

Ueber complexe Metallbasen;

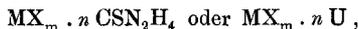
von

N. Kurnakow.

Erste Abhandlung.

Kapitel I. Metallverbindungen des Thiocarbamids.

Die Fähigkeit des Thioharnstoffs, sich mit Salzen der Metalle zu verbinden, ist eine sehr scharf ausgeprägte Eigenschaft desselben. Schon Reynolds¹⁾, der den Thioharnstoff als Umlagerungsprodukt des isomeren Rhodanammoniums entdeckt hat, beschreibt die charakteristischen Verbindungen $\text{AuCl} \cdot 2\text{CSN}_2\text{H}_4$ und $\text{PtCl}_2 \cdot \text{HCl} \cdot 2\text{CSN}_2\text{H}_4$, welche sich durch Einwirkung von Thioharnstoff auf die Lösungen von Goldchlorid und Platinchlorid bilden. Später haben Claus²⁾, Maly³⁾, Prätorius-Seidler⁴⁾, Rathke⁵⁾ u. A. bei ihren Untersuchungen über den Thioharnstoff und seine Derivate eine grosse Anzahl von Verbindungen mit den Salzen von Blei, Cadmium, Quecksilber, Silber, Zinn, Wismuth, Thallium und Kupfer erhalten. Alle diese Verbindungen enthalten den Thioharnstoff in Form von ganzen Molekülen; ihre Zusammensetzung lässt sich durch folgende allgemeine Formel ausdrücken:



wenn wir der Kürze halber CSN_2H_4 mit U bezeichnen. In den bisher bekannten Salzen schwankt der Coefficient n innerhalb der Grenzen von 1—4 (auf 1 Atom Metall).

Besonders bemerkenswerth sind die von Rathke untersuchten Kupferverbindungen. Bei der Einwirkung auf Kupferverbindungen reagirt Thioharnstoff zuerst als Reductionsmittel. Das gebildete CuCl tritt in Verbindung mit einer neuen Menge

¹⁾ Reynolds, Ann. Chem. 150, 232 (1869).

²⁾ Claus, das. 179, 132; Ber. 9, 226.

³⁾ Maly, Ber. 9, 172.

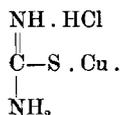
⁴⁾ Praetorius-Seidler, dies. Journ. [2] 21, 143.

⁵⁾ Rathke, Ber. 14, 1780; 17, 297.

Thioharnstoff und bildet ein zusammengesetztes Salz. Solcherart erhielt Rathke beim Vermischen der kalten verdünnten Lösungen von Thioharnstoff und Kupferchlorid einen weissen, in Wasser unlöslichen Niederschlag $\text{CuCl} \cdot \text{U} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. Bei Anwendung von erwärmten Lösungen und überschüssigem Thioharnstoff bildet sich die in Wasser lösliche Verbindung $\text{CuCl} \cdot 3\text{U}$, die in grossen, farblosen, tetragonalen Krystallen krystallisirt. Dieselbe Verbindung entsteht auch beim Kochen von Thioharnstoff mit metallischem Kupfer in Gegenwart von HCl , wobei sich das Metall unter lebhafter Wasserstoffentwicklung löst.¹⁾

Alle diese Salze sind äusserst beständig in Gegenwart von Säuren und werden durch Schwefelwasserstoff nur mit Mühe schwer zersetzt. Die Abscheidung von Schwefelkupfer erfolgt erst beim Erwärmen mit Ammoniak oder Alkalien. Trotz ihres Gehalts an einer Kupferoxydulverbindung absorbirt die Lösung von $\text{CuCl} \cdot 3\text{U}$ kein Kohlenoxyd.

Alle diese Reactionen weisen darauf hin, dass in den genannten Körpern der Thioharnstoff sehr fest an das Kupfer gebunden ist; sie erweisen sich daher widerstandsfähiger, als die analogen Produkte der Verbindung von CuCl mit Ammoniak und Pyridin.²⁾ Zur Erklärung dieser Beständigkeit nahm Rathke an, dass sich eine Kupferverbindung eines isomeren Thioharnstoffs bilde und schrieb dem einfachsten Salz $\text{CuCl} \cdot \text{U}$ die folgende Formel zu:



Gemäss dieser Vorstellung ist das Kupfer mit dem Thioharnstoff vermittelt des Schwefelatoms verbunden, wodurch die Beständigkeit der Thioharnstoffsalze gegen Säuren und Schwefelwasserstoff erklärt wird.

¹⁾ Durch Vereinigung von $\text{CuCl} \cdot 3\text{U}$ und $\text{CuCl} \cdot \text{U}$ wurde das intermediäre Salz $\text{CuCl} \cdot 2\text{U}$ erhalten, welches durch Wasser in die beiden vorigen Salze gespalten wird.

²⁾ Nach den Beobachtungen von Lang (Ber. 21, 1584) absorbirt die Verbindung $\text{CuCl} \cdot 3\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, ebenso wie die analoge Ammoniakverbindung äusserst leicht Kohlenoxyd (bis 20 Volumen).

Noch charakteristischer sind die von mir dargestellten Platinverbindungen des Thioharnstoffs. Ihre Beständigkeit und ihre nahen Beziehungen zu anderen complexen Platinsalzen gestatten eine genauere Erforschung ihrer Natur und eine bedeutende Erweiterung unserer Vorstellungen über die complexen Basen überhaupt.

Platinsalze.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Platinverbindungen des Thioharnstoffs diente mir das Kaliumplatinchlorür K_2PtCl_4 : dieses Salz gestattet meist eine bequeme und glatte Anlagerung von $PtCl_2$ an verschiedene Körper.¹⁾

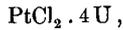
Vermischt man die Lösungen von Kalium-Platinchlorür und Thioharnstoff, so werden mehrere Producte erhalten, deren Bildung von den relativen Mengenverhältnissen der auf einander wirkenden Körper und von der Temperatur abhängig ist. In der Wärme und bei überschüssigem Thioharnstoff bildet sich das gelbe lösliche Salz $PtCl_2 \cdot 4U$, umgekehrt entstehen bei

¹⁾ Von allen Darstellungsmethoden des Kaliumplatinchlorürs erwies sich als einfachste und beste die Methode, welche zuerst von Claus zur Darstellung des Ammoniumplatinchlorürs angewandt (Gmelin-Kraut's Handbuch d. Chemie 3, 1126) und in letzter Zeit von Rudelius (Rudelius: Platinpropylsulfidäther, akad. afhandling, Lund 1886, S. 3) abgeändert worden ist. Rudelius vertheilt eine Lösung von Kaliumplatinchlorid in einige unter einander verbundene Kolben und leitet bei Siedhitze Schwefligsäureanhydrid hindurch, unter Vermeidung eines Ueberschusses an letzterem. Hierbei werden ziemlich verdünnte Lösungen von Kaliumplatinchlorür erhalten, die man durch Eindampfen concentrirt.

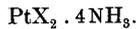
Nach meinen Beobachtungen ist es bedeutend einfacher, wenn man einen raschen Strom von Schwefligsäureanhydrid in einen Kolben leitet, der Kaliumplatinchlorid, vertheilt in seiner siedenden wässrigen Lösung, enthält. Die Reduction erfolgt ziemlich rasch, besonders wenn man sich des frisch gefällten, in Form eines fein-krySTALLINISCHEN Pulvers erscheinenden Kaliumplatinchlorids bedient, wie dasselbe in der Kälte aus einer concentrirten Platinchloridlösung erhalten wird. Das nicht in Reaction getretene überschüssige Gas kann man in einen zweiten Kolben leiten, der dasselbe Gemisch enthält. Die Operation wird unterbrochen, wenn am Boden des Kolbens die letzten Spuren eines Niederschlages verschwunden sind. Die erhaltene concentrirte, dunkelrothe Lösung wird filtrirt, ein wenig eingedampft und zum Krystallisiren fortgestellt. Das sich ausscheidende Salz enthält gewöhnlich geringe Spuren von K_2PtCl_6 , von welchen es durch nochmaliges Umkrystallisiren befreit werden kann.

überschüssigem K_2PtCl_4 und in der Kälte unlösliche Niederschläge der niederen Typen $PtCl_2 \cdot 2U$ und $PtCl_2 \cdot U$, die rothgelb und orange gelb gefärbt sind. Die beiden letzteren Salze gehen beim Erwärmen mit überschüssigem Thioharnstoff in das gelbe lösliche Salz des höheren Typus über.

Die Verbindung



die als Grenzglied und zugleich am meisten charakteristisches Produkt der Verbindungsreihe auftritt, bildet das chlorwasserstoffsäure Salz einer besonderen complexen Base, die zu demselben Typus gehört, wie die erste Base der Platin-Ammoniumsalze von Reiset:



Die Thioharnstoffverbindungen $PtX_2 \cdot 4U$ krystallisiren sehr gut und zeichnen sich durch eine ganz besondere Beständigkeit aus, welche an die beständigsten Ammonium-Metallverbindungen erinnert.

