

Zur Constitution der Platinbasen;

von

S. M. Jörgensen.

Dass diejenigen Metallammoniaksalze, welche gleiche Aequivalente Metall und Ammoniak enthalten, als Ammoniumsalze aufgefasst werden können, in welchen ein Viertel des Wasserstoffs durch Metall substituirt ist, finden wir zuerst etwa 1840 von Graham¹⁾ bestimmt ausgesprochen: Wie Chlorwasserstoff sich mit Ammoniak zu Chlorammonium vereinigt, so nimmt wasserfreies Kupferchlorid, CuCl_2 , mit grösster Begierde 2 Mol. Ammoniak auf; die entstehende Verbindung lässt sich hiernach als Salmiak betrachten, worin ein Viertel des Wasserstoffs durch Kupfer ersetzt ist, somit als das Chlorid eines Radicals, welches Cuprammonium genannt werden kann. Wie aber hiernach diejenigen Metallammoniaksalze aufzufassen sind, welche mehr als 1 Mol. Ammoniak auf je ein Aequivalent Metall enthalten, darüber spricht sich Graham nicht aus, und man war bezüglich der Constitution solcher Verbindungen sehr in Verlegenheit²⁾. Erst 1851 entwarf dann A. W. Hofmann³⁾, obwohl mit grosser Vorsicht, den Gedanken, dass auch derartige Verbindungen als Ammoniumsalze aufgefasst werden konnten, wenn man nämlich annahm, dass das Radical Ammonium auch den Wasserstoff im Ammonium vertreten konnte. Diese Idee hat sich eines weit lebhafteren Beifalles erfreut, als ihr Urheber selbst sich wahrscheinlich je gedacht hat, und ist der Ausgangspunkt einer Menge luftiger Phantasien geworden, besonders über die Constitution der Platin- und Kobaltammoniakverbindungen. Es muss jedoch bemerkt werden, dass wie jener Gedanke nie durch Versuche gestützt worden ist, so fast keiner von den Verfassern, welche sich eingehender mit solchen Verbindungen experimentell be-

¹⁾ In seinen Elements of chemistry.

²⁾ S. z. B. Graham's Lehrb., übersetzt von Otto, 2, 741 (1840) und a. m. O. in Berzelius' Jahresb.

³⁾ Philos. Trans. 1851, 2, 357.

schäftigt haben, darauf hat eingehen wollen, dieselben als solche mit Ammonium substituirte Ammoniumsalze aufzufassen. Blomstrand¹⁾ hat sogar entschieden gegen diese Auffassung protestirt, als mit dem elektrochemischen Character des Stickstoffatoms ganz unvereinbar. Experimentell ist jener Gedanke aber nie widerlegt worden. Dies ist es, was ich durch die nachfolgenden Untersuchungen bezweckt habe.

Es leuchtet ein, dass die Möglichkeit jener Auffassung dadurch bedingt wird, dass sich überhaupt in dem Ammoniakmolekül mit dem Stickstoffatom verbundene Wasserstoffatome finden, welche substituiert werden können. Wäre es somit möglich, Verbindungen, welche in allen wesentlichen Beziehungen jenen Metallammoniaksalzen entsprechen, und deren Constitution daher mit denselben analog sein müsse, mittelst zusammengesetzter Ammoniake darzustellen, in denen alle 3 Wasserstoffatome schon zuvor substituiert sind, so ist es auch nicht berechtigt, den Metallammoniaksalzen selbst eine Constitution wie die erwähnte beizulegen.

Anknüpfend an Auseinandersetzungen von Blomstrand²⁾ über Andersons Platinpyridinsalze, welche jedoch nur Verbindungen mit 1 Mol. Pyridin auf 1 Aeq. Metall betreffen, und an meine frühere Arbeit über die Dichlorotetrapyridinrhodiumsalze³⁾ habe ich als tertiäres Amin Pyridin gewählt. Dasselbe eignet sich eben deshalb besonders zu dem angeführten Zwecke, weil es statt der 3 Wasserstoffatome des Ammoniaks einen festgeschlossenen Atomcomplex enthält, und hat darin einen grossen Vorzug vor anderen tertiären Aminen. Sonst würde man schon aus den Beobachtungen von Cahours und Gal⁴⁾, dass es eine dem ersten Chlorid von Reiset entsprechende Triäthylphosphinverbindung giebt, den Schluss ziehen können, das erstere könne nicht $\text{Pt} \begin{matrix} \text{NH}_2(\text{NH}_4)\text{Cl} \\ \text{NH}_2(\text{NH}_4)\text{Cl} \end{matrix}$ sein.

Dagegen konnte jedoch eingewendet werden, dass wie Reiset's erstes Chlorid Ammonium statt Wasserstoff, so auch die

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 4, 46.

²⁾ Chemie der Jetztzeit S. 409 f.

³⁾ Dies. Journ. [2] 27, 478.

⁴⁾ Compt. rend. 70, 1381.

Triäthylphosphinverbindung Tetraäthylphosphonium statt Aethyl enthalten könnte.

Giebt es aber Pyridinverbindungen, die z. B. 2NH_3 , AgNO_3 ; 4NH_3 , CuSO_4 ; 4NH_3 , PtCl_2 entsprechen, und die in allen wesentlichen Beziehungen diesen Ammoniakverbindungen analog sind, so ist jene Theorie unhaltbar.

Im Folgenden werde ich nun zeigen, dass solche Pyridinverbindungen ohne Schwierigkeit darstellbar sind. Diejenige, welche dem genannten Silbernitratammoniak entspricht, bildet schöne farblose, leicht schmelzbare Nadeln. Wie aber Silbernitrat auch ein Salz mit 3 Mol. Ammoniak erzeugt, so vereinigt es sich auch mit 3 Mol. Pyridin. Die Verbindung, welche dem Cupriddiammin-sulfat entspricht, ist dunkelblau wie dieses, und wie letzteres in conc. Ammoniak, so ist die Pyridinverbindung in Pyridin unlöslich. Das analoge unterschwefelsaure Salz ist prachtvoll krystallinisch und schwerlöslich, ganz wie das entsprechende Ammoniaksalz. Auch das von Millon und Commaille zuerst dargestellte, später von J. Thomsen genauer untersuchte Cupriddiamminchlorid mit Platinchlorür (gewissermassen das Magnus-Salz des Cupriddiammins) hat sein vollständiges Analogon in der Pyridinreihe. Das dem ersten Chlorid von Reiset entsprechende Pyridinsalz zeigt sich ebenfalls in allen Richtungen mit ersterem analog: es ist farblos, krystallisirt schön und bildet mit Platinchlorür ein unlösliches Doppelsalz, dem Salze von Magnus entsprechend. Wird das Salz $\text{PtPyr}_4\text{Cl}_2$ erhitzt, so verliert es ganz analog mit dem Platodiamminchlorid 2 Mol. Pyridin und liefert eine Verbindung $\text{PtPyr}_2\text{Cl}_2$, vollständig dem Platosamminchlorid (Reiset's zweitem Chloride) entsprechend. Isomer mit dem letztgenannten Pyridinsalz ist eine andere Verbindung, die dem gelben Chlorid von Peyrone entspricht und in Analogie mit letzterem direct aus Pyridin und Platinchlorür gebildet wird. Ueber die Analogie der hier genannten Pyridinsalze mit den entsprechenden Ammoniakverbindungen kann daher kein Zweifel obwalten. Ihre Constitution muss dann auch eine analoge sein. Da nun aber die Pyridinverbindungen unmöglich als Pyridinsalze, deren Wasserstoff theilweise durch $\text{N}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{H}$

ersetzt ist, betrachtet werden können, so hat man auch keine Berechtigung mehr, die Metallammoniaksalze als Ammoniumsalze aufzufassen, deren Wasserstoff theilweise durch Ammonium ersetzt ist.

Hierdurch wird auch die von Odling¹⁾ ausgesprochene Vermuthung hinfällig, dass die leichter zersetzbaren Metallammoniaksalze anders als die beständigeren zusammengesetzt seien, dass z. B. Kupferchloridammoniak $2 \text{NH}_3, \text{CuCl}_2$, während Platinchlorürammoniak²⁾ $(\text{NH}_2)_2\text{Pt}, 2\text{HCl}$ sei. Aber auch die etwa gleichzeitig von Odling³⁾ aufgestellten Constitutionsformeln für die ammoniakreicheren Platinbasen werden unhaltbar. Allerdings hat Odling seine Anschauung nicht klar⁴⁾ dargelegt; doch nimmt er jedenfalls, um die Platinsalze zu erklären, welche 2 Mol. Ammoniak auf 1 Aequivalent Platin enthalten, das einwerthige Radical $(\text{H}_2\text{N})\text{H}_3\text{N}$ an und giebt z. B. Reiset's zweitem Chlorid die Constitutionsformel $\text{Pt}(\text{H}_5\text{N}_2)_2, 2 \text{HCl}$. Ich vermuthe, dass Odling diese

Formel als $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{NH}_3 \\ \text{v} \end{smallmatrix} \cdot \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{III} \end{smallmatrix}, 2 \text{HCl}$ verstanden haben will.

Aber in diesem Falle enthält sie ja gar nichts Neues; sie unterscheidet sich nur dadurch von Blomstrand's schon früher gegebener, dass Odling die Verbindung als ein salzsaures Ammoniak, während Blomstrand sie als ein Chlorammonium auffasst. Auch hier entscheidet die Existenz der analogen Pyridinverbindung die Frage im Sinne Blomstrand's. Gleichfalls werden durch die Existenz der Pyridinsilbernitrates die kühnen Constitutionsformeln hinfällig, welche Reyhler⁵⁾ geglaubt hat, den Verbindungen der Silbersalze mit Ammoniak beilegen zu dürfen.

Von den bisher vorgebrachten Anschauungen über die Constitution der Metallammoniaksalze bleiben somit nur zwei zurück, die, nach welchen sie molekulare Verbindungen sind, und diejenige, welche Blomstrand in der „Chemie

¹⁾ Chem. News 1870, 269.

²⁾ Dass es deren zwei giebt, übersieht Odling.

³⁾ Chem. News 1870, 289.

⁴⁾ Vergl. auch Blomstrand, Ber. Berl. chem. Ges. 4, 45.

⁵⁾ Les dérivés ammoniacaux des sels d'argent, 1885.

der Jetztzeit“ und später entwickelt hat. Von der ersteren glaube ich, dass man, vorläufig wenigstens, absehen kann, und zwar aus drei Gründen. Erstens lässt sich der Begriff molekulare Verbindung nicht definiren und entbehrt daher der Berechtigung in der Wissenschaft; dann ist diese Auffassung ganz ausser Stande, die zahlreichen Isomerien unter diesen Verbindungen zu erklären; schliesslich ist sie in Streit mit dem ganzen Verhalten der Metallammoniaksalze, welches sie durchgehends als Salze von Ammoniumbasen charakterisirt.

Blomstrand allein hat diesen Verbindungen eine Constitution beigelegt, welche mit ihrem ganzen Verhalten übereinstimmt; und seine Auffassung hat eine glänzende Probe ihrer Tragfähigkeit bestanden, indem Cleve, welcher fast gleichzeitig das Gebiet der Platinbasen so erheblich erweiterte, alle die neuen, von ihm vorgebrachten und genauer untersuchten Thatsachen in Uebereinstimmung mit dieser Auffassung erklären konnte.

Vor Allem zeigt sich die Theorie von Blomstrand allen früheren darin überlegen, dass sie im Stande ist, eine Frage zu erklären, auf deren Beantwortung die übrigen völlig Verzicht haben leisten müssen, diejenige nämlich, warum die beständigen Metallammoniaksalze, obgleich sie nur ein Viertel des Wasserstoffs des Ammoniums mit Metall (oder metallähnlichem Radical) substituirt enthalten, dennoch vollständig den Charakter von quaternären Ammoniumsalzen haben. Nicht nur können die entsprechenden Oxydhydrate nicht mittelst Kali- oder Natron-, sondern nur aus den Sulfaten mittelst Barythydrats oder aus den Haloidsalzen mittelst Silberoxyds und Wassers dargestellt werden und zeigen sich dann als ausnehmend starke Basen, welche Fette verseifen, Kohlensäure aus der Luft anziehen, aus den meisten Metallsalzen die Oxydhydrate abscheiden und aus den Ammoniaksalzen schon in der Kälte das Ammoniak austreiben; allein auch ihre Neutralisationswärme fällt, wie uns T h o m s e n ¹⁾ gelehrt hat, genau mit der der quaternären organischen Ammoniumbasen und mit der der Alkalihydrate zusammen. Bei den Metallpyridin-

¹⁾ Thermochem. Untersuch. 1. 399 ff, 428.

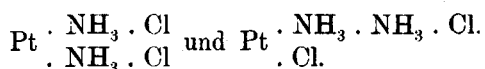
salzen ist nun Solches nicht auffallend: sie sind ja eben quaternäre Verbindungen. Weil aber die Metallammoniak-salze dasselbe Verhalten zeigen, und ihnen nothwendig eine derjenigen der Pyridinverbindungen analoge Constitution beigelegt werden muss, so erhellt es, dass das, was einer Base den Charakter einer Ammoniumbase giebt, nicht darin zu suchen ist, dass alle Wasserstoffatome des Ammoniums substituirt sind, sondern darin, dass ein bestimmtes substituirt ist. Dass alle 5 Angriffspunkte des pentavalenten Stickstoffatoms nicht identisch sind, wissen wir sicher. Treffend hat Blomstrand¹⁾ das Verhältniss so charakterisirt: „Der Stickstoffwasserstoff $H \cdot NH_3 \cdot H$ existirt nicht. Im Körper $H \cdot NH_3 \cdot Cl$ hat NH_4 entschieden die Eigenschaften eines Alkalimetalls Wie überhaupt bei den mehratomigen, radicalbildenden Elementen verhalten sich die extraradicalen Angriffspunkte elektrochemisch verschieden, aber beim Stickstoff bei weitem mehr als beim Kohlenstoff.“ Vollständig hiermit übereinstimmend zeigt es sich nun, dass das eine extraradical Wasserstoffatom sehr leicht durch Metalle substituirt werden kann, und eben dadurch wird die so leicht eintretende Bildung der Metallammoniaksalze verständlich. Wird jedoch die Affinität des Metalls zu dem elektronegativen Element oder Radical zu gross, so bilden sich entweder gar keine oder doch sehr leicht zersetzbare Metallammoniak-salze; daher die beständigeren derselben nur bei wenig positiven Metallen entstehen. Dagegen sind Verbindungen, wo der Ammoniakwasserstoff durch Metall vertreten ist, selten, unbeständig und meistens schon durch Wasser zersetzbar, z. B. Zn_3N_2 , ZnH_4N_2 . Nur das sich in so vielen Beziehungen ganz eigenthümlich verhaltende Quecksilber bildet salzartige Verbindungen, wo zweifellos der Ammoniakwasserstoff durch Metall ersetzt ist. Anders stellt sich die Sache bei den Alkoholradicalen. Dieselben stehen in elektrochemischer Beziehung zwischen den Metallen und dem Wasserstoff: ihre Salze sind neutrale Verbindungen, ihre löslichen Oxyhydrate ebenfalls. Sie vermögen daher sowohl den

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 4, 46.

Ammoniakwasserstoff als den, so zu sagen, metallähnlichen Wasserstoff der Ammoniaksalze zu vertreten. Weil nun die substituirten Ammoniake noch dazu flüchtig und sehr beständig sind, erhalten wir hier erst, wenn aller Ammoniakwasserstoff substituiert worden, Ammoniumsalze, in welchen auch das vierte Wasserstoffatom substituiert ist, und deren Oxydhydrate sich wie die Metallammoniakhydrate verhalten.

Aber selbst in der von Blomstrand und Cleve angenommenen Constitution der Platinbasen findet sich eine Willkürlichkeit von ziemlich weitreichender Bedeutung, da sie alle Platos- und Platinamminsalze und alle Plato- und Platinsemidiamminsalze berührt.

Bekanntlich kennen wir zwei Verbindungen von der Molekularformel $(\text{Pt}, 2 \text{NH}_3)\text{Cl}_2$, nämlich Reiset's zweites Chlorid und Peyrone's gelbes Chlorid, deren Isomerie zuerst von Peyrone¹⁾, später und bestimmter von Cleve²⁾ nachgewiesen wurde. Letzterer zeigte auch, dass Blomstrand's Theorie zwei Verbindungen von dieser Zusammensetzung forderte, nämlich



Aus Gründen, die ich sogleich auseinandersetzen werde, legte Cleve Reiset's zweitem Chlorid die erstere, dem Chlorid von Peyrone die letztere Constitution bei. Blomstrand³⁾ schloss sich dieser Auffassung an, behielt für Reiset's zweites Chlorid den Namen Platosamminchlorid und bezeichnete Peyrone's Chlorid Platosemidiamminchlorid. Indessen ist ein eigentlicher Beweis dafür, welcher der zwei Verbindungen die eine, welcher die andere Formel zukommt, nicht geführt worden. Cleve⁴⁾ hat allerdings versucht, seine Annahme experimentell zu unterstützen, aber die Beobachtungen, welche er in dieser Hinsicht vorgebracht hat, so interessant und wichtig sie in anderen Beziehungen sind,

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 61, 179.

²⁾ Oefvers af K. Svenske Vet. Akad. Förhandl. 1870, 783.

³⁾ Das. S. 791.

⁴⁾ Das. S. 884 ff.; K. Svenske Vet. Akad. Handl. 10, Nr. 9. S. 6 u. 72 ff. (1872).

496 Jörgensen: Zur Constitution der Platinbasen.

haben in der vorliegenden Frage keine Beweiskraft. Er schliesst nämlich folgendermassen:

Reiset's zweites Chlorid muss $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{Cl} \\ \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{Cl} \end{smallmatrix}$ sein; denn es verbindet sich mit Anilin zu einem Salze, das $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \cdot \text{a. an. Cl} \\ \cdot \text{a. an. Cl} \end{smallmatrix}$ ¹⁾ zusammengesetzt sein muss, indem es beim Kochen mit Jodkalium Anilin verliert und in das dem zweiten Chlorid von Reiset entsprechende Jodid, $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \cdot \text{a. J} \\ \cdot \text{a. J} \end{smallmatrix}$, übergeht. Gleichfalls muss Peyrone's Chlorid $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \cdot \text{a. a. Cl} \\ \cdot \text{Cl} \end{smallmatrix}$ sein; denn auch das vereinigt sich mit Anilin zu einer mit jener isomeren Verbindung, deren Constitution $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \cdot \text{a. a. Cl} \\ \cdot \text{an. an. Cl} \end{smallmatrix}$ sein muss, da sie beim Kochen mit Jodkalium sowohl Anilin wie Ammoniak verliert und eine Verbindung $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \cdot \text{a. J} \\ \cdot \text{an. J} \end{smallmatrix}$ bildet.

Man sieht jedoch leicht, dass dies ebensowenig die Constitution von Reiset's zweitem und von Peyrone's Chlorid beweist, als die Beobachtung von Reiset, dass Platodiamminchlorid beim Erhitzen für sich Platosamminchlorid und beim Erhitzen mit wässrigem Jodkalium das entsprechende Jodid liefert, oder die Beobachtung von Peyrone, dass Platodiamminchlorid beim Eindampfen mit conc. Salzsäure Reiset's zweites Chlorid liefert, beweist, dass das letztgenannte $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \cdot \text{a. Cl} \\ \cdot \text{a. Cl} \end{smallmatrix}$ ist. Denn nehmen wir für einen Augenblick an, dass Reiset's zweites Chlorid $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \cdot \text{a. a. Cl} \\ \cdot \text{Cl} \end{smallmatrix}$ sei, so wird es bei den Reactionen von Reiset und Peyrone aus $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \cdot \text{a. a. a. Cl} \\ \cdot \text{a. a. Cl} \end{smallmatrix}$ entstehen, indem die eingeklammerten Ammoniak weggehen. Mit Anilin wird es sich zu $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \cdot \text{a. a. Cl} \\ \cdot \text{an. an. Cl} \end{smallmatrix}$ vereinigen, und

¹⁾ Der Kürze wegen wird im Folgenden häufig $\text{NH}_3 = \text{a}$, Anilin $= \text{an}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} = \text{p}$ oder Pyr , Aethylamin $= \text{e}$, Methylamin $= \text{m}$, Normalpropylamin $= \text{pr}$, ein substituirtes Ammoniak im Allgemeinen $= \text{s}$ gesetzt.

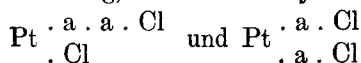
die letztere Verbindung wird beim Kochen mit Jodkalium Anilin verlieren und $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \cdot \text{a} \cdot \text{a} \cdot \text{J} \\ \cdot \text{J} \end{smallmatrix}$ bilden. Peyrone's Chlorid muss alsdann $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \cdot \text{a} \cdot \text{Cl} \\ \cdot \text{a} \cdot \text{Cl} \end{smallmatrix}$ sein, mit Anilin $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \cdot \text{a} \cdot \text{an} \cdot \text{Cl} \\ \cdot \text{a} \cdot \text{an} \cdot \text{Cl} \end{smallmatrix}$ bilden, und letztere Verbindung wird analog $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \cdot \text{a} \cdot \text{an} \cdot \text{J} \\ \cdot \text{J} \end{smallmatrix}$ liefern unter gleichzeitigem Verlust von Anilin und Ammoniak. Ein bestimmter Grund dafür, dass die Reaction gerade nach der Auffassung Cleve's vor sich gehen sollte, liegt nicht vor. Der Beweis enthält eine *Petitio principii*.

Was aber unstreitig aus Cleve's Versuchen folgt, ist, dass die Isomerie der zwei Chloride $\text{Pt a}_2 \text{Cl}_2$ darauf beruht, dass das eine $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \cdot \text{a} \cdot \text{Cl} \\ \cdot \text{a} \cdot \text{Cl} \end{smallmatrix}$, das andere $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \cdot \text{a} \cdot \text{a} \cdot \text{Cl} \\ \cdot \text{Cl} \end{smallmatrix}$ ist. Dies ist nämlich keineswegs eine unmittelbare Consequenz von Blomstrand's Theorie. Es wäre wohl möglich, dass die zwei Valenzen des divalenten Platinatoms verschiedenartig seien; dass somit dasselbe $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \alpha \\ \beta \end{smallmatrix}$ wäre, und dass die Isomerie der zwei Chloride durch die Symbole $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \alpha \cdot \text{a} \cdot \text{a} \cdot \text{Cl} \\ \beta \cdot \text{Cl} \end{smallmatrix}$ und $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \alpha \cdot \text{Cl} \\ \beta \cdot \text{a} \cdot \text{a} \cdot \text{Cl} \end{smallmatrix}$ auszudrücken wären. Unter dieser Voraussetzung müssten aber die bei Reiset's und Peyrone's Reactionen weggehenden Amine zwei mit einander verbundene sein, und man würde in keinem Falle bei jenen Reactionen Verbindungen wie $\text{Pt}(\text{a} \cdot \text{an}) \text{Cl}_2$, $\text{Pt}(\text{a} \cdot \text{p}) \text{Cl}_2$ u. s. w. erhalten können, was jedoch nach Cleve's Versuchen und auch nach den meinigen, unten beschriebenen, unzweifelhaft geschieht. Zudem würde man unter jener Voraussetzung, wenn man z. B. Peyrone's Chlorid mit Pyridin und das entsprechende Pyridinsalz mit Ammoniak vereinigte, zwei verschiedene Verbindungen erhalten müssen, nämlich $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \alpha \cdot \text{a} \cdot \text{a} \cdot \text{Cl} \\ \beta \cdot \text{p} \cdot \text{p} \cdot \text{Cl} \end{smallmatrix}$ und $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \alpha \cdot \text{p} \cdot \text{p} \cdot \text{Cl} \\ \beta \cdot \text{a} \cdot \text{a} \cdot \text{Cl} \end{smallmatrix}$; und wenn man die entsprechenden Versuchen mit Reiset's zweitem Chloride und dem analog ge-

498 Jörgensen: Zur Constitution der Platinbasen.

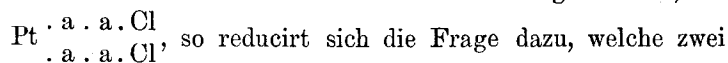
bildeten Pyridinsalz ausführte, wieder zwei Verbindungen erhalten müssen, und zwar dieselben wie oben. Dem widersprechen aber meine unten angeführten Versuche in dieser Richtung entschieden: Peyrone's Chlorid giebt mit Pyridin und das entsprechende Pyridinsalz mit Ammoniak eine und dieselbe Verbindung. Reiset's zweites Chlorid liefert mit Pyridin und das entsprechende Pyridinsalz mit Ammoniak wiederum eine und dieselbe Verbindung, die jedoch von der vorigen absolut verschieden ist.

Demnach lässt sich die Isomerie der Chloride von Reiset und Peyrone nicht aus verschiedenartigen Valenzen des zweiwerthigen Platinatoms erklären. Sie beruht zweifellos auf der Auffassung, welcher die Symbole



entsprechen. Nur wissen wir noch nicht, welchem der zwei Chloride die eine und welchem die andere Formel zukommt. Ich will versuchen, dieser Frage etwas näher zu treten.

Da Peyrone's Chlorid direkt aus Platinchlorür und Ammoniak gebildet wird und zwar gleichzeitig mit mehreren Isomeren (Magnus's Salz und das Platinchlorürdoppelsalz von Cleve's Platomonodiamminchlorid), so scheint seine Bildungsweise nicht geeignet, über seine Constitution Licht zu verbreiten. Reiset's zweites Chlorid wird dagegen dadurch gebildet, dass Platodiamminchlorid 2 Mol. Ammoniak verliert, und da letzterem Salze, nach Darstellung der analogen Pyridinverbindung, kaum eine andere Constitution beigelegt werden kann, welche einen natürlichen Ausdruck der Eigenschaften und des Verhaltens dieser Verbindung darstellt, als



so reducirt sich die Frage dazu, welche zwei Ammoniake es sind, die das Salz beim Erhitzen für sich oder beim Kochen mit Chlor- oder Bromwasserstoffsäure oder mit Jodkalium verliert. Die Möglichkeiten, welche sich am nächsten darbieten, sind die folgenden. Die zwei weggehenden Ammoniake sind 1) zwei mit einander verbundene oder 2) die zwei mit dem Platin oder 3) die zwei mit dem Chlor verbundenen. Das Letztere nahm Cleve an.

Unter der ersten Voraussetzung wird Reiset's zweites Chlorid $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{a. a. Cl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$, Peyrone's demnach $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{a. Cl} \\ \text{a. Cl} \end{smallmatrix}$. Hieraus erklären sich sehr gut die von Cleve und auch von mir beobachteten Spaltungsprocesse, und zwar sogar noch besser, als nach Cleve's Auffassung, indem die aus Peyrone's Chlorid und einem substituirten Ammoniak, s. gebildeten Platodiamminsalze, $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{a. s. Cl} \\ \text{a. s. Cl} \end{smallmatrix}$, beim Kochen mit Jodkalium u. s. w. Verbindungen $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{a. s. Cl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$ geben müssen, während die isomeren aus Reiset's zweitem Chlorid gebildeten Platodiamminsalze, $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{a. a. Cl} \\ \text{s. s. Cl} \end{smallmatrix}$, nach Umständen $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{a. a. Cl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$ oder $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{s. s. Cl} \end{smallmatrix}$ oder ein Gemenge von beiden liefern können. Das Erste findet z. B. bei $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{a. a. Cl} \\ \text{an. an. Cl} \end{smallmatrix}$, das Letzte bei $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{a. a. Cl} \\ \text{p. p. Cl} \end{smallmatrix}$ und auch bei $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{a. a. Cl} \\ \text{e. e. Cl} \end{smallmatrix}$ statt.

Unter der zweiten und dritten Voraussetzung wird Reiset's zweites Chlorid $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{a. Cl} \\ \text{a. Cl} \end{smallmatrix}$, Peyrone's Chlorid demnach $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{a. a. Cl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$. Die Spaltungsprocesse der aus letzterem gebildeten Platodiamminsalze $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{a. a. Cl} \\ \text{s. s. Cl} \end{smallmatrix}$ verlaufen normal; diejenige der aus Reiset's Chlorid gebildeten Platodiamminsalze $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{a. s. Cl} \\ \text{a. s. Cl} \end{smallmatrix}$ zeigen dagegen Anomalien, indem bald die mit Platin, bald die mit Chlor verbundenen Amine beim Kochen mit Jodkalium u. s. w. weggehen.

Indessen werden alle drei Möglichkeiten dadurch ausgeschlossen, dass nach der ersten Peyrone's Chlorid, nach der zweiten und dritten Reiset's zweites Chlorid zwei verschiedene Platodiamminsalze, $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{a. s. Cl} \\ \text{a. s. Cl} \end{smallmatrix}$ und $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{s. a. Cl} \\ \text{s. a. Cl} \end{smallmatrix}$ bilden müssten, je nachdem man von $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{a. Cl} \\ \text{a. Cl} \end{smallmatrix}$ oder von

$\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{s} \cdot \text{Cl} \\ \text{s} \cdot \text{Cl} \end{smallmatrix}$ ausging. Ich habe, wie unten erörtert werden soll, niemals solches beobachtet. Peyrone's Chlorid liefert mit Pyridin und die entsprechende Pyridinverbindung mit Ammoniak ein und dasselbe Platodiamminchlorid. Ebenfalls liefert Reiset's zweites Chlorid mit Pyridin und das entsprechende Pyridinsalz mit Ammoniak eine und dieselbe Verbindung, aber von dem vorigen ganz verschieden. Genau dasselbe findet sich in allen untersuchten Fällen wieder, wie es unten näher erörtert werden soll. Allerdings wäre es denkbar, und ich habe mir selbst zuerst die Sache so vorgestellt, dass die verschiedene Affinität der verschiedenen Amine zu Platin und Chlor hier von entschiedenem Gewichte wäre; dass z. B. $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{p} \cdot \text{Cl} \\ \text{p} \cdot \text{Cl} \end{smallmatrix}$ mit Ammoniak einfach $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{p} \cdot \text{a} \cdot \text{Cl} \\ \text{p} \cdot \text{a} \cdot \text{Cl} \end{smallmatrix}$ gäbe, wogegen, wenn man $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{a} \cdot \text{Cl} \\ \text{a} \cdot \text{Cl} \end{smallmatrix}$ mit Pyridin verband, das Verhältniss zwischen den Affinitäten des Ammoniaks und des Pyridins zu Platin und Chlor ein solches wäre, dass die Pyridinmoleküle zwischen Platin und Ammoniak einträten, so dass auch hier $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{p} \cdot \text{a} \cdot \text{Cl} \\ \text{p} \cdot \text{a} \cdot \text{Cl} \end{smallmatrix}$ entstände. Aber ob solches nun auch für so verschiedenartige Amine wie Ammoniak und Pyridin denkbar wäre, so wird die Sache schon sehr bedenklich, wenn die Rede von einander so nahe stehenden Aminen wie Ammoniak und Aethylamin ist. Und ganz unhaltbar wird, so weit ich sehe, eine solche Auffassung, da sogar Methylamin und Aethylamin, Aethylamin und Propylamin genau dasselbe Verhalten zeigen.

Es giebt dann auch eine vierte Möglichkeit für die Abspaltung der zwei Ammoniake von den Platodiamminsalzen, und nach welcher alle beobachteten Thatfachen sich leicht und ungezwungen erklären lassen, nämlich, dass die zwei Ammoniake, welche beim Kochen mit Jodkalium u. s. w. weggehen, zwei nicht mit einander verbundene sind, deren das eine an Platin, das andere an Chlor gebunden ist. Unter dieser Voraussetzung wird Reiset's zweites Chlorid $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{a} \cdot \text{Cl} \\ \text{a} \cdot \text{Cl} \end{smallmatrix}$,

Peyrone's Chlorid $\text{Pt} \cdot \begin{smallmatrix} a & a \\ & Cl \end{smallmatrix}$; beide behalten demnach ihre bisherigen Formeln und ihre bisherigen Namen, bezw. Platosamminchlorid und Platosemidiamminchlorid. Vereinigt sich nun Platosemidiamminchlorid, $\text{Pt} \cdot \begin{smallmatrix} a & a \\ & Cl \end{smallmatrix}$, mit 2 Mol. substituirtem Ammoniak, 2 s, so bildet sich $\text{Pt} \cdot \begin{smallmatrix} a & a & Cl \\ & s & s & Cl \end{smallmatrix}$; nimmt das Salz $\text{Pt} \cdot \begin{smallmatrix} s & s & Cl \\ & s & Cl \end{smallmatrix}$ 2 Mol. Ammoniak auf, so entsteht $\text{Pt} \cdot \begin{smallmatrix} s & s & Cl \\ & a & a & Cl \end{smallmatrix}$, folglich dieselbe Verbindung. Verliert letztere 2 Mol. Amin, um ein Platosamminchlorid zu bilden, so geschieht es, indem aus $\text{Pt} \cdot \begin{smallmatrix} s & [s] & Cl \\ & [a] & a & Cl \end{smallmatrix}$ die zwei eingeklammerten oder die zwei nicht eingeklammerten Amine weggehen. Es entsteht somit immer eine Verbindung, $\text{Pt} \cdot \begin{smallmatrix} s & Cl \\ & a & Cl \end{smallmatrix}$, die zwei verschiedene Amine enthält. Nimmt Platosamminchlorid, $\text{Pt} \cdot \begin{smallmatrix} a & Cl \\ & a & Cl \end{smallmatrix}$, 2 s auf, so entsteht, indem die eintretenden Amine den Platz der weggegangenen einnehmen, die Verbindung $\text{Pt} \cdot \begin{smallmatrix} a & s & Cl \\ & s & a & Cl \end{smallmatrix}$; nimmt umgekehrt $\text{Pt} \cdot \begin{smallmatrix} s & Cl \\ & s & Cl \end{smallmatrix}$ 2 a auf, so bildet sich in gleicher Weise das Salz $\text{Pt} \cdot \begin{smallmatrix} s & [a] & Cl \\ & [a] & s & Cl \end{smallmatrix}$, mit dem vorigen identisch. Verliert eine solche Verbindung 2 Mol. Amin, so geschieht es wieder so, dass die zwei eingeklammerten oder die zwei nicht eingeklammerten Amine weggehen. Entweder gehen demnach 2 a fort, oder 2 s; und es ist sehr wohl denkbar, dass ein Theil der Verbindung sich auf die eine, ein anderer Theil auf die andere Weise zersetzen kann. Vielleicht ist das sogar der gewöhnliche Fall.

I. Silberpyridinsalze.

Silberpyridinnitrat.

a) $(\text{Ag}, 2 \text{Pyr}) \cdot \text{NO}_3 = \text{Ag} \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{NO}_3$. — Löst man Silbernitrat in wenig Wasser und versetzt mit 4 Mol.

502 Jörgensen: Zur Constitution der Platinbasen.

Pyridin, so entsteht kein Niederschlag; auch Zusatz von Weingeist bringt keinen solchen hervor. Versetzt man aber jetzt mit reichlichem Aether, so entsteht ein sehr voluminöser, schneeweisser Niederschlag von oftmals centimeterlangen, dünnen Nadeln des gesuchten Salzes, mit Aether zu waschen und dann sogleich neben Vitriolöl zu trocknen. Das Salz ist luftbeständig, schmilzt bei 87° (uncorrigirt) und verliert bei 100° , obwohl langsam, 2 Mol. Pyridin, dann nichts mehr, auch bei mehrtägigem Verweilen bei 100° . Der Rückstand besteht aus gewöhnlich ein wenig geschwärztem Silbersalpeter. Löst sich ziemlich leicht in Wasser, auch in Weingeist, nicht in Aether.

0,5458 Grm. (neben Vitriolöl getr.) lieferten 0,2392 Grm. AgCl.

0,5213 Grm. (desgl.) verloren bei 100° 0,2508 Grm. Pyridin; der Rückstand ergab 0,2284 Grm. AgCl.

b) (Ag, 3 Pyr). NO_3 . — Man löst 5 Theile reinen Silbersalpeter in 10 Theilen Pyridin unter schwachem Erwärmen. Bei 24stündigem Stehen bildet sich eine recht reichliche Krystallisation von ziemlich grossen, aber schlecht ausgebildeten Krystallen, anscheinend Rhomboëdern. Die Mutterlauge wird abgegossen, und die Krystalle stark und wiederholt zwischen Papier gepresst. Das so getrocknete Salz verliert neben Vitriolöl, schliesslich sehr langsam, 1 Mol. Pyridin und geht dabei in a) über. — Jetzt auf 100° erhitzt, schmilzt es und verliert langsam noch 2 Mol. Pyridin. Das ursprüngliche Salz löst sich verhältnissmässig sehr schwierig in Wasser.

0,8596 Grm. verloren neben Vitriolöl 0,1651 Grm., bei 100° noch 0,3362 Grm. Pyridin und lieferten 0,2990 Grm. AgCl.

a) Neben Vitriolöl:		Gefunden:		b) Gepresst:	Gefund.:	
$2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	158 48,17	—	48,11	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	79 19,41	19,21
Ag	108 32,93	32,97	32,78	$2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	158 38,82	39,11
NO_3	62 18,90	—	—	Ag	108 26,53	26,18
(Ag, 2 Pyr) NO_3	328 100,00	—	—	NO_3	62 15,24	—
				(Ag, 3 Pyr) NO_3	407 100,00	—

II. Cupridpyridinsalze.

Cupridipyridinsulfat, $(\text{Cu}, 4 \text{Pyr}).\text{SO}_4$.

Eine kalt gesättigte Lösung von Kupfervitriol färbt sich, wie schon Anderson bemerkte, auf Zusatz von Pyridin

tief blau. Versetzt man diese Lösung mit sehr reichlichem Pyridin, so scheidet sie das Salz als tiefblauen, krystallinischen Niederschlag ab. Derselbe zeigt unter dem Mikroskop kurze, nicht selten kreuzweise verwachsene Prismen mit verschiedenen Dom- und Pyramidenflächen; häufig sind sie auch ziemlich unregelmässig ausgebildet. Trocken gesogen, dann einmal mit Pyridin gewaschen und neben Vitriolöl getrocknet, hält sich das Salz in verschlossenen trockenen Gefässen lange unverändert; an der Luft verliert es sehr schnell Pyridin und nimmt Wasser auf; in gewöhnlicher Luft beträgt der Gewichtsverlust schliesslich (nach mehreren Wochen), wenn die Probe täglich mit einem mitgewogenen Platindraht umgerührt wird, 46,9 % (Rechnung für 4 Pyr — 5 H₂O = 47,53). Bei 100° verliert es in einigen Stunden leicht 3 Mol. Pyridin (gef. 50,3; Rechnung 49,84 %) und wird schön hellgrün, fast wie Schweinfurter Grün, dann langsam mehr. Jetzt auf 150°—160° erhitzt, verliert es sehr langsam alles Pyridin (gef. 65,94; Rechnung 66,36 %) und lässt weisses wasserfreies Kupfersulfat zurück. Die blaue Lösung des Kupfervitriols in pyridinhaltigem Wasser liefert mit Natriumdithionat das unten beschriebene Dithionat; mit Kaliumplatinchlorür einen reichlichen grauen krystallinischen Niederschlag der mit Millon und Commaile's violettem Salze, (Cu, 4 NH₃)Cl₂, PtCl₂, analogen Pyridinverbindung.

0,4547 Grm. (neben Vitriolöl getr.) lieferten nach Lösung in salzsaurem Wasser 0,0755 Grm. Cu₂S. Aus dem Filtrat wurden 0,2204 Grm. BaSO₄ erhalten.

0,7995 Grm. (desgl., zweite Darstell.) lieferten 0,134 Grm. Cu₂S und 0,3978 Grm. BaSO₄.

	Rechnung:		Gefunden:	
4 C ₅ H ₅ N	316	66,36	—	65,94
Cu	63,5	13,45	13,26	13,49
SO ₃	80	16,82	16,46	17,09
O	16	3,37	—	—
(Cu, 4 Pyr) . SO ₄	475,5	100,00	—	—

Cupridipyridindithionat, (Cu, 4 Pyr) . S₂O₆.

Versetzt man die Lösung von 5 Grm. Kupfervitriol in 50 Ccm. kaltem Wasser mit etwa 7 Grm. Pyridin und die dabei entstehende dunkelblaue Flüssigkeit mit 5,5 Grm.

504 Jörgensen: Zur Constitution der Platinbasen.

(wenig mehr als 1 Mol.) Natriumdithionat in kalt gesättigter Lösung, so fällt fast sogleich ein reichlicher, prächtig blauer und glänzender, grosskrystallinischer Niederschlag des gesuchten Salzes in Gestalt rhombischer (gewöhnlich rhomboidaler) Tafeln von annähernd $98\frac{1}{2}^{\circ}$ und $81\frac{1}{2}^{\circ}$. Der Niederschlag wird unter Saugen mit pyridinhaltigem Wasser, welches weit schwieriger als reines löst, bis das Filtrat schwefelsäurefrei, dann ein paar Mal mit Weingeist gewaschen, trocken gesogen und neben Vitriolöl getrocknet. Das Salz zersetzt sich langsam an der Luft, lässt sich aber in verschlossenen Gefässen lange unverändert aufbewahren. Bei 100° verliert es ziemlich langsam etwa 58% (4 Pyr = 58,65); constantes Gewicht lässt sich aber kaum erreichen, weil sich das Kupferdithionat bei 100° , obwohl äusserst langsam, zersetzt.

0,5295 Grm. ergaben nach Lösen in salzsaurem Wasser 0,0784 Grm. Cu_2S .

0,5499 Grm. lieferten nach Schmelzen mit Soda und Salpeter und gehöriger Vorbereitung 0,4813 Grm. BaSO_4 .

0,5087 Grm. ergaben 0,0752 Grm. Cu_2S .

	Rechnung:		Gefunden:	
$4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	316	58,57	—	—
Cu	68,5	11,77	11,84	11,79
S_2O_6	160	29,66	30,05	—
(Cu, 4Pyr) . S_2O_6	539,5	100,00	—	—

III. Platinopyridinsalze.

Platosemidipyridinchlorid, $\text{Pt} \cdot \text{Pyr} \cdot \text{Pyr} \cdot \text{Cl}$
 $\cdot \text{Cl}$.

Zur Darstellung löst man 10 Grm. reines Kaliumplatinchlorür in 100 Ccm. kaltem Wasser und versetzt die Lösung mit 3,7 Grm. reinem Pyridin (etwas weniger als 2 Mol.), in 25 Ccm. Wasser gelöst. Sogleich entsteht kein, aber beim Stehen bald ein deutlich krystallinischer, schwefelgelber Niederschlag. Nach 24 Stunden ist die Fällung eine fast vollständige, der Niederschlag wird mit kaltem Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute 9,4 Grm. (Rechnung nach der Pyridinmenge = 9,90). Unter dem Mikroskop erscheint das Salz als Aggregate rhomboidaler Tafeln, sehr

häufig der langen Diagonale parallel, zu Nadeln verwachsen, welche dieser Structur wegen als ein vollständiges Netzwerk erscheinen. Das Salz ist in kaltem Wasser fast nicht, in siedendem etwas leichter löslich und scheidet sich aus letzterer Lösung beim Erkalten in spitz rhomboidalen Tafeln ab. Bei 100° verliert es nur Spuren hygroskopischen Wassers.

0,4082 Grm. (bei 100° getr.) lieferten nach Schmelzen mit Natriumcarbonat, wo das Pyridin als solches entweicht, 0,1872 Grm. Pt und 0,2733 Grm. AgCl.

0,5107 Grm. (desgl.) ergaben 0,234 Grm. Pt und 0,3455 Grm. AgCl.

Rechnung:			Gefunden:	
Pt	195	45,99	45,86	45,82
2Cl	71	16,75	16,56	16,74

Da diese Verbindung ganz analog mit Peyrone's Chlorid gebildet ist, so ist es vor der Hand sehr wahrscheinlich, dass ihre Constitution die entsprechende ist. Noch sicherer wird dies aber dadurch, dass es, wie ich jetzt zeigen will, eine isomere Verbindung giebt, welche analog mit dem, mit Peyrone's Chlorid isomeren, zweiten Chlorid von Reiset gebildet wird.

Platosopyridinchlorid, $\text{Pt} \cdot \text{Pyr} \cdot \text{Cl}$ $\cdot \text{Pyr} \cdot \text{Cl}$

Reiset stellte sein zweites Chlorid dar beim Erhitzen von Platodiamminchlorid, $\text{Pt} \cdot \text{a} \cdot \text{a} \cdot \text{Cl}$
 $\cdot \text{a} \cdot \text{a} \cdot \text{Cl}$, auf 250°, und Peyrone erhielt dieselbe Verbindung beim wiederholten Eindampfen des Platodiamminchlorids mit conc. Salzsäure. Auf beiden Wegen lässt sich auch das Platosopyridinchlorid darstellen. Hierzu ist es jedoch nicht nöthig, die Verbindung $\text{Pt} \cdot \text{p} \cdot \text{p} \cdot \text{Cl}$
 $\cdot \text{p} \cdot \text{p} \cdot \text{Cl}$ in reinem Zustande darzustellen. Es reicht hin, das Platosemidipyridinchlorid mit Pyridin und Wasser in einer mit einem Uhrglase bedeckten Flasche im Wasserbade unter häufigem Schütteln zu erwärmen, bis Alles gelöst ist. Die farblose Flüssigkeit enthält jetzt Platodipyridinchlorid, $\text{Pt} \cdot \text{p} \cdot \text{p} \cdot \text{Cl}$
 $\cdot \text{p} \cdot \text{p} \cdot \text{Cl}$, und liefert beim Abdampfen zur Trockne im Wasserbade und nachherigem Trocknen in 24 Stunden bei 100° einen blassgelben Rückstand, welcher eben das gesuchte

Salz ist. Ebenfalls scheidet sich letzteres in reichlicher Menge ab bei mehrstündigem Erhitzen der genannten Lösung von Platodipyridinchlorid mit sehr überschüssiger conc. Salzsäure im Wasserbad. So gebildet, ist die Verbindung krystallinischer und etwas reiner gelb, als nach der ersteren Darstellungsweise. Nach beiden erhält man bei sorgfältiger Arbeit genau dieselbe Menge des Salzes, als die Menge Platosemidipyridinchlorid, von welchem man ausging. Das Salz ist in Wasser noch schwieriger löslich, als das vorhergehende und krystallisirt aus der heiss gesättigten Lösung in Sternen von spitzgezahnten Nadeln. Bei 100° erleidet es keine Veränderung.

0,2973 Grm. (nach [1]) liefert. nach vorsicht. Glühen 0,1361 Grm. Pt.

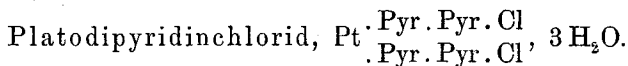
0,3973 Grm. (nach [2]) ergaben nach Schmelzen mit Natriumcarbonat 0,1823 Grm. Pt und 0,267 Grm. AgCl.

Rechnung:			Gefunden:	
Pt	195	45,99	45,78	45,88
2 Cl	71	16,72	—	16,63

Dass Platosemidipyridinchlorid und Platosopyridinchlorid isomer und nicht identisch sind, zeigt sich aus ihrem ganzen Verhalten. In kochender wässriger Lösung liefert das erstere mit Wasserstoffplatinchlorid bald einen gelben, krystallinischen Niederschlag, der unter dem Mikroskop ausschliesslich aus spitzen, schmal x förmigen Aggregaten bestehend erscheint, letzteres einen ganz verschiedenen, aus isolirten Krystallkörnern bestehend, welche so klein sind, dass ihre Gestalt selbst bei 500maliger Vergrösserung kaum erkennbar ist. Die siedend gesättigte Lösung von Platosemidipyridinchlorid liefert mit verdünnter Bromwasserstoffsäure sogleich einen deutlich krystallinischen, hellgelben Niederschlag von flachen Nadeln, gewöhnlich aus spitzen rhombischen Tafeln zusammengewachsen, somit wohl mit dem Chlorid (S. 505) isomorph; das Platosopyridinchlorid giebt dagegen einen weisslichen Niederschlag, welcher unter dem Mikroskop dem entsprechenden Chlorid ganz ähnlich ist; nur sind die Sterne kleiner und weniger gut ausgebildet. Mit verdünntem Ammoniak im Wasserbade unter häufigem Schütteln erwärmt, lösen sich beide Chloride, das Platosemidipyridinchlorid jedoch am schnellsten, und beide bilden hierbei Platodiamminsalze,

jedoch verschiedene (siehe unten). Denn die so gebildeten ammoniakalischen, farblosen Lösungen, mit verdünnter Salzsäure übersättigt, liefern mit Kaliumplatinchlorür versetzt, zwei ganz verschiedene Platinchlorürdoppelsalze (siehe unten); mit nicht überschüssigem Jod in Jodkalium zwei ganz verschiedene Jodoplatindiamminsalze. Von dem letzteren ist das aus Platosemidipyridinchlorid erhaltene (und das wahrscheinlich $J_2 \cdot Pt \begin{smallmatrix} p \cdot p \cdot J \\ a \cdot a \cdot J \end{smallmatrix}$ zusammengesetzt ist) metallglänzend bronzegelbgrau, in Masse fast schwarz und zeigt sich unter dem Mikroskop stark dichroitisch¹⁾. Die dickeren Tafeln sind unter geraden Winkeln gebrochen und ganz undurchsichtig; die dünneren, vielfach zerrissenen Gestalten sind, je nach der Stellung des Polarisationsplanes, durchsichtig mit ganz hell olivenbrauner Farbe, oder sehr tief violblau bis undurchsichtig. Das aus Platosopyridinchlorid erhaltene (und welches sicherlich $J_2 \cdot Pt \begin{smallmatrix} a \cdot p \cdot J \\ p \cdot a \cdot J \end{smallmatrix}$ zusammengesetzt ist) bildet dagegen schon mit blossem Auge erkennbare braune Nadeln, welche unter dem Mikroskop lang, dünn, zugespitzt und ohne wahrnehmbaren Dichroismus erscheinen.

Aus diesen und anderen Gründen, die unten auseinander gesetzt werden sollen, folgt mit völliger Sicherheit, dass die zwei beschriebenen Platinchlorürpyridine verschieden sind. Ihre Bildungsweise zeigt, dass sie den entsprechenden Platinchlorür-Ammoniaken analog constituiert sind.



Beide oben beschriebene Verbindungen lösen sich beim Erwärmen im Wasserbade in wässrigem Pyridin, das Platosopyridinchlorid jedoch schwieriger als das Platodipyridinchlorid, zu farblosen Lösungen von Platodipyridinchlorid. Aus letzterem lässt sich das Salz nicht wohl beim Eindampfen in der Wärme erhalten, weil hier Pyridin entweicht und schliesslich nur Platosopyridinchlorid zurückbleibt (S. 505). Beim

¹⁾ Vergl. Jodoplatindiamminjodid, dies. Journ. [2] 15, 425.

508 Jörgensen: Zur Constitution der Platinbasen.

Verdunsten der Lösung neben Vitriolöl krystallisirt aber das Salz, jedoch erst aus der sehr concentrirten Lösung, in schönen, glänzenden, farblosen Krystallen, anscheinend Rhomboëdern, deren Aussehen sehr an Kalkspath erinnert. Schneller wird es erhalten beim Versetzen der Lösung zuerst mit absolutem Weingeist, welcher ohne fällende Wirkung ist, und dann in Antheilen mit reichlichem Aether, wo sich das Salz alsbald als weisses Krystallpulver abscheidet, mit Aether zu waschen und an der Luft zu trocknen. Verwittert neben Vitriolöl, wird es matt und porcellanweiss und verliert, obwohl schliesslich äusserst langsam, alles Wasser. Das entwässerte nimmt beim Stehen neben Wasser in 24 Stunden alles Wasser wieder auf. Bei 100° verliert es schnell alles Wasser, aber zugleich die Hälfte des Pyridins und lässt hierbei gelbes Platosopyridinchlorid zurück. In Wasser löst sich das Salz äusserst leicht.

0,4664 Grm. (gepresst und an der Luft getr.) verloren bei 100° 0,1557 Grm. Pyridin + Wasser = 33,39 Pro. Der Rückstand ergab nach Schmelzen mit Natriumcarbonat u. s. w. 0,1426 Grm. Pt und 0,2093 Grm. AgCl.

0,4316 Grm. (desgl.; 2. Darst.) verloren bei langem Stehen neben Vitriolöl 0,0371 Grm. und nahmen bei 24stündigem Stehen neben Wasser wieder 0,0353 Grm. Wasser auf, dann nichts mehr in weiteren 24 Stunden. Dann auf 100° erwärmt, wog die Probe 0,2864 Grm. und lieferte 0,1316 Grm. Pt und 0,1955 Grm. AgCl.

0,4232 Grm. (mit Aether gefällt; an der Luft getr.) verloren in 2 Stunden bei 100° 0,1417 Grm., dann nichts mehr bei 24 stündigem Verweilen bei 100°.

	Rechnung:		Gefunden:		
2 C ₅ H ₅ N	158	24,84	25,02	24,65	(als Verlust)
Pt	195	30,66	30,49	30,50	
2 Cl	71	11,16	11,10	11,20	
2 C ₅ H ₅ N	158	24,84	33,39	25,05	33,48
3 H ₂ O	54	8,50		8,60	
(Pt, 4 C ₅ H ₅ N)Cl ₂ , 3 H ₂ O	636	100,00	—	—	

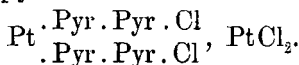
Die wässrige Lösung liefert mit Kaliumplatinchlorür einen chamois gefärbten Niederschlag von der dem Salz von Magnus entsprechenden Pyridinverbindung (s. u.); mit Wasserstoffplatinchlorid erstarrt sie zu einer gelben Gallerte, die sich beim Stehen in orangerothe Krystalle verwandelt, vielleicht vom Platinchlorürdoppelsalze des

Chloroplatindipyridinchlorids¹⁾; mit conc. Bromwasserstoffsäure giebt sie farblose, diamantglänzende, rhombische Tafeln; auch Jodkalium fällt farblose, rhombische Tafeln; Natriumdithionat erzeugt lange, dünne, farblose Nadeln. Kochen mit Salzsäure liefert, unter Abspaltung von Pyridin, Platosopyridinchlorid (S. 505). Wird die mit Salzsäure stark angesäuerte Lösung des Platodipyridinchlorids mit etwas mehr Kaliumpermanganat versetzt, als zur Oxydation des Platosum zu Platin nöthig und jetzt mit überschüssiger Salzsäure gekocht, so scheidet sich ein gelber, undeutlich krystallinischer Niederschlag ab, aus Chloroplatinpyridinchlorid, $\text{Cl}_2 \cdot (\text{Pt}, \text{Pyr}_2) \cdot \text{Cl}_2$, bestehend:

0,3986 Grm. (bei 100°, wo das lufttrockne Salz nur Spuren verliert) ergaben nach Schmelzen mit Natriumcarbonat u. s. w. 0,1564 Grm. Pt und 0,4500 Grm. AgCl.

Rechnung:		Gefunden:
$2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	158 31,92	—
Pt	195 39,39	39,24
4Cl	142 28,69	28,18
$\text{Cl}_2 \cdot (\text{Pt}, \text{Pyr}_2) \cdot \text{Cl}_2$	495 100,00	—

Platodipyridinchlorid-Platinchlorür,



Wird leicht beim Fällen des Platindipyridinchlorids mit Kaliumplatinchlorür als chamoisgefärbter Niederschlag erhalten, der sich unter dem Mikroskop aus sehr kleinen Krystallen bestehend zeigt. Am schönsten wird er aus siedender salzsaurer Lösung erhalten, wo es jedoch nicht nöthig ist, das Platodipyridinchlorid in reinem Zustande darzustellen. Es reicht hin, die alkalische Lösung des Platosemi- oder des Platosopyridinchlorids in wässrigem Pyridin noch heiss stark mit Salzsäure zu übersättigen und die Flüssigkeit sofort in heisses, wässriges Kaliumplatinchlorür einzufiltriren. So dargestellt, ist das Salz chamoisroth und zeigt unter dem Mikroskop rhomboidale Tafeln, gewöhnlich mit hervortretenden Diagonalen. Häufig sind vier oder meh-

¹⁾ Vergl. Cleve, Acta Societat. Upsal. 6, V, 27 u. 46.

510 Jörgensen: Zur Constitution der Platinbasen.

rere den Kanten parallel zusammengewachsen. In Wasser fast völlig unlöslich. Verändert sich nicht bei 100°.

9,3978 Grm. (bei 100°) lieferten 0,1827 Grm. Pt u. 0,2704 Grm. AgCl.

	Rechnung:	Gefunden:
2Pt 390	45,99	45,93
4Cl 142	16,75	16,82

Platopyridinamminchlorid α , Pt \cdot $\text{Pyr} \cdot \text{Pyr} \cdot \text{Cl}$
 $\text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{Cl}$.

Diese Verbindung habe ich nicht in reinem Zustande dargestellt, sondern sie nur so weit untersucht, als es mir für gegenwärtige Arbeit nöthig schien. In Lösung wird sie gleich leicht erhalten beim Lösen von Platosemidipyridinchlorid in heissem verdünnten Ammoniak und von Platosemidiamminchlorid in heissem wässerigen Pyridin. Im Gegensatz zu dem unten beschriebenen isomeren Salz $\text{Pt} \cdot \text{Pyr} \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{Cl}$ wird sie aus ihrer neutralen oder schwach sauren wässerigen Lösung nicht durch absoluten Weingeist gefällt. Wohl aber lässt sie sich aus der mit Weingeist versetzten Lösung durch Zusatz von reichlichem Aether krystallinisch abscheiden. Versetzt man die frisch gebildete, noch heisse alkalische Lösung mit conc. Salzsäure in erheblichem Ueberschuss und erwärmt das Ganze im Wasserbad, so gut als möglich gegen Luftzutritt geschützt, so scheiden sich bald gelbe, ziemlich grosse Nadeln ab, deren Menge bei fortgesetztem Erhitzen zunimmt, und welche so fast vollständig frei von unten erwähntem braunen Salze erhalten werden können. Das gelbe, nadelige Salz ist nach Waschen mit Wasser und Weingeist wasserfrei und stellt Platosopyridinamminchlorid, $\text{Pt} \cdot \text{Pyr} \cdot \text{Cl}$
 $\text{NH}_3 \cdot \text{Cl}$, dar, so dass bei der Einwirkung der Salzsäure auf $\text{Pt} \cdot \text{P} \cdot \text{P} \cdot \text{Cl}$
 $\text{a} \cdot \text{a} \cdot \text{Cl}$ sowohl Pyridin als Ammoniak in Lösung gegangen sind. Das Salz lässt sich aus heissem salzsauren Wasser umkrystallisiren.

0,3676 Grm. (bei 100°) lieferten nach Schmelzen mit Natriumcarbonat 0,1978 Grm. Pt und 0,2920 Grm. AgCl.

Rechnung:				Gefunden:	
C_5H_5N	79	21,83		—	
NH_3	17	4,69		—	
Pt	195	53,87		53,81	
2 Cl	71	19,61		19,68	
Pt · Pyr · Cl	362	100,00		—	
· NH_3 · Cl					

Wird aber die Mutterlauge von dieser Verbindung oder einfach die mit starker Salzsäure versetzte Lösung von $Pt \cdot p \cdot p \cdot Cl$ unter reichlichem Zutritt der Luft, z. B. in einer flachen Schale, erwärmt, so findet eine Oxydation auf Kosten des Luftsauerstoffs statt, so dass 2 Mol. der eben beschriebenen Verbindung unter Zutritt von 2 Atomen Chlor sich zu einem Platinesquichloridderivat vereinigen. Das so gebildete Diplatinpyridinamminchlorid tritt in dunkelbraunen, stark dichroitischen Prismen auf (braungelb bis blassgelb; + undurchsichtig bis blutroth, je nach der Dicke). Man muss jedoch mehrmals in offener Schale mit Salzsäure verdampfen, damit die Umbildung vollständig werden soll; sonst hält das Salz leicht von den gelben Nadeln beigemischt. Das braune Salz ist fast ganz unlöslich in Wasser und in heisser verdünnter Salzsäure. In lufttrockenem Zustande verliert es nichts bei 100°. Die Analyse ergab Folgendes:

0,3373 Grm. (aus Platosemidipyridinchlorid dargestellt) lieferten 0,1672 Grm. Pt und 0,3556 Grm. AgCl.

0,2724 Grm. (aus Platosemidiamminchlorid dargestellt) ergaben 0,1338 Grm. Pt und 0,2910 Grm. AgCl.

Rechnung:				Gefunden:	
$2C_5H_5N$	158	19,88		—	
$2NH_3$	34	4,27		—	
2 Pt	390	49,06		49,24	49,12
6 Cl	213	26,79		26,17	26,34
$Cl_2 \cdot (Pt_2, 2Pyr, 2NH_3) \cdot Cl_4$	795	100,00		—	

Wird endlich die alkalische Lösung von $Pt \cdot p \cdot p \cdot Cl$ mit Salzsäure stark übersättigt, dann mit Kaliumpermanganat versetzt (vgl. S. 509) und jetzt längere Zeit im Wasserbade erhitzt, so scheidet sich beim Erkalten ein reichlicher, schön citrongelber Niederschlag von schon vor dem blossen Auge

512 Jörgensen: Zur Constitution der Platinbasen.

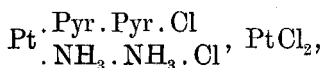
deutlichen Nadeln ab, die sich unter dem Mikroskop lang, dünn und zugespitzt zeigen, nicht selten gekrümmt und zuweilen besenförmig vereinigt. Dieses Salz hat die Zusammensetzung $\text{Cl}_2 \cdot \text{Pt} \cdot \text{P} \cdot \text{Cl}$ und ist seiner Darstellungsweise zufolge Chloroplatinpyridinamminchlorid d. h. Platinamminchlorid, in welchem die Hälfte des Ammoniaks durch Pyridin ersetzt ist. Das Salz verliert nur Spuren hygroskopischen Wassers bei 100°.

0,3225 Grm. (bei 100°) lieferten nach Schmelzen mit Natriumcarbonat u. s. w. 0,1449 Grm. Pt und 0,4241 Grm. AgCl.

	Rechnung:		Gefunden:
Pt	185	45,03	44,93
4 Cl	142	32,79	32,52

Ich bemerke ausdrücklich, dass sich alle diese Umsetzungen vollständig gleich vollziehen, das Salz mag nun aus Platosemidipyridinchlorid und Ammoniak oder aus Platosemidiamminchlorid und Pyridin dargestellt sein. Gleichfalls liefert das auf beide Weisen dargestellte Salz genau dasselbe:

Platopyridinamminchlorid α mit Platinchlorür,



indem man das S. 509 angegebene Verfahren einhält. Das Salz hat ein sehr charakteristisches Aussehen; es bildet nämlich flache, centimeterlange, prächtig glänzende, carmoisinrothe Nadeln von schwachem, aber deutlichem Dichroismus (|| blasschamois, fast farblos; + blass blauviolett). Unlöslich in kaltem Wasser und in Weingeist. Verliert in lufttrockenem Zustande nichts bei 100°.

0,4133 Grm. (bei 100° getr.; aus Platosemidipyridinchlorid dargestellt) lieferten 0,2220 Grm. Pt und 0,3264 Grm. AgCl.

0,3497 Grm. (desgl.; aus Platosemidiamminchlorid dargestellt) ergaben 0,1887 Grm. Pt und 0,2790 Grm. AgCl.

	Rechnung:		Gefunden:	
2 Pt	390	53,87	53,71	53,68
4 Cl	142	19,61	19,54	19,71

Platopyridinamminchlorid β , Pt \cdot Pyr.NH₃.Cl
 \cdot NH₃.Pyr.Cl, H₂O.

1. Platosopyridinchlorid löst sich bei fleissigem Schütteln in verdünntem Ammoniak im Wasserbade. Das Filtrat wird in starkem Zuge hingestellt, bis alles freies Ammoniak verdunstet ist; dann wird die Flüssigkeit mit ein paar Tropfen verdünnter Salzsäure versetzt und mit 3—4 Vol. Weingeist von 95° Tr. gefällt, wo das Salz sich als weisser krystallinischer Niederschlag abscheidet, mit Weingeist zu waschen und an der Luft zu trocknen. — 2. Man löst Platosamminchlorid in verdünntem Pyridin auf dem Wasserbade und fällt das Filtrat wie oben mit Weingeist u. s. w.

Die auf beide Weisen dargestellten Salze sind in allen Beziehungen identisch. Beide bilden schneeweisse Krystallpulver, welche aus mikroskopischen Prismen bestehen, häufig, besonders aus concentrirteren Lösungen abgeschieden, zu Rosetten, Sternen oder garben- und besenförmigen Aggregaten zusammengewachsen. Beide verlieren in lufttrockenem Zustande 3,6% bis 3,8% an Gewicht bei 100°; neben Vitriölöl dagegen sehr langsam sehr nahe 2% (Rechnung für 1 H₂O = 3,78; für $\frac{1}{2}$ H₂O = 1,89). Beide lösen sich sehr leicht in kaltem Wasser, nicht in starkem Weingeist.

0,4193 Grm. (nach [1] dargest.; bei 100° getr.) ergaben 0,1779 Grm. Pt und 0,2599 Grm. Chlorsilber.

0,3769 Grm. (nach [2] dargestellt; bei 100° getr.) lieferten 0,1600 Grm. Pt und 0,2372 Grm. AgCl.

Bei 100°:	Rechnung:	Gefunden:
Pt 195	42,58	42,45 42,45
2Cl 71	15,50	15,42 15,57

Die wässrige Lösung des sowohl nach (1) wie nach (2) dargestellten Salzes liefert mit Kaliumplatinchlorür einen chamois gefärbten Niederschlag von langen Nadeln (s. u.); mit Wasserstoffplatinchlorid reichlichen, ziemlich blassgelben, blätterigen Niederschlag von flachen farrenkrautähnlichen Aggregaten; mit conc. Bromwasserstoffsäure einen weissen Niederschlag von besen- und garbenförmigen Aggregaten, denen sehr ähnlich, in welchen das Chlorid durch

514 Jörgensen: Zur Constitution der Platinbasen.

Weingeist gefällt wird; mit Jodkalium farblose, gezahnte Nadeln, die beim Kochen mit der überstehenden Flüssigkeit in gelbes Pulver unter Entwicklung von Pyridingeruch verändert werden; wahrscheinlich (vgl. unten) wird zugleich Ammoniak abgegeben, dessen Geruch aber durch das Pyridin verdeckt ist. Jod in Jodkalium in nicht zu grosser Menge erzeugt eine braune Fällung, die sich bald zu einer voluminösen Masse feiner brauner Nadeln ansammelt. Unter dem Mikroskop zeigten dieselben keinen wahrnehmbaren Dichroismus.

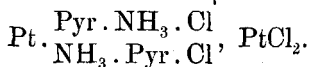
Wurde das nach (1) dargestellte Salz oder bloß die farblose Lösung des Platosopyridinchlorids in wässrigem Ammoniak mit sehr überschüssiger Salzsäure einige Stunden in dem Wasserbade erhitzt, so erschien ein gelber Niederschlag, der jedoch nicht, wie erwartet wurde, aus Platosopyridinchlorid bestand, sondern 49,53% Platin und 18,20% Chlor enthielt, demnach sehr annähernd $\text{Pt Pyr } \frac{3}{2} (\text{NH}_3) \frac{1}{2} \text{Cl}_2$ zusammengesetzt war (Rechnung 49,62; 18,07). Das nach (2) dargestellte Salz oder bloß die farblose Lösung des Platosamminchlorids in wässrigem Pyridin gab auