsgrad:	Beobachtete Leitfähigkeiten:		Mittel:
v	μ_1	μ_2	μ
256	110.3	110.7	110.5
512	113.14	113.34	113.23
1024	120.4	120.76	120.58
2048	133.0	133.34	133.17
4096	155.9	157.52	156.71

Der sich hieraus ergebende Wert für 1000 Liter liegt etwas höher als bei anderen ähnlichen Salzen und es war daher wahrscheinlich, daß in wässriger Lösung mit der Zeit eine Spaltung des komplexen Salzes eintritt. Um dies nachzuweisen, wurde die Änderung der Leitfähigkeit mit der Zeit bestimmt.

Als Verdünnungsgrad wurde 512 Liter gewählt.

Die Leitfähigkeit, welche sofort nach der vollständigen Auflösung der Substanz bestimmt wurde, war $\mu = 85$. Die weiteren Beobachtungen ergaben:

5 Minuten nach der ersten Bestimmung $\mu = 90.8$					
10	„	„	„	„	$\mu = 94.5$
15	„	„	„	„	$\mu = 101.5$
20	„	„	„	„	$\mu = 106.1$
25	„	„	„	„	$\mu = 110.4$
35	„	„	„	„	$\mu = 117.5$
40	„	„	„	„	$\mu = 123.2$
45	„	„	„	„	$\mu = 129.5$

¹ Die Bestimmungen der molekularen, elektrischen Leitfähigkeiten wurden sämtlich nach der Methode von KOHLRAUSCH ausgeführt.

60 Minuten nach der ersten Bestimmung $\mu = 140.0$					
120	"	"	"	"	$\mu = 208.4$
180	"	"	"	"	$\mu = 272$
270	"	"	"	"	$\mu = 319$
360	"	"	"	"	$\mu = 333.7$
420	"	"	"	"	$\mu = 335$
480	"	"	"	"	$\mu = 335,$

Diese Bestimmungen, deren graphischer Ausdruck deutlich die grofse Veränderlichkeit mit der Zeit erkennen läfst, zeigen in unzweideutiger Weise, daß die Annahme des Zerfalls des komplexen Radikals berechtigt ist. Dieser Zerfall scheint folgendermaßen vor sich zu gehen:

Primär löst sich das Salz normal auf unter Spaltung in die Ionen

Unter der Einwirkung des Wassers wird jedoch ein Chloratom aus dem negativen Ion herausgedrängt; die Produkte dieser Reaktion sind Chlorkalium, welches natürlich im dissoziierten Zustand vor-

handen ist, und eine Verbindung $\text{Pt}^{\text{Cl}_4}_{\text{OH}_2}$. Die Umwandlung wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

Über die Natur der Verbindung $\text{PtPy}^{\text{Cl}_4}_{\text{OH}_2}$ läßt sich voraussehen, daß sie säureartigen Charakter haben wird. Dies geht daraus hervor, daß auch aus Platinchlorid in wässriger Lösung eine Verbindung $\text{Pt}^{\text{Cl}_4}_{(\text{OH}_2)_2}$ entsteht, die sich als starke zweibasische Säure verhält, und von der durch Zusatz von Silbernitrat das entsprechende Silbersalz dargestellt werden kann. In der That reagiert die einige Zeit gestandene Lösung von pentachlor-pyridinplatinsaurem Kalium stark sauer. Neben dem Chlor- und Kalium-Ion müssen somit noch die Produkte der elektrolytischen Dissoziation der Säure $\text{Pt}^{\text{Cl}_4}_{\text{OH}_2}$ in der Lösung vorhanden sein.

So erklärt sich in einfacher Weise der hohe Wert der elektrischen Leitfähigkeit.

Pentachloro-pyridinplatinsaures Rubidium,
 $[\text{Pt}^{\text{Cl}_5}_{\text{Py}}]\text{Rb}.$

Das Rubidiumsalz wurde genau in derselben Weise dargestellt wie das Kaliumsalz. Es ist zu bemerken, daß die Reaktion hier schon viel glatter verläuft, als beim Kaliumsalz, weil das entstehende Rubidiumsals viel schwerer löslich ist. Aus heißer, wässriger Lösung erhält man hellgelbe Blättchen, die unter dem Mikroskop als teilweise nadelförmig ausgebildete Krystalle erscheinen, mit der Endabgrenzung oP. Sie zeigen vertikale Spaltbarkeit, hohe Doppelbrechung und gehören wahrscheinlich dem rhombischen System an.

Die Analyse des Salzes ergab folgende Werte:

0.1345 g Substanz hinterließen beim Glühen 0.0790 g Platin + Rubidiumchlorid; ausgelaugt und wiederum gegläht hinterblieben 0.0492 g Platin.

Berechnet für die Formel $[\text{Pt}^{\text{Cl}_5}_{\text{Py}}]\text{Rb}:$	Gefunden:
Pt + RbCl = 58.77 %	58.74 %
Pt 36.25 „	36.57 „

Wie für das Kaliumsalz, so wurde auch für das Rubidiumsals die molekulare Leitfähigkeit und deren Änderung mit der Zeit bestimmt.

Die erhaltenen Werte sind im folgenden zusammengestellt:

v	μ_1	μ_2	μ Mittel:
512	117.45	118.2	117.75
1024	118.6	119.0	118.82
2048	131.7	132.66	132.18
4096	150.0	150.0	150.52

μ als Funktion der Zeit:

5 Minuten nach der vollständigen Auflösung ergab sich $\mu = 114.6$							
10	"	"	"	"	"	"	$\mu = 116.7$
15	"	"	"	"	"	"	$\mu = 121.8$
20	"	"	"	"	"	"	$\mu = 127.6$
25	"	"	"	"	"	"	$\mu = 134.2$
35	"	"	"	"	"	"	$\mu = 146.3$
45	"	"	"	"	"	"	$\mu = 168$
75	"	"	"	"	"	"	$\mu = 252$
105	"	"	"	"	"	"	$\mu = 322.6$
135	"	"	"	"	"	"	$\mu = 369$
165	"	"	"	"	"	"	$\mu = 399$
225	"	"	"	"	"	"	$\mu = 427$
375	"	"	"	"	"	"	$\mu = 430.$

Wie ersichtlich, decken sich die Resultate vollkommen mit den beim Kaliumsalz erhaltenen.

Pentachloro-pyridinplatinsaures Cäsium,

Dieses Salz wurde auf analoge Weise erhalten wie die beiden vorher beschriebenen. Es zeigt eine viel geringere Löslichkeit als das Rubidiumsals und wird wie jenes aus heißem Wasser um-

krystallisiert, wobei es als hellgelbes, krystallinisches Pulver erhalten wird. Unter dem Mikroskop erscheint es in kurzen, rhombischen Nadeln mit Pyramide oder Doma als Endabgrenzung.

Die Krystalle sind durch hohe Doppelbrechung ausgezeichnet.

Die Analyse ergab:

0.0980 g Substanz hinterließen beim Glühen 0.0540 g Platin + Cäsiumchlorid; ausgelaugt und wiederum geglüht hinterblieben 0.0462 g Platin.

Berechnet für die Formel $\left[\text{Pt}_{\text{Py}}^{\text{Cl}_5} \right] \text{Cs}$:	Gefunden:
Pt + CsCl = 62.15 %	62.0 %
Pt 33.3 „	33.6 „

Wegen der Schwerlöslichkeit des Salzes konnte die elektrische Leitfähigkeit nur bei hoher Verdünnung bestimmt werden.

ν	μ_1	μ_2	μ Mittel:
1024	116.32	116.8	116.56
2048	117.9	118.54	118.22

Während das Kalium-, Rubidium- und Cäsiumsalz eine große Übereinstimmung in ihren Eigenschaften zeigen, weichen diejenigen des Natrium- und Lithiumsalzes bedeutend ab. Dies zeigt sich zunächst dadurch, daß die beiden letzteren Krystallwasser enthalten, während erstere wasserfrei sind. Eng damit verknüpft erscheint die Eigenschaft des Natrium- und Lithiumsalzes in Alkohol löslich zu sein, während die drei anderen Salze darin unlöslich sind. An dieser Löslichkeit in Alkohol scheiterten nun auch die Versuche, diese beiden Salze nach derselben Methode darzustellen, indem das Methylpyridiniumjodid in der alkoholischen Lösung auf dieselben einwirkt, und dadurch unliebsame Zersetzungsprodukte auftreten. Es mußte daher ein anderer Weg eingeschlagen werden und zwar gelang es, folgendermaßen die Salze zu erhalten.

Als Ausgangsprodukt diente das Kaliumsalz, welches mit Natriumplatinchlorid, resp. Lithiumplatinchlorid in berechneter Menge und in stark konz. Lösung in Reaktion gebracht wurde. Der Umsatz verläuft nach folgender Gleichung:

Das schwerlösliche Kaliumplatinchlorid fällt aus, und durch Eindunsten der Lösung erhält man eine trockene Masse, aus der man das Natriumsalz mit absolutem Alkohol auszieht. Die alkoholische Lösung wird eingedampft, und der Rückstand aus heißem Wasser

auskrystallisiert. Das pentachloropyridinplatinsäure Natrium ist äußerst leicht löslich in Wasser und wird aus heißen, ganz konz. Lösungen in orangefarbigem, glänzenden, schwach pleochroitischen, rhombischen Nadeln, die ebenfalls starke Doppelbrechung und prismatische oder pinakoidale Spaltbarkeit zeigen, erhalten.

Die Hygroskopizität des Salzes verhinderte gute Analysenergebnisse zu erhalten. Dasselbe trat ein beim Lithiumsalz, welches auf analoge Weise dargestellt wurde. Es krystallisiert in glänzenden orangegelben Nadeln.

II. Über trichloro-pyridinplatonsäure Salze.

Durch Erwärmen des Pyridinplatochlorids hat Cossa eine in orangegelben Nadeln krystallisierende Verbindung erhalten, der er folgende Formel zuschreibt:

Man erkennt sofort, daß diese Verbindung einem Zwischenprodukt der ANDERSON'schen Reaktion in der Platoreihe entspricht, und in Analogie mit der für die Platinverbindung abgeleiteten Konstitution muß dieselbe die Formel $\left[\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{Cl}_3 \\ \text{Py} \end{smallmatrix} \right] \text{HPy}$ besitzen.

Bei unseren Versuchen kam es nicht so sehr darauf an, dieses Produkt zu erhalten, als vielmehr die entsprechenden Kalium-, Rubidium- und Cäsiumsalze u. s. w. darzustellen. Wir haben daher etwas abweichend von Cossa gearbeitet, indem wir das reine Pyridinplatochlorid $(\text{PtCl}_4)(\text{HPy})_2$ nicht isoliert haben.

Ein Molekül Kaliumplatochlorid wird in wässriger Lösung mit zwei Molekülen salzsaurem Pyridin versetzt, und die Mischung auf dem Wasserbad erhitzt. Die zunächst rote Lösung ändert langsam die Farbe in Orangegelb unter Abscheidung eines grauschwarzen Pulvers. Nach etwa zweistündigem Erhitzen ist die Reaktion vollendet, und nach Konzentration der Flüssigkeit erhält man eine orangegelbe Krystallmasse, die ein Gemisch von Kalium- und Pyridinsalz darstellt. Dieses Produkt diente als Ausgangsmaterial und wurde zunächst in reines Kaliumsalz verwandelt.

Trichloro-pyridinplatonsäures Kalium,

Das Ausgangsprodukt wird in absolutem Alkohol aufgeschlemmt, mit einem Überschuss von Jodmethyl versetzt und unter Umrühren

konz. Kalilauge zugegeben. Das abfiltrierte unlösliche Krystallpulver wird mit Alkohol gut ausgewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisiert. Man erhält es dann in büschelförmig oder garbenförmig angeordneten, wahrscheinlich rhombischen Nadeln, die starke Doppelbrechung zeigen.

Die Analyse ergab folgende Werte:

I. 0.0922 g Substanz hinterliessen beim Glühen 0.0594 g Platin + Chlorkalium; nach dem Auslaugen und Glühen hinterblieben noch 0.0427 g Platin.

II. 0.1228 g Substanz gaben bei 721 mm Druck und 21° C. 3.9 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet für die Formel $\left[\text{Pt}_{\text{Py}}^{\text{Cl}_3} \right] \text{K}$:	Gefunden:
Pt + KCl = 64.2 %	64.4 %
Pt 46.42 „	46.3 „
N 3.35 „	3.42 „

Das Salz entspricht somit der vorausgesehenen Formel.

In Wasser ist dasselbe bedeutend leichter löslich als das entsprechende Salz der Platinreihe.

Zur gröfseren Einsicht in die Konstitution der Verbindung wurde auch in diesem Falle die molekulare, elektrische Leitfähigkeit bestimmt, wobei folgende Resultate gewonnen wurden:

ν	μ_1	μ_2	μ Mittel:
128	91.0	91.2	91.10
256	92.7	92.74	92.72
512	94.19	94.47	94.33
1024	98.51	98.63	98.57
2048	115.28	115.78	115.53
4096	131.6	131.75	131.68

Trotzdem die Werte normal erscheinen, zeigen die nachfolgenden Beobachtungen doch, dafs sich in der Lösung hydrolytische Vorgänge abspielen:

3 Minuten nach der vollständigen Lösung	ergab $\mu = 88.6$
4 „ „ „ „ „ „	$\mu = 90.7$
5 „ „ „ „ „ „	$\mu = 91.4$
30 „ „ „ „ „ „	$\mu = 98.7$
35 „ „ „ „ „ „	$\mu = 100.4$
40 „ „ „ „ „ „	$\mu = 102.6$
50 „ „ „ „ „ „	$\mu = 104.1$
60 „ „ „ „ „ „	$\mu = 105.3$
90 „ „ „ „ „ „	$\mu = 109.7$
120 „ „ „ „ „ „	$\mu = 109.7$
150 „ „ „ „ „ „	$\mu = 109.7$

Das rasche Ansteigen der Leitfähigkeit zu Beginn der Versuche weist auf ein anormales Verhalten des Salzes hin, welches vielleicht durch eine vollständige, äußerst schnell verlaufende hydrolytische Spaltung in Chlorkalium und $\text{Pt}^{\text{Cl}_3}_{\text{Py}}$ seine Erklärung findet.

Trichloro-pyridinplatosaurer Rubidium,
 $[\text{Pt}^{\text{Cl}_3}_{\text{Py}}]\text{Rb.}$

Da als Ausgangsprodukt ein Gemisch von Kalium- und Pyridinsalz vorlag, so konnte das Rubidiumsalm nicht nach der beim Kaliumsalz angewendeten Methode gewonnen werden. Es wurde infolgedessen auf dem nun zu beschreibenden Wege erhalten.

Als Ausgangsprodukt diente das reine Kaliumsalz. Dasselbe wurde in konzentrierter, wässriger Lösung mit der berechneten Menge Wasserstoffplatinchlorid¹ zusammengebracht und zu der Mischung Alkohol zugesetzt. Das Filtrat von dem abgeschiedenen Kaliumplatinchlorid, welches die freie Säure $[\text{Pt}^{\text{Cl}_3}_{\text{Py}}]\text{H}$ enthielt, wurde mit einer konz. Lösung von Rubidiumchlorid versetzt, eingedampft und der Rückstand aus heißem Wasser, in welchem er leicht löslich ist, umkrystallisiert. Die erhaltenen Krystalle, orangefarbene, seidenglänzende Nadeln mit gelbgrünlichem Schimmer, besitzen hohe Doppelbrechung und scheinen dem rhombischen System anzugehören. Die Endabgrenzung der Krystalle ist eine spitze Pyramide oder schiefe Bruchfläche.

Die Analyse ergab:

0.0612 g Substanz hinterließen nach dem Glühen und Auslaugen 0.0256 g Platin.

¹ Durch die oxydierende Wirkung des Platinchlorids entstehen in geringer Menge rotgefärbte Verbindungen, die der Reinigung des Salzes nicht hinderlich sind.

Berechnet für die Formel $\left[\text{Pt}_{\text{Py}}^{\text{Cl}_3} \right] \text{Rb}$:	Gefunden:
Pt = 41.78 %	41.83 %

Trichloro-pyridinplatosaures Cäsium,

Das Cäsiumsalz wurde in derselben Weise dargestellt wie das Rubidiumsals und erscheint wie dieses nach dem Umkrystallisieren aus heissem Wasser in orangegelben, glänzenden, rhombischen Nadeln, die Pleochroismus und eigentümliche Spaltrisse zeigen.

Die Analyse ergab:

0.1283 g Substanz hinterliessen nach dem Glühen und Auslaugen 0.0487 g Platin.

Berechnet für die Formel $\left[\text{Pt}_{\text{Py}}^{\text{Cl}_3} \right] \text{Cs}$:	Gefunden:
Pt = 37.87 %	37.96 %

Nach den hier mitgeteilten Beobachtungen unterliegt es keinem Zweifel, dass die beschriebenen Verbindungen Beispiele für die in der folgenden Übergangsreihe mit einem * bezeichnete Typenformel sind:

III. Über die zweite Phase der ANDERSON'schen Reaktion und die Umkehrung dieser Reaktion.

Wie aus dem früher Entwickelten sich klar ergibt, müssen, wenn die Anschauung von der Konstitution der besprochenen Verbindungen richtig ist, aus denselben durch Einwirkung von Pyridin die Endprodukte der ANDERSON'schen Reaktion, resp. durch Einwirkung anderer Basen die denselben entsprechenden Verbindungen entstehen. Dies ist in der That der Fall. Durch Einwirkung von Pyridin auf die Salze der Pentachloropyridinplatinsäure entsteht Tetrachlordipyridinplatin $\left(\text{Pt}_{\text{Cl}_4}^{\text{Py}_2} \right)$. Zur Charakterisierung desselben mag noch erwähnt werden, dass dasselbe schwefelgelbe, kleine, nadelartige Krystalle bildet, die krystallographisch durch stauolithische Durchkreuzungszwillinge sich auszeichnen und hohe Doppelbrechung zeigen.

In analoger Weise erhält man durch Einwirkung von Piperidin

augenblicklich und quantitativ eine Verbindung, $\text{PtPy}_{\text{Pip}}^{\text{Cl}_4}$, die aus dem Kaliumsalz nach folgender Gleichung entsteht:

Die Analyse ergab:

- I. 0.1161 g Substanz hinterließen beim Glühen 0.0447 g Platin.
 II. 0.1055 g Substanz ergaben 0.0926 g Kohlenoxyd.

Berechnet für die Formel $\left[\text{PtPy}_{\text{Pip}}^{\text{Cl}_4} \right]$:	Gefunden:
Pt = 38.8 %	38.5 %
C 24.0 „	23.95 „

Die Verbindung stellt ein hellgelbes, mikrokristallinisches Pulver dar, welches in Wasser vollständig unlöslich ist.

Durch Einwirkung von Pyridin auf trichloropyridinplatosaures Kalium¹ erhält man Dichlordipyridinplatin nach folgender Gleichung:

und in Übereinstimmung mit der höheren Reihe aus dem Kaliumsalz der Trichloropyridinplatosaure bei der Einwirkung von Piperidin eine Verbindung $\left[\text{PtPy}_{\text{Pip}}^{\text{Cl}_2} \right]$, welche ein hellgelbes Pulver darstellt und nach folgender Gleichung entsteht:

¹ Auch Kaliumgoldchlorid zeigt eine ganz ähnliche Reaktion, obwohl dieselbe sich etwas kompliziert. Versetzt man eine Lösung desselben mit Pyridin, so fällt ein gelber Niederschlag aus, der eine Verbindung $\text{AuPy}_2^{\text{Cl}_3}$ darstellt. Dieselbe ist nach folgender Gleichung entstanden:

Es hat also noch Anlagerung eines weiteren Pyridins stattgefunden.

Die Analyse ergab:

0.0992 g Substanz hinterließen nach dem Glühen 0.0422 g Gold.

Berechnet für die Formel $\text{AuPy}_2^{\text{Cl}_3}$:	Gefunden:
Au = 42.67 %	42.54 %

Die Analyse ergab:

0.0688 g Substanz hinterliessen beim Glühen 0.031 g Platin.

Berechnet auf die Formel	$\left[\begin{array}{c} \text{Cl}_2 \\ \text{PtPy} \\ \text{Pip} \end{array} \right]:$	Gefunden:
Pt	= 45.3 %	45.1 %

Um die Untersuchung über den Verlauf der ANDERSON'schen Reaktion abzuschliessen, wurde endlich noch versucht, die Umkehrung derselben durchzuführen. Zu diesem Zwecke wurde Tetrachlordipyridinplatin mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 180° erhitzt. Dabei trat eine vollständige Umwandlung desselben in Pyridinchloroplatinat ein. Die Reaktion

verläuft quantitativ.

Durch die hier mitgeteilte Untersuchung glauben wir die ANDERSON'sche Reaktion vollständig klargelegt und die Zugehörigkeit der als Zwischenprodukte auftretenden Verbindungen zur Klasse der von COSSA entdeckten Platinmonamminverbindungen erwiesen zu haben.

Zürich, Universitätslaboratorium, Mai 1897.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Juni 1897.