Methoden der Analyse. Zur Bestimmung des Platins bediente ich mich zweier Methoden: 1. Einfaches Glühen der gewogenen Substanz im Platintiegel; es erwies sich dabei als zweckentsprechend, eine vorläufige Zersetzung der Substanz durch vorsichtiges Erwärmen mit Schwefelsäure oder Salpetersäure vorzunehmen. Zur rascheren Entfernung der letzten Spuren von Schwefelsäure kann man beim Glühen eine geringe Menge Ammoniumcarbonat hinzufügen. 2. Schmelzen im Platintiegel mit einem Gemisch aus Soda und Salpeter. Nach dem Auswaschen der Schmelze mit Wasser und schwacher Salpetersäure wurde das Platin in denselben Tiegel zurückgebracht und geglüht. Das erhaltene Filtrat diente zur Bestimmung der Halogene, theils auf gewichtsanalytischem Wege, theils durch Titration nach Volhard.

Zur Bestimmung des Schwefels in den Thioharnstoffverbindungen erwies es sich als sehr bequem, den Körper in salzsaurer Lösung durch Brom zu oxydiren. Versetzt man die erwärmte Lösung des zu untersuchenden Salzes mit Brom, so entsteht zunächst ein dunkelrother Niederschlag (von höheren Bromiden), der darauf rasch verschwindet. In der erhaltenen braunrothen Lösung bestimmt man die Schwefelsäure nach der gewöhnlichen Methode als Baryumsulfat. Die Zersetzung von

Verbindungen, die Alkylgruppen enthalten, erfolgt ebenfalls sehr leicht durch rauchende Salpetersäure.

Salze von Typus $\text{PtX}_2 \cdot 4\text{U}$.

Versetzt man eine heisse, gesättigte Lösung von Thioharnstoff mit einer concentrirten heissen Lösung von Kaliumplatinchlorür (nicht umgekehrt), so verliert jeder hinzugefügte Tropfen der Lösung seine rothe Farbe und die Flüssigkeit wird hellgelb. Dieser rasche Wechsel der Färbung erfolgt so lange, bis etwa 1 Mol. K_2PtCl_4 auf 4 Mol. CSN_2H_4 hinzugefügt ist, gleichzeitig macht sich eine beträchtliche Wärmeentwicklung bemerkbar. Beim Abkühlen der Lösung scheiden sich in beträchtlicher Menge lange, dünne, schwefelgelbe Nadeln von der Formel $\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{U}$ ab. Den in der Mutterlauge gelöst gebliebenen Antheil des Salzes kann man durch Hinzufügen von concentrirter Salzsäure, in welcher das Salz fast unlöslich ist, beinahe völlig abscheiden. Mehr als 1 Mol. K_2PtCl_4 auf je 4 Mol. Thioharnstoff hinzuzufügen, muss man vermeiden, da unter solchen Bedingungen sich platinreichere Verbindungen zu bilden beginnen, die augenscheinlich Zersetzungsprodukte der Salze $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{U}$ und $\text{PtCl}_2 \cdot \text{U}$ sind. Diese Verbindungen sind leicht löslich in Wasser, orangegelb bis braunroth gefärbt, und werden von den Krystallen des gelben Salzes leicht mitgerissen, indem sie denselben eine dunklere Färbung ertheilen, die erst nach mehrmaligem Umkrystallisiren verschwindet. Salzsäure fällt dieselben aus ihren Lösungen in Form von dunkelbraunen, amorphen Niederschlägen.

Es gelingt nicht, Verbindungen zu erhalten, welche mehr als 4 Mol. Thioharnstoff enthalten: erwärmt man das Salz $\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{U}$ mit überschüssigem Thioharnstoff, so scheidet es sich beim Abkühlen unverändert wieder aus. Die Bildung der gelben Salze wird in den meisten Fällen beobachtet, wo Platinsalze und Thioharnstoff auf einander einwirken. So lösen sich z. B. Platinchlorür oder das grüne Salz von Magnus



in Gegenwart von Thioharnstoff viel leichter, als beim Erwärmen mit Ammoniak. Aus den erhaltenen orangegelben Lösungen fällt Salzsäure sofort das Salz $\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{U}$.

Das Salz $\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{U}$ ist bei Zimmertemperatur in Wasser

ziemlich schwer löslich; in Alkohol ist es fast unlöslich. Beim Erwärmen mit Wasser geht es ziemlich leicht und ohne Veränderung in Lösung über; erst anhaltendes heftiges Kochen ertheilt der Lösung eine schwach orangegelbe Färbung, die auf eine geringe Zersetzung hinweist.

Bei langsamem Verdunsten seiner Lösung scheidet sich das Salz $\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{U}$ in Form von gelben sechsseitigen Prismen mit pseudohexagonaler Symmetrie aus. Die Krystalle sind meist einseitig ausgebildet und erscheinen ihrem Aeusseren nach als Combinationen eines sechsseitigen Prismas erster Ordnung mit einem deutlich ausgebildeten Pinakoid. An einigen Exemplaren liessen sich auch Pyramiden erster Ordnung als schmale Flächen beobachten. Da die Krystalle jedoch auf polarisirtes Licht in einer Richtung einwirken, die senkrecht zur Ebene des Pinakoids steht, so gehören dieselben zu einem Krystallsystem mit niederer Symmetrie, als das hexagonale. Die Prismenflächen besitzen eine scharf ausgeprägte Streifung parallel zu den verticalen Kanten.

Beim Erwärmen auf 100° wird das Salz nicht verändert; bei weiterem Erhitzen tritt Schmelzen und Zersetzung ein, und als Rückstand wird metallisches Platin in Form einer lockeren, halbgeschmolzenen Masse erhalten.

1. 0,1435 Grm. gaben nach dem Glühen 0,0489 Grm. Pt.
2. 0,4066 Grm. gaben nach dem Schmelzen mit Soda und Salpeter 0,1393 Grm. Pt und 0,2103 Grm. AgCl.
3. 0,5244 Grm. gaben 0,1786 Grm. Pt und 0,2667 Grm. AgCl.
4. 0,3974 Grm. gaben 0,6595 Grm. BaSO_4 .
5. 0,2000 Grm. gaben 34,25 Ccm. feuchten Stickstoff bei $18,25^\circ$ und 744,1 Mm. Druck.

	Berechnet für		Gefunden:				
	$\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{CSN}_2\text{H}_4$:		1.	2.	3.	4.	5.
Pt	34,22	34,08	34,26	34,06 %	—	—	—
Cl	12,46	—	12,78	12,57 „	—	—	—
S	22,46	—	—	—	22,47 %	—	—
N	19,66	—	—	—	—	—	19,98 %.

Die Untersuchung des Verhaltens von $\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{U}$ gegen verschiedene Reagentien ergab, dass der Atomcomplex $\text{Pt}(\text{CSN}_2\text{H}_4)_4$ äusserst stabil ist. Oben ist schon erwähnt worden, dass durch Salzsäure das gelbe Salz aus seinen Lösungen unverändert gefällt wird. Concentrirte Schwefelsäure löst das Salz beim Er-

wärmen unter Abspaltung von HCl ; beim Abkühlen oder Verdünnen mit Wasser scheiden sich glänzende gelbe, Blättchen des Sulfats $\text{PtSO}_4 \cdot 4\text{U}$ aus.

Schwefelwasserstoffgas erzeugt auch bei anhaltendem Einleiten in die wässrige Lösung des Salzes keinen Niederschlag.

Ammoniak, fixe und kohlen saure Alkalien erzeugen in der Kälte hellorange gelbe, in Wasser unlösliche, amorphe Niederschläge, die wahrscheinlich das Hydrat der Thioharnstoffbase, resp. deren Carbonat sind. Beim Stehen mit Alkalien oder beim Erwärmen zersetzen sich diese Niederschläge leicht, wobei gelbbraune, unlösliche Körper entstehen; eine völlige Zersetzung und Bildung von Schwefelplatin lässt sich jedoch auch durch anhaltendes Kochen nur schwer erreichen. Diese letzte Reaction beweist die relative Beständigkeit der Base $\text{Pt}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{U}$, da die Verbindungen des Thioharnstoffs mit den Salzen von Ag , Cu und anderen Metallen unter denselben Bedingungen sofort Niederschläge der betreffenden Schwefelmetalle fallen lassen.¹⁾

Platinchlorid und Natriumplatinchlorid erzeugen einen sehr charakteristischen amorphen Niederschlag, der sich beim Erwärmen mit überschüssigem Thioharnstoff löst; beim Erkalten der gebildeten Lösung scheiden sich rothe Krystalle aus, die sich bei näherer Untersuchung als unreines $\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{U}$ erwiesen.

Jodkalium erzeugt in concentrirten Lösungen eine reichliche Krystallisation der gemischten Chlor-Jodverbindung in Form dünner, goldgelber Blättchen. Krystallisirt man diesen Niederschlag aus einer überschüssiges Jodkalium enthaltenden Lösung um, so geht derselbe vollständig in die orangegelben, prismatischen Krystalle der entsprechenden Jodverbindung über.

Phosphorsaures Natrium und neutrales oxalsaures Kalium erzeugen gelblich-weiße, in Wasser schwer lösliche, krystallinische Niederschläge.

Salpetersaures Silber erzeugt in neutralen Lösungen einen Niederschlag von Chlorsilber, der bald eine gelbe Farbe

¹⁾ N. Kurnakow: Ueber die Silberverbindung des Thioharnstoffs Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. 23, 559; Ber. 23, 3956 (1891).

annimmt, indem er durch Zersetzungsprodukte des gebildeten Nitrats $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{U}$ verunreinigt wird.

Gegen Oxydationsmittel (Br , J , HNO_3) sind die Verbindungen $\text{PtX}_2 \cdot 4\text{U}$ sehr unbeständig. Brom und Jod liefern anfänglich rothe Niederschläge, die sich bei weiterem Hinzufügen des Reagens oder beim Erwärmen lösen; die erhaltene Lösung enthält sämmtlichen Schwefel des Thioharnstoffs in Form von Schwefelsäure.

Das Verhalten gegen Schwefelsäure und Platinchlorid ist besonders charakteristisch und kann als geeignete Reaction zur Entdeckung und Erkennung der Plato-Tetrathioharnstoffverbindungen dienen.

Das leicht in grossen Mengen darstellbare Salz $\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{U}$ dient als Ausgangsmaterial zur Darstellung der anderen Verbindungen von diesem Typus.

Das Bromid erhält man durch Fällen einer gesättigten Lösung des Chlorids mit Bromnatrium in Form eines gelben Krystallpulvers. Durch nochmaliges Umkrystallisiren aus heissem, bromnatriumhaltigem Wasser wird es rein erhalten. Zur Analyse wurde es über Schwefelsäure getrocknet.

1. 0,2793 Grm. gaben nach dem Schmelzen mit Soda und Salpeter 0,0823 Grm. Pt.

2. 0,1888 Grm. gaben nach dem Schmelzen mit Soda und Salpeter 0,0560 Grm. Pt und 0,1098 Grm. AgBr .

	Berechnet für	Gefunden:	
	$\text{PtBr}_2 \cdot 4\text{CSN}_2\text{H}_4$:	1.	2.
Pt	29,59	29,47	29,66 %
Br	24,28	—	24,75 „

Ganz analog wie K_2PtCl_4 verhält sich gegen Thioharnstoff auch das von Buckton¹⁾ erhaltene Rhodandoppelsalz $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CNS})_4$. Seine orangegelbe Lösung wird beim Hinzufügen von Thioharnstoff gelb und lässt beim Eindampfen braungelbe Täfelchen des Rhodanids $\text{Pt}(\text{CNS})_2 \cdot 4\text{U}$ fallen. Dieses Salz ist in Wasser ziemlich leicht löslich.

1. 0,3808 Grm. gaben nach dem Glühen 0,1207 Grm. Pt.

2. 0,2587 Grm. gaben nach der Oxydation mit Brom 0,5889 Grm. BaSO_4 .

¹⁾ Buckton, Ann. Chem. 92, 280.

	Berechnet auf	Gefunden:	
	Pt(CNS) ₂ · 4CSN ₂ H ₄ :	1.	2.
Pt	31,71	31,70 %	—
S	31,22	—	31,23 %.

Das Sulfat, PtSO₄ · 4U, wird leicht erhalten durch Fällung einer Lösung des Chlorids mit verdünnter Schwefelsäure oder mit schwefelsauren Alkalien. Der entstehende blassgelbe, krystallinische Niederschlag ist fast unlöslich in Wasser, er löst sich jedoch unverändert in concentrirter Schwefelsäure, bei gelindem Erwärmen; beim Erkalten oder Verdünnen mit Wasser scheidet sich das Salz in Form von hübschen, glänzenden, schwefelgelben Täfelchen aus. Unter dem Mikroskop erscheinen die Krystalle als feine, vierseitige Täfelchen, die auf polarisirtes Licht einwirken. Sowohl in kaltem, als auch in heissem Wasser ist das Sulfat nur äusserst schwierig löslich; seine Reaction ist neutral. Beim Erwärmen mit löslichen Baryumsalzen, z. B. Ba(NO₃)₂, Ba(CNS)₂, bilden sich BaSO₄ und das entsprechende Salz der Thioharnstoffbase. Zur Analyse wurde ein Präparat verwandt, das mehrmals aus Schwefelsäure umkrystallisirt und bei 70° getrocknet worden war. Erhitzen auf 100° bewirkt kaum eine Verminderung des Gewichts; erhitzt man jedoch anhaltend auf 100°, so lassen sich Anzeichen der Zersetzung (Bräunung) beobachten.

1. 0,3460 Grm. gaben nach dem Glühen 0,1115 Grm. Pt.
2. 0,4102 Grm. gaben nach dem Glühen 0,1328 Grm. Pt.
3. 0,2977 Grm. gaben 0,5805 Grm. BaSO₄.
4. 0,2974 Grm. gaben 0,5834 Grm. BaSO₄.
5. 0,4384 Grm. gaben 0,8587 Grm. BaSO₄.
6. 0,2634 Grm. gaben 42,0 Ccm. feuchten Stickstoff bei 18,0° und 767,3 Mm.
7. 0,1936 Grm. gaben 30,4 Ccm. feuchten Stickstoff bei 17,6° und 769,8 Mm.

	Berechnet für		Gefunden:						
	PtSO ₄ · 4CSN ₂ H ₄ :		1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Pt	32,77	32,22	32,38 %	—	—	—	—	—	—
S	26,39	—	—	26,77	26,92	26,90 %	—	—	—
N	18,82	—	—	—	—	—	—	18,68	18,41 %.

Der etwas zu gering befundene Gehalt an Platin scheint dafür zu sprechen, dass beim Umkrystallisiren des Salzes aus Schwefelsäure eine geringe Zersetzung eintritt.

Das Nitrat, Pt(NO₃)₂ · 4U, wird durch vorsichtiges Er-

wärmen des Sulfats mit einer wässrigen Lösung von Baryumnitrat erhalten; andauerndes Erwärmen muss man vermeiden, da das Salz sich sonst leicht zersetzt. Die erhaltene orangefelbe Lösung filtrirt man vom Baryumsulfat ab und verdunstet sie bei Zimmertemperatur; dabei scheidet sich das Nitrat in Form von grossen, gut ausgebildeten, gelben Krystallen ab, die in Wasser leicht löslich sind.

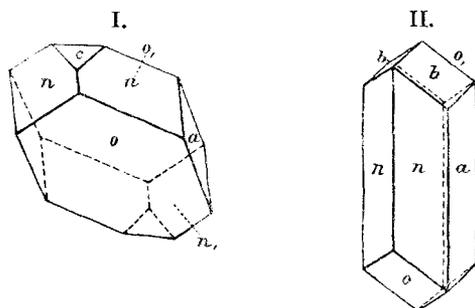
Die krystallographische Untersuchung des Nitrats, sowie einiger anderer Salze, die in vorliegender Arbeit erwähnt sind, geschah unter der Mitwirkung meines Freundes A. A. Müller, dem ich auch an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank ausspreche.

Krystallsystem: monoklin.

Axenverhältniss = $a : b : c = 0,9770 : 1 : 0,6918$.

$\beta = 85^\circ 13'$.

Beobachtete Formen: $a = \infty R \infty (010)$, $o = + P \infty (10\bar{1})$,
 $c = - P \infty (101)$, $n = \infty P (110)$, $b = R \infty (011)$.



	Beobachtet:	Berechnet:
$n : o = (110) : (10\bar{1}) = 112^\circ 22' *$		—
$n : a = (110) : (010) = 134^\circ 13'$		134° 14'
$n : n = (110) : (1\bar{1}0) = 91^\circ 32' * 1)$		—
$n : n_1 = (110) : (\bar{1}10) = 88^\circ 26' 2)$		88° 28'
$o : c_1 = (10\bar{1}) : (\bar{1}0\bar{1}) = 109^\circ 28' *$		—
$n : c_1 = (110) : (\bar{1}01) = 67^\circ 29'$		67° 38'
$n : c = (110) : (101) = 116^\circ 16'$		116° 27'
$a : o = (010) : (10\bar{1}) = 89^\circ 58'$		90° 0'
$o : b = (10\bar{1}) : (011) = 131^\circ 19'$		131° 12'.

Die Beobachtungen wurden mit einem kleinen Goniometer von Fuess mit einem Rohr angestellt. Nach der

1) Im Klinodiagonalschnitt,

2) Im Orthodiagonalschnitt.

Entwicklung ihrer Flächen gehören die Krystalle zu zwei verschiedenen Typen. Der erste Typus wird charakterisirt durch die besondere Entwicklung des positiven Orthodomas $o = +P\infty$, wodurch die Krystalle eine tafelförmige Gestalt erhalten. Auf der Oberfläche des Orthodomas o findet man stets Streifung parallel der Combinationskante mit dem Klinopinakoïd a . Diese letztere Fläche zeigte bei vielen Krystallen einen charakteristischen Metallglanz, wodurch sie sich von allen andern Flächen unterscheidet. Spaltbarkeit ist ziemlich deutlich parallel dem Klinopinakoïd bemerkbar. Die Krystalle des zweiten Typus bilden sich vorzugsweise in Lösungen, die Zersetzungsprodukte des Salzes enthalten, und sind daher oft dunkelroth gefärbt. Dieser Typus ist charakterisirt durch die Ausbildung der Flächen des primären Prismas $n = \infty P$ und des Klinopinakoïds, wodurch die Krystalle in der Form von kurzen, dicken Prismen auftreten; ausserdem tritt hier auch das Klinodoma $b = \infty P(011)$ auf, welches an den Krystallen des ersten Typus nicht vorkommt. In der Zone des primären Prismas und des Klinodomas b liegt noch eine ganze Anzahl von sehr kleinen Flächen, deren genaue Messung nicht möglich war.

Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Salzes ergab folgende Resultate:

1. 0,2089 Grm. gaben nach dem Glühen 0,0648 Grm. Pt.
2. 0,4252 Grm. gaben 0,6470 Grm. BaSO₄.

	Berechnet für	Gefunden:	
	Pt(NO ₃) ₂ · 4CSN ₂ H ₄ :	1.	2.
Pt	31,30	31,02 %	—
S	20,55	—	20,87 %.

In trockenem Zustande lässt sich das Nitrat unverändert aufbewahren.

Vermischt man die kalten Lösungen des gelben Salzes PtCl₂ · 4U und Platinchlorid (oder Natriumplatinchlorid), so entsteht ein hübscher dunkelrother Niederschlag, der aus mikroskopischen, gefiederten Krystallen besteht. Die Analyse ergab, dass dieser Niederschlag ein Chloroplatinat des Platotetrathioharnstoffs PtCl₂ · 4U · PtCl₄ oder das isomere Chloroplatinat des Platintetrathioharnstoffs PtCl₄ · 4U · PtCl₂ ist. Dieser Körper ist in Wasser völlig unlöslich und zersetzt

sich in feuchtem Zustande sehr leicht. In trockenem Zustande, nach raschem Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Aether, kann er ziemlich lange aufbewahrt werden, ohne Spuren von Zersetzung zu zeigen. Die unten angeführten Zahlen beziehen sich auf Präparate von verschiedener Darstellung, die im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet wurden.

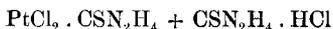
1. 0,4163 Grm. gaben nach dem Glühen 9,1805 Grm. Pt.
2. 0,4036 Grm. gaben nach dem Glühen 0,1746 Grm. Pt.
3. 0,5103 Grm. gaben nach dem Schmelzen mit Soda und Salpeter 0,4800 Grm. AgCl.
4. 0,4454 Grm. gaben nach dem Schmelzen mit Soda und Salpeter 0,4235 Grm. AgCl.
5. 0,3141 Grm. gaben 0,3173 Grm. BaSO₄.

	Berechnet für	Gefunden:				
	Pt ₂ Cl ₃ · 2CSN ₂ H ₄ :	1.	2.	3.	4.	5.
Pt	43,00	43,36	43,26 %	—	—	—
Cl	23,48	—	—	23,24	23,52 %	—
S	14,11	—	—	—	—	13,84 %.

Ganz dasselbe Salz mit denselben Eigenschaften ist schon früher von Reynolds¹⁾ und später von Prätorius-Seidler²⁾ durch Vermischen der Lösungen von Thioharnstoff und Platinchlorid erhalten worden. Auf Grund seiner Analysen ertheilte Reynolds dem Salze die wenig wahrscheinliche Formel:



die den Eigenschaften des Salzes nicht entspricht. Gemäss dieser Formel, die man in



zerlegen kann, stellen die rothen Krystalle ein Doppelsalz von Platothioharnstoffchlorid und Thioharnstoff-Hydrochlorid dar. Man hätte darnach eine gewisse Aehnlichkeit der Eigenschaften dieses Salzes mit denen der Verbindungen von analoger Zusammensetzung zu erwarten, wie z. B. mit PtCl₂NH₃·MCl (worin M gleich einem Metall der Alkaligruppe), das in neuerer Zeit von Cossa³⁾ entdeckt worden ist. Eine nähere Vergleichung zeigt jedoch, dass zwischen diesen Salzen und dem Salz von Reynolds keine Aehnlichkeit besteht. Die

¹⁾ Reynolds, Ann. Chem. **150**, 233.

²⁾ Prätorius-Seidler, Dies. Journ. [2] **21**, 142.

³⁾ A. Cossa, Ber. **23**, 2503. (1890.)

Identität des von mir erhaltenen Salzes mit dem von Reynolds wird bestätigt bei Betrachtung ihrer empirischen Zusammensetzung. Die verdoppelte Formel von Reynolds:



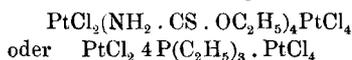
unterscheidet sich nur durch ein Plus von 2 Atomen Wasserstoff von der Formel des Chloroplatinats:



Ein solcher Unterschied liegt innerhalb der möglichen Fehler bei der Analyse, wie dies deutlich aus folgender Zusammenstellung der analytischen Daten hervorgeht:

	Berechnet für		Reynolds im Mittel:	Gefunden:	
	PtCl ₂ .2CSN ₂ H ₄ .HCl:	PtCl ₂ .2CSN ₂ H ₄ :		Prätorius	Kurnakow im Mittel:
Pt	42,91 %	43,00 %	43,06 %	43,31 %	43,31 % ₁₀
Cl	23,44 „	23,48 „	22,62 „	23,30 „	23,38 „
S	14,07 „	14,11 „	13,95 „	14,24 „	13,84 „ _y
N	12,32 „	12,35 „	12,22 „	12,30 „	—
C	5,28 „	5,29 „	—	5,29 „	—
H	1,98 „	1,77 „	—	2,04 „	—
	100,00 %	100,00 %	—	100,35 %	—.

Die Bildung des Chloroplatinats, unmittelbar aus Thioharnstoff und Platinchlorid, ist völlig analog der Reaction zwischen Xanthogenamid¹⁾ oder Triäthylphosphin²⁾ und Platinchlorid, bei welcher die Verbindungen



erhalten werden, die offenbar zu einem und demselben Typus gehören. Augenscheinlich geht in diesen Fällen ein Theil des Platinchlorids unter dem reducirenden Einfluss von CSN₂H₄ oder P(C₂H₅)₃ in PtCl₂ über, welches sich zunächst mit dem Thioharnstoff verbindet und darauf mit dem unverändert gebliebenen PtCl₄ das Chloroplatinat liefert. Es genügt jedoch, die rothe Verbindung Pt₂Cl₆ · 4CSN₂H₄ mit überschüssigem Thioharnstoff aufzukochen, um Reduction zu bewirken und das überschüssige Chlor abzuspalten; aus der erhaltenen gelben Lösung fällt Salzsäure das Salz PtCl₂ · 4U, das leicht an seinen charakteristischen Reactionen erkannt werden kann.

¹⁾ Debus, Ann. Chem. 72, 15.

²⁾ Cahours u. Gal, Compt. rend. 70, 1380.

Obgleich ich dem Salze $\text{Pt}_2\text{Cl}_6 \cdot 4\text{U}$ auf Grund seiner Bildungsweise die Formel eines Chloroplatinats zugeschrieben habe, ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass demselben die Formel



d. i. die eines Chloroplatinits des Platintetrathioharnstoffs zukommt. Die Salze dieser letztern Base sind äusserst unbeständig und konnten daher nicht isolirt werden. Zu ihnen hat man aller Wahrscheinlichkeit nach die äusserst zersetzlichen Niederschläge zu rechnen, die sich bei der Einwirkung der Halogene auf $\text{PtX}_2 \cdot 4\text{U}$ bilden.

Nach den Untersuchungen von Cossa¹⁾ ist das gelbe, amorphe Chloroplatinat des Platodiammins $\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{PtCl}_4$ ein unbeständiger Körper, der leicht in die braunrothen Krystalle des isomeren Platindiammin-Chloroplatinits



übergeht. Es ist leicht möglich, dass auch unsere Thioharnstoffverbindung das Resultat einer solchen Umlagerung ist. Ihre Unbeständigkeit und ihre dunkelrothe Farbe sprechen zu Gunsten der Formel eines Chloroplatinits, doch ist es in Folge der Unbeständigkeit der Salze vom Typus $\text{PtX}_4 \cdot 4\text{U}$ äusserst schwierig, directe Beweise für die obige Formel zu liefern, ähnlich denen, die Cleve²⁾ für die entsprechenden Ammoniakverbindungen gebracht hat.

Verbindungen von niederen Typen. Oben ist erwähnt worden, dass bei der Einwirkung von Thioharnstoff auf K_2PtCl_4 ausser dem gelben, löslichen Salze $\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{U}$ auch thioharnstoffärmere Verbindungen entstehen. Die Unlöslichkeit und Unbeständigkeit derselben erschweren ganz bedeutend ihre Reindarstellung.

Vermischt man kalte, gesättigte Lösungen von Thioharnstoff und K_2PtCl_4 , wobei das letztere im Ueberschuss vorhanden sein muss, so fällt fast sofort ein rothgelber (fleischrother)

¹⁾ A. Cossa, Gazz. 17, 1. In ganz derselben Weise isomerisirt sich auch die entsprechende Pyridinverbindung (Jørgensen, dies. Journ. [2] 33, 508).

²⁾ Cleve: Om ammoniakaliska platinaföreningar, S. 27; Gmelin-Kraut's Handb. d. Chem. 3, 1125.

Niederschlag aus, der aus kleinen, blättrigen Krystallen von der Zusammensetzung



besteht. Die Flüssigkeit über dem Niederschlage ist schwach gelb gefärbt. Die Darstellung des genannten Salzes gelingt nicht immer, namentlich nicht in grösserem Maassstabe, da sich gleichzeitig thioharnstoffärmere Verbindungen bilden können. Bei einem Ueberschuss an Thioharnstoff entsteht das gelbe Salz $\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{U}$.

Die rothgelbe Verbindung ist in Wasser unlöslich; beim Stehen unter Wasser (oder beim Aufbewahren im feuchten Zustande) tritt allmählich Zersetzung und Bildung des gelben, löslichen Salzes ein; aus der Lösung fällen Salzsäure und Schwefelsäure gelbe, amorphe Körper, die in Wasser löslich sind. Erwärmt man das rothgelbe Salz mit Wasser, so erfolgt die Zersetzung sehr rasch. Zur Analyse wurde das Salz nacheinander mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen; in trockenem Zustande lässt es sich lange Zeit ohne sichtbare Veränderung aufbewahren.

1. 0,4909 Grm. gaben 0,2293 Grm. Pt.
2. 0,3984 Grm. gaben 0,1849 Grm. Pt und 0,2595 Grm. AgCl.

	Berechnet für	Gefunden:	
	$\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{CSN}_2\text{H}_4$:	1.	2.
Pt	46,65	46,71	46,41 %
Cl	16,99	—	16,13 „

Wahrscheinlich enthielt die untersuchte Substanz eine geringe Beimengung von $\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{U}$ und einer thioharnstoffärmeren Verbindung, wie z. B. $\text{PtCl}_2 \cdot \text{U}$, die in Folge der Unbeständigkeit des Salzes $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{U}$ in feuchtem Zustande nicht völlig entfernt werden können.

Lässt man das Salz $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{U}$ bei gewöhnlicher Temperatur mit Pyridin stehen, so verwandelt sich dasselbe allmählich in das weisse Krystallpulver der gemischten Verbindung

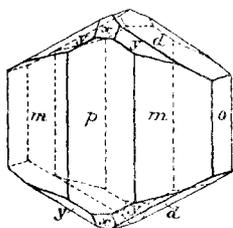


Diese Reaction spricht dafür, dass das rothgelbe Salz $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{U}$ ein Analogon des Chlorids der zweiten Base von Reiset $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ (Platosamminchlorid) ist, nur bedeutend unbeständiger gegen Wasser, als das letztere. Uebrigens muss bemerkt werden, dass die grössere Unbeständigkeit der Ver-

bindungen von niederem Typus im Vergleich zu den Verbindungen von höherem Typus eine ganz allgemeine Erscheinung bei den Verbindungen des Thioharnstoffs mit Metallsalzen ist.¹⁾

Für die Existenz einer Verbindung $\text{PtCl}_2 \cdot \text{U}$ spricht auch das Verhalten des Thioharnstoffs zu einem bedeutenden Ueberschuss von K_2PtCl_4 in heisser, concentrirter Lösung. Man beobachtet in diesem Falle die Bildung eines orangegelben Niederschlages, der aus mikroskopischen, rundlichen Körnern besteht, die auf polarisirtes Licht einwirken. Der Körper ist in Wasser unlöslich und scheint, der Analyse zufolge, die unreine Verbindung $\text{PtCl}_2 \cdot \text{CSN}_2\text{H}_4$ zu sein (gefunden 55,14% — 55,22% Pt und 9,30% S; berechnet für die obige Formel Pt = 57,02% und S = 9,36%).

Das Palladiumsalz, $\text{PdCl}_2 \cdot 4\text{U}$, erhält man, ähnlich wie das Platinsalz, durch Vermischen der conc. Lösungen von K_2PdCl_4 und überschüssigem Thioharnstoff. Die erhaltene dunkelrothe Lösung scheidet beim Stehen oder nach Zufügung von Salzsäure orangerothe Nadeln aus. Zur Reinigung krystallisirt man dieselben aus warmem Wasser, worin dieselben leicht löslich sind, um. Bei langsamer Abkühlung scheiden sich kleine, aber vorzüglich ausgebildete hellrothe Prismen aus.



Krystallsystem: rhombisch.

Axenverhältniss: $a : b : c = 0,8571 : 1 : 0,5463$.

Beobachtete Formen:

$$\begin{aligned} p &= \infty \bar{P} \infty (100), & o &= \infty \bar{P} \infty (010), \\ y &= P (111), & x &= \bar{P} \infty (101), \\ m &= \infty \bar{P} 2 (210), & d &= \bar{P} \infty (011). \end{aligned}$$

$d : d = (011) : (0\bar{1}1) = 122^\circ 42' *$	—
$d : o = (011) : (010) = 118^\circ 40'$	118° 39'
$d : m = (011) : (210) = 100^\circ 48'$	100° 53'
$o : m = (010) : (210) = 113^\circ 11'$	113° 12'
$p : m = (100) : (210) = 157^\circ 09'$	156° 48'
$p : o = (100) : (010) = 89^\circ 59'$	90° 00'
$p : x = (100) : (101) = 122^\circ 31' *$	—
$y : o = (111) : (010) = 114^\circ 32'$	114° 44'
$y : d = (111) : (011) = 150^\circ 42'$	150° 47'.

¹⁾ N. Kurnakow, Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. 23, 564; Ber. 23, 3961. (1891.)

Am meisten entwickelt sind die Flächen des Makroprismas $m = \infty \bar{P} 2 (210)$, des Makropinakoids $p = \infty \bar{P} \infty (100)$ und des Brachydomas $d = \bar{P} \infty (011)$.

Beim Erhitzen schmilzt das Salz und hinterlässt einen Rückstand von Palladium in Form eines geschmolzenen, runden Regulus, der merkliche Mengen von Schwefel enthält, die erst bei anhaltendem Glühen über dem Gebläse verschwinden.

1. 0,3647 Grm. gaben nach dem Glühen mit Soda und Salpeter 0,0807 Grm. Pd und bei der Titration nach Volhard 0,0537 Grm. Cl.

2. 0,2340 Grm. gaben bei der Oxydation mit Brom 0,4547 Grm. BaSO₄.

	Berechnet für	Gefunden :	
	PdCl ₂ .4 CSN ₂ H ₄ ¹⁾ :	1.	2.
Pd	22,15	22,13 %	—
S	26,57	—	26,66 %
Cl	14,74	14,74 %	—.

In seinen Reactionen erinnert das Palladiumsalz sehr an das entsprechende Platinsalz, unterscheidet sich jedoch von diesem durch die grössere Unbeständigkeit seiner wässrigen Lösung, in welcher beim Erhitzen leicht Zersetzung erfolgt.

Fixe Alkalien und Ammoniak erzeugen in der Lösung des Palladiumsalzes zunächst einen gelben Niederschlag des Hydrats der freien Base; beim Erwärmen und in Gegenwart von überschüssigem Alkali zersetzt sich dieser Niederschlag rasch, unter Bildung von Schwefelpalladium. Natriumplatinchlorid erzeugt einen dunkelrothen, krystallinischen, in Wasser unlöslichen Niederschlag.

Versetzt man eine Lösung von PdCl₂.4U mit verdünnter Schwefelsäure oder mit Sulfaten, so scheiden sich hellgelbe, vierseitige Täfelchen des Sulfats PdSO₄.4U aus, die äusserlich sehr dem entsprechenden Platinsalz ähneln.

Das Sulfat, PdSO₄.4U, ist fast unlöslich in Wasser, löst sich jedoch in conc. Schwefelsäure und wird aus der Lösung durch Verdünnen mit Wasser unverändert abgeschieden. Zur Bestimmung des Palladiums erwies sich als sehr geeignet die folgende Methode. Eine gewogene Menge des Salzes wurde mit Wasser übergossen, darauf mit Brom versetzt, und der

¹⁾ Das Atomgewicht des Palladiums wurde zu 106,7 angenommen, gemäss den Bestimmungen von Kayser (siehe Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chemie 1, 100).

Ueberschuss der Letzteren durch Eindampfen verjagt; darauf wurde die Flüssigkeit mit Natronlauge oder Soda übersättigt, und das Palladium durch Formaldehyd ausgefällt. Der erhaltene Niederschlag wurde mit heissem Wasser ausgewaschen und im Wasserstoffstrom geglüht.

1. 0,3051 Grm. gaben nach dem Glühen im Gebläsefeuer und darauf im Wasserstoffstrom 0,0632 Grm. Pd.
2. 0,3154 Grm. gaben nach der Fällung mit Formaldehyd 0,0667 Grm. Pd.
3. 0,2631 Grm. gaben 0,6012 Grm. BaSO₄.

	Berechnet für	Gefunden:		
	PdSO ₄ .4CSN ₂ H ₄ :	1.	2.	3.
Pd	21,06	20,72	21,15 %	—
S	31,58	—	—	31,40 %.

Verbindungen der substituirten Thioharnstoffe.

Die Fähigkeit des Thiocarbamids, sich mit Metallsalzen zu verbinden, bleibt erhalten, auch wenn eins oder mehrere seiner Wasserstoffatome durch Kohlenwasserstoffradicale ersetzt werden.

Meine Beobachtungen zeigen, dass Alkylderivate des Thioharnstoffs von normaler Structur, welche nach Hofmann¹⁾ durch Einwirkung von Ammoniak oder Aminen auf Senföle erhalten werden ($\text{NR}:\text{CS} + \text{NRH}_2 = \text{NRH}.\text{CS}.\text{NRH}$), mit PtCl₂ sehr leicht Verbindungen eingehen, die völlig den früheren Typen PtCl₂.4U und PtCl₂.2U entsprechen. Zur Untersuchung gelangten Methyl-, Aethyl-, Diäthyl- und Triäthylthioharnstoff.

Um Verbindungen von der Form PtCl₂.4U zu erhalten, wurde eine Lösung von K₂PtCl₄ in die wässrigen oder alkoholischen Lösungen der Thioharnstoffe eingetröpfelt. Anfänglich entsteht ein rosenrother Niederschlag der Verbindung PtCl₂.2U, der beim Umschütteln oder beim Erwärmen verschwindet, indem eine gelbe Lösung entsteht, aus welcher sich beim Abdampfen die Krystalle der Tetrathioharnstoffverbindung ausscheiden.

Oben ist gezeigt worden, dass PtCl₂.2CSN₂H₄ ein sehr unbeständiger Körper ist. Mit zunehmender Anzahl der Alkylgruppen im Thioharnstoffmolekül wächst die Beständigkeit der

¹⁾ A. W. Hofmann, Ber. 1, 26, 172.

Salze vom Typus $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{U}$, so dass die Triäthylthioharnstoffverbindung $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{CSN}_2\text{H}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ schon ein sehr beständiger und charakteristischer Körper ist.

Die Salze vom Typus $\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{U}$ sind gelbe, krystallinische Körper, die sich leicht in heissem Wasser und in Alkohol lösen; beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure spalten sie HCl ab und liefern Lösungen der Sulfate, welche beim Erkalten sich in Form vierseitiger, wasserlöslicher Täfelchen ausscheiden. Na_2PtCl_6 erzeugt meist orangegelbe, amorphe Niederschläge. $\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{CSN}_2\text{H}_3(\text{CH}_3)$ wird in Form ziemlich dicker, tafelförmiger Krystalle erhalten, die sich aus ihren Lösungen äusserst langsam ausscheiden. Das Sulfat konnte ich nicht krystallisirt erhalten.

1. 0,488 Grm. gaben nach Volhard 0,0555 Grm. Cl.
2. 0,3672 Grm. gaben nach dem Glühen 0,1144 Grm. Pt.

Berechnet für		Gefunden:	
$\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{S}$:			
		1.	2.
Pt	31,15	—	31,16 %
Cl	11,34	11,36 %	—

$\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{CSN}_2\text{H}_3(\text{C}_2\text{H}_5)$ bildet Krystallkörner, die in kaltem Wasser schwer löslich sind.

1. 0,4822 Grm. gaben 0,1359 Grm. Pt.
2. 0,4778 Grm. gaben nach Volhard 0,04988 Grm. Cl.
3. 0,4526 Grm. gaben nach dem Glühen 0,1293 Grm. Pt.

Berechnet für		Gefunden:	
$\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_2\text{S}$:			
		1.	3.
Pt	28,59	28,19	28,57 %
Cl	10,41	—	10,44 %

$\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{CSN}_2\text{H}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (aus symmetr. Diäthylthioharnstoff) krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden, gelben, rhomboëdalen Täfelchen.

1. 0,2022 Grm. gaben 0,0498 Grm. Pt und 0,01873 Grm. Cl.
2. 0,3238 Grm. gaben 0,0795 Grm. Pt und 0,02801 Grm. Cl.

Berechnet für		Gefunden:	
$\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N}_2\text{S}$:			
		1.	2.
Pt	24,55	24,38	24,55 %
Cl	8,90	9,26	8,85 %

Die Reaction zwischen Triäthylthioharnstoff¹⁾ und K_2PtCl_4 verläuft nicht so rasch wie die in den vorhergehenden Fällen.

¹⁾ Triäthylthioharnstoff, $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)$, wurde durch Einwirkung von Aethylsenföl auf Diäthylamin (beide Präparate von Kahl-32*

Zuerst entsteht ein gelber, amorpher Niederschlag, der beim Stehen sich allmählich in ein in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches, körniges Pulver verwandelt, welches die Zusammensetzung $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{CSN}_2\text{H}(\text{C}_2\text{H}_5)$ besitzt. Charakteristisch für diesen Körper ist seine beträchtliche Beständigkeit gegen Wasser, durch welches er allerdings, wie der Körper $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{CSN}_2\text{H}_4$, beim Stehen zersetzt wird, unter Bildung einer bräunlichen Lösung, doch erfolgt diese Zersetzung nur sehr langsam und in geringem Maasse. Zur Entfernung von Verunreinigungen wurde das Salz mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen. Zur Analyse dienten mir Produkte verschiedener Darstellung unter wechselnden Mengenverhältnissen von Triäthylthioharnstoff und K_2PtCl_4 .

1. 0,2494 Grm. gaben nach dem Glühen 0,0827 Grm. Pt.
2. 0,3587 Grm. gaben nach dem Glühen 0,1183 Grm. Pt.
3. 0,4842 Grm. gaben nach dem Glühen 0,1598 Grm. Pt.
4. 0,5249 Grm. gaben nach Volhard 0,06217 Grm. Cl.
5. 0,3546 Grm. gaben nach Volhard 0,0425 Grm. Cl.

	Berechnet für	Gefunden:				
	$\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{C}_7\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}$:	1.	2.	3.	4.	5.
Pt	33,28	33,28	32,98	33,01 %	—	—
Cl	12,11	—	—	—	11,84	11,99 %.

Die tief orangegelb gefärbten Mutterlaugen von der Darstellung des beschriebenen Salzes scheiden bei langsamem Verdunsten strahlig verwachsene, orangerothe Krystalle aus, die in Wasser und Alkohol löslich sind. Die erhaltene Verbindung ist nach der Formel $\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{CSN}_2\text{H}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ zusammengesetzt.

Zur Analyse wurden die Krystalle zwischen Filtrirpapier getrocknet.

1. 0,2483 Grm. gaben nach dem Glühen 0,0525 Grm. Pt.
2. 0,3315 Grm. gaben nach Volhard 0,02667 Grm. Cl.

baum) in alkoholischer Lösung erhalten. Nach Entfernung des Alkohols erhält man ein dickes, bräunliches Oel, das beim Impfen mit einem Krystall von Triäthylthioharnstoff rasch erstarrt. Es ist ein in Aether leicht löslicher Körper, der aus der ätherischen Lösung in grossen, tafelförmigen Krystallen anschießt, die bei 46° schmelzen und nicht bei 26° , wie Grodski, der zuerst diesen Körper erhalten, angiebt (Ber. 14, 2754).

	Berechnet für	Gefunden:	
	$\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{C}_7\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}$:	1.	2.
Pt	21,53	21,14 %	—
Cl	7,84	—	8,05 %.

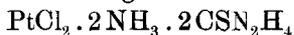
Die geringe Menge des mir zu Gebote stehenden Materials erlaubte mir nicht, mich näher mit den Eigenschaften dieses interessanten Körpers bekannt zu machen, der einer der beständigsten Produkte der Anlagerung von Thioharnstoff an Metallsalze ist. Besonderes Interesse bietet die freie Base dar, die den Salzen $\text{PtX}_2 \cdot 4\text{CSN}_2\text{H}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ zu Grunde liegt (siehe Kapitel III).

Phenyl- und Diphenylthioharnstoff liefern ebenfalls Verbindungen mit Thioharnstoff in Form gelber, in Wasser schwer löslicher Niederschläge, doch krystallisiren diese Verbindungen bedeutend schwieriger, als die entsprechenden Derivate in der Fettreihe und wurden daher nicht weiter untersucht.

Salze gemischter Basen.

Oben ist schon erwähnt worden, dass Platinchlorür, das Magnus'sche Salz und andere Platinverbindungen sich in Gegenwart von Thioharnstoff sehr leicht in Wasser lösen, indem dabei Salze von der Form $\text{PtX}_2 \cdot 4\text{U}$ gebildet werden.

Besonders interessant ist in dieser Hinsicht das salzsaure Salz der zweiten Base von Reiset (Platosaminchlorid). In Gegenwart von Thioharnstoff löst sich $\beta\text{-PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ beim Erwärmen rasch auf, indem eine farblose Lösung entsteht, aus der sich beim Eindampfen oder Versetzen mit Salzsäure schneeweiße Nadelchen der gemischten Verbindung



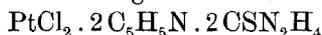
ausscheiden. Dieser Körper ist augenscheinlich nach dem Typus des Salzes der ersten Base von Reiset $\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ zusammengesetzt, indem 2 Mol. NH_3 durch 2 Mol. CSN_2H_4 ersetzt sind. Diese Bildung ist völlig analog der Bildung von $\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ aus $\beta\text{-PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ und Ammoniak.

Das gemischte Ammonium-Thioharnstoffsalz scheidet sich beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser, in welchem es leicht löslich ist, in Form farbloser, glänzender Prismen aus.

1. 0,2749 Grm. gaben nach dem Glühen 0,1187 Grm. Pt.
2. 0,4157 Grm. gaben 0,2698 Grm. AgCl.
3. 0,4236 Grm. gaben 0,1823 Grm. Pt und 0,0667 Grm. Cl.

	Berechnet für		Gefunden:		
	PtCl ₂ · 2NH ₃ · 2CSN ₂ H ₄ :		1.	2.	3.
Pt	43,53	43,18	—	43,04	%
Cl	15,85	—	16,04	15,75	„

Eine Verbindung von demselben Typus erhält man, wenn man vom Platopyridinsalz, β -PtCl₂ · 2C₅H₅N, ausgeht, das von mir nach den Angaben von Hedin¹⁾ und Jörgensen²⁾ durch mehrstündiges Erwärmen von PtCl₂ · 4C₅H₅N im Wasserbade dargestellt wurde. Man übergiesst das sorgfältig ausgewaschene Salz β -PtCl₂ · 4C₅H₅N mit einer gesättigten Thioharnstofflösung und lässt das Gemenge bei Zimmertemperatur stehen. Das Pyridinsalz geht allmählich in ein weisses Krystallpulver über, das man zur Reinigung in Wasser löst und aus der Lösung durch Salzsäure fällt. Die gemischte Verbindung



bildet farblose, mikroskopische Prismen, welche sich bei Zimmertemperatur in Wasser und Alkohol ziemlich schwer lösen.³⁾

1. 0,3285 Grm. gaben nach dem Glühen 0,1104 Grm. Pt.
2. 0,3505 Grm. gaben nach Volhard 0,04303 Grm. Cl.
3. 0,3576 Grm. gaben 0,1200 Grm. Pt.

	Berechnet für		Gefunden:		
	PtCl ₂ · 2C ₅ H ₅ N · CSN ₂ H ₄ :		1.	2.	3.
Pt	33,86	33,61	—	33,56	%
Cl	12,33	—	12,27	—	%

Aus der alkoholischen Lösung wird das Salz durch Aether in Form eines schneeweissen Krystallpulvers gefällt. Die wässrige Lösung spaltet beim Erwärmen partiell Pyridin ab.

Es ist bemerkenswerth, dass die isomeren α -Verbindungen, das Platosemidiaminchlorid α -PtCl₂ · 2NH₃ von Peyrone und das Platosemidipyridinchlorid α -PtCl₂ · 2C₅H₅N, scheinbar nicht im Stande sind, gemischte Salze zu bilden, wenigstens nicht unter denselben Bedingungen, wie die β -Verbindungen.

Das Peyrone'sche Salz und das Platosemidipyridinchlorid lösen sich leicht beim Erwärmen mit Thioharnstoff. Hierbei

¹⁾ Hedin, Om pyridinens platinabaser, Lund 1886, S. 14.

²⁾ Jörgensen, dies. Journ. [2] 33, 505 (1886).

³⁾ Dieselbe Zusammensetzung PtCl₂ · 2C₅H₅N · 2CSN₂H₄ hat eine Verbindung, die in Form eines weissen Krystallpulvers erhalten wird, wenn man das gelbrothe Salz, PtCl₂ · 2CSN₂H₄, längere Zeit mit Pyridin stehen lässt. (Gefunden 33,77 % Pt, berechnet 33,86 % Pt.)

wird Ammoniak, resp. Pyridin abgespalten, und es entstehen gelbe Lösungen, aus welchen durch Salzsäure das Salz $\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{U}$ in gelben Nadelchen gefällt wird (erkennbar durch sein Verhalten gegen H_2SO_4 und Na_2PtCl_6). Auch bei gewöhnlicher Temperatur wird dasselbe Resultat erhalten.

Ebenso wenig gelang es mir, vom Platoäthylendiaminchlorid, $(\text{PtCl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4(\text{N}_2\text{H}_4))$ ausgehend, das nach Jörgensen¹⁾ unzweifelhaft eine α -Verbindung ist, ein gemischtes Salz zu erhalten. Beim Erwärmen des Chlorids mit Thioharnstoff wird Aethylendiamin abgespalten, und es entsteht das gelbe Salz $\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{U}$.

Es kann daher in einzelnen Fällen die Fähigkeit, Salze von der allgemeinen Formel $\text{PtX}_2 \cdot 2\text{U} \cdot 2\text{A}$ (worin $\text{A} = \text{NH}_3$ *n* A ist) zu bilden, als charakteristisches Unterscheidungsmerkmal der isomeren Salz $\text{PtX}_2 \cdot 2\text{A}$ dienen.

Sehr charakteristisch ist das Verhalten der wässrigen Lösungen der gemischten Thioharnstoffsalze gegen Ammoniak und fixe Alkalien. Mit Ammoniak liefert



keinen Niederschlag, während $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot 2\text{CSN}_2\text{H}_4$ hierbei die freie Base in Form eines weissen, krystallinischen Niederschlags giebt; aus verdünnter Lösung scheidet sich dieselbe erst nach einiger Zeit aus.

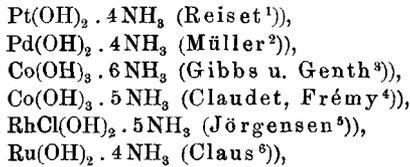
Mit Kalilauge liefern sowohl das Ammoniumsalz, als auch das Pyridinsalz sofort krystallinische Niederschläge. Diese Niederschläge sind chlorfrei, ziemlich schwer löslich in Wasser und behalten nach anhaltendem Auswaschen mit Wasser und Alkohol die Fähigkeit rothes Lackmuspapier zu bläuen. Frisch gefällt sind sie in Salzsäure löslich, unter Bildung der entsprechenden Chloride, beim Stehen jedoch und besonders beim Erwärmen zersetzen sie sich unter Bildung von bräunlichgelben, amorphen Körpern.

Die erwähnten Reactionen sind deshalb merkwürdig, weil sie die verhältnissmässig geringe Energie der complexen Thioharnstoffbasen beweisen.

Wie bekannt, besitzen die basischen Hydrate, welche den

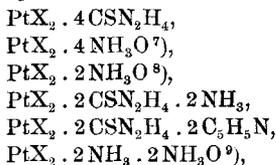
¹⁾ Jörgensen, dies. Journ. [2] 39, 1 (1889); 41, 435 (1890).

gemischten Ammoniumverbindungen der höheren Typen entsprechen, wie



die Eigenschaften sehr starker Basen, die völlig denen der Alkalihydrate entsprechen.

Die einfachen und gemischten Thioharnstoffbasen sind Vertreter einer zweiten, sehr umfangreichen, jedoch noch wenig studirten Gruppe von complexen Verbindungen mit schwächer ausgesprochenen basischen Eigenschaften. Diese Verbindungen enthalten Thioharnstoff (oder andere Thioamide), Hydroxylamin und andere Körper von schwach basischem Charakter; zur Zahl der letzteren muss man auch Wasser rechnen. Da viele Hydrate der Metallsalze, $\text{MX}_m \cdot n\text{H}_2\text{O}$, die typische Structur der Ammoniummetallverbindungen besitzen, so müssen augenscheinlich die ihnen entsprechenden basischen Hydrate der Metalloxyde sich unmittelbar an die erwähnte Gruppe anschliessen. Dieser Umstand macht uns klar, warum die Basen, welche den complexen Salzen:



zu Grunde liegen, in vieler Beziehung eine auffallende Aehnlichkeit mit den Oxyden der Metalle der Magnesium- und

¹⁾ Reiset, Ann. chim. [3] 11, 417.

²⁾ Müller, Ann. Chem. 86, 341.

³⁾ Gibbs u. Genth, Amer. Journ. [2] 23, 325; JB. 1857, 239.

⁴⁾ Claudet, Phil. Mag. [4] 2, 253.

⁵⁾ Jørgensen, dies. Journ. [2] 27, 450.

⁶⁾ Claus, Bull. de l'Acad. d. Sciences d. St. Pétersb. 1, 123; 4, 462.

⁷⁾ H. Alexander, Ueber hydroxylaminhaltige Platinbasen. Dissert. Königsb. 1887, S. 41; Ann. Chem. 246, 259.

⁸⁾ H. Alexander, a. a. O. S. 38; F. Hoffmann, Hydroxylaminhaltige Platinbasen. Dissert. Königsb. 1889, S. 57.

⁹⁾ H. Alexander, a. a. O. S. 25—27.

Aluminiumgruppe und auch der schweren Metalle besitzen. So werden z. B. die wässrigen Lösungen der genannten complexen Salze durch fixe und kohlensaure Alkalien, zum Theil auch durch Ammoniak, gefällt; ihre schwefelsauren, oxalsauren, phosphorsauren Salze sind in Wasser schwer löslich. Ferner ist auch die Bildung von basischen Salzen sehr charakteristisch für diese Körperklasse.

Die Fähigkeit, mit ätzenden Alkalien in Wasser schwer lösliche Niederschläge zu liefern, ist nach Alexander unvereinbar mit den Eigenschaften quartärer Ammoniumverbindungen, zu welchen wir die Derivate der stickstoffhaltigen complexen Basen zählen müssen. Diese Schlussfolgerung ist jedoch eine unberechtigte, da wir jetzt unter den Kohlenstoffverbindungen unzweifelhaft quartäre stickstoffhaltige Basen kennen, die aus ihren Lösungen durch Alkalien gefällt werden; zur Zahl dieser Basen gehören nach den Beobachtungen von Bamberger¹⁾ und Decker²⁾ Ammoniumhydrate der Chinolin- und Pyridinreihe.

Quantitative Bestimmungen (z. B. die Messung der elektrischen Leitfähigkeit) sind in diesem Gebiete noch nicht vorgenommen worden, doch weisen viele Anzeichen rein chemischen Charakters darauf hin, dass die Energie einer complexen Base $M(OH)_m \cdot nA$ abnimmt mit abnehmender Energie und Zahl der in den Complex eintretenden basischen Gruppen (nA).

Zur anschaulichen Bestätigung des Gesagten diene uns der Vergleich der Ammoniakverbindungen mit den entsprechenden Pyridinverbindungen. Die basischen Eigenschaften des Pyridins sind sehr schwach, dasselbe besitzt nicht einmal alkalische Reaction. Nach den Untersuchungen von Gross³⁾ ist die Constante des Pyridins 44 Mal kleiner als die Constante des Ammoniaks. In Uebereinstimmung damit ist das Platosaminhydrat $\beta - Pt(OH)_2 \cdot 2NH_3$ ⁴⁾ eine verhältnissmässig

¹⁾ Bamberger, Ann. Chem. 257, 1.

²⁾ Decker, dies. Journ. [2] 45, 198.

³⁾ H. Gross, Ueber die Affinitätsgrössen einiger Stickstoffbasen. Dissert. Tübingen 1891, S. 38. Vergl. Ann. Chem. 260, 269. Gross setzt die Constante des Anilins = 1 und erhält dann für Pyridin $K = 1,181$ und für Ammoniak $K = 52,13$.

starke Base, während die entsprechende Pyridinverbindung $\beta\text{-Pt}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + 10\text{H}_2\text{O}$ ¹⁾ in Wasser zwar löslich ist, aber sehr schwach basische Eigenschaften besitzt, und auf Lackmus nicht reagirt.²⁾ Ebenso muss man die gemischte Thioharnstoff-Pyridinbase, welche dem Salz $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot 2\text{CSN}_2\text{H}_4$ entspricht, für schwächer, als die entsprechende Ammoniakverbindung halten, da erstere durch Ammoniak gefällt wird, letztere jedoch nicht.

Bei Vermehrung der Pyridingruppen wird jedoch nach den Beobachtungen von Hedin³⁾ die stark alkalisch reagirende Base $\text{Pt}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ erhalten.

Die chemische Energie einer complexen Base kann auch vermindert werden durch Eintritt von Säuregruppen in das Molekül der Base. Die wichtigsten Verbindungen dieser Art sind von Gerdes⁴⁾ und Drechsel erhalten worden bei der Elektrolyse der Lösungen von kohlensaurem und carbaminsaurem Ammoniak mittelst Wechselströmen, unter Anwendung von Platinelektroden. Die von den genannten Forschern erhaltenen Körper gehören zum Typus $\text{PtX}_3 \cdot 6\text{NH}_3$.

Ungeachtet dessen, dass diese Salze eine grössere Anzahl von Ammoniakmolekülen enthalten, als die Salze der ersten Base von Reiset, $\text{PtX}_2 \cdot 4\text{NH}_3$, werden ihre Eigenschaften durch den Eintritt von zwei Säuregruppen bedeutend verändert. So sind z. B. die salzsauren und salpetersauren Salze in Wasser leicht löslich; die freie Base, die durch Zersetzung des Sulfats mit Baryt gewonnen wird, reagirt zwar alkalisch, ist jedoch in Wasser schwer löslich. Kohlensaures und phosphorsaures Natron, Schwefelsäure, Gyps, Kaliumoxalat, Kieselfluorwasserstoffsäure erzeugen in der wässrigen Lösung Niederschläge der entsprechenden Salze. Drechsel⁵⁾ sieht in diesem Verhalten

¹⁾ Hedin, Om pyridinens platinabaser, S. 16—17.

²⁾ Die Leichtlöslichkeit der basischen Hydrate des Platosamins und Platopyridins lässt vermuthen, dass diese Körper in Lösung die Elemente des Wassers aufnehmen und Verbindungen von höherem Typus bilden, analog den Roseosalzen des Kobalts und Chroms.

³⁾ Hedin, a. a. O. S. 32.

⁴⁾ Gerdes, dies. Journ. [2] 26, 257 (1882).

⁵⁾ Drechsel, das. [2] 26, 277. Drechsel drückt die Hoffnung aus, dass in der Folge auch complexe Basen entdeckt würden, welche

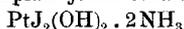
ein Analogon des Verhaltens der Salze der alkalischen Erden, insbesondere des Baryts.

Ihrer Stärke nach erscheint die Base von Gerdes-Drechsel als Uebergangsglied zu der ersten Gruppe der Ammoniakverbindungen von höherem Typus, die stark basische Eigenschaften besitzen.

Nimmt man an, dass die Stärke einer complexen Base entsprechend der Verminderung der Zahl der vorhandenen Ammoniakmoleküle abnimmt, so ist zu erwarten, dass die Platinbasen, welche den Salzen $PtX_4 \cdot 4NH_3$ von Gros und $PtX_4 \cdot 2NH_3$ von Gerhardt entsprechen, noch schwächer, als die Verbindung von Gerdes-Drechsel sind. Die Base $Pt(OH)_4 \cdot 4NH_3$ der Salze von Gros ist bisher noch unbekannt, das basische Hydrat $Pt(OH)_4 \cdot 2NH_3$ ist jedoch von Gerhardt¹⁾ durch Einwirkung von Ammoniak auf eine siedende Lösung von salpetersaurem Hydroxyl-Platinamin $Pt(OH)_2(NO_3)_2 \cdot 2NH_3$ als gelbes, in Wasser kaum lösliches Krystallpulver erhalten worden. Diese Eigenschaften beweisen die geringe Stärke der Base von Gerhardt und widersprechen der bisherigen Annahme, dass die Energie der Ammonium-Metallbasen eine grössere ist, als die des Ammoniaks.²⁾ Diese Annahme ist gerechtfertigt, soweit es sich um Ammoniumverbindungen vom höhern Typus handelt; bei den Basen jedoch, die zum niedern Typus gehören und solche Bestandtheile, wie Hydroxylamin, Thioamide u. s. w. enthalten, beobachten wir alle Stufen des Uebergangs zu den Hydroxyden der Metalle, welche am wenigsten ausgeprägte basische Eigenschaften besitzen. Wie bekannt, werden die Hydroxyde des Eisens, Aluminiums u. s. w. aus den entsprechenden Salzen nicht nur durch Ammoniak, sondern sogar schon durch Wasser verdrängt. (Fortsetzung folgt.)

entsprechend der Thonerde Alaune zu bilden im Stande sind u. s. w. Die Eigenschaften der Thioharnstoffsalze und anderer complexer Salze rechtfertigen zum Theil diese Annahme.

¹⁾ Gerhardt, Compt. rend. 1850, S. 273; Ann. Chem. 76, 311. Wahrscheinlich gehört das von Kane durch Einwirkung von Ammoniak auf Platinjodid oder Kaliumplatinjodid erhaltene rothe Pulver



zu den Basen von demselben Typus (siehe Gmelin-Kraut, Handb. d. Chemie, 3, S. 1108).

²⁾ H. Schiff, Ann. Chem. 123, 3; Jørgensen, dies. Journ. [2] 25, 421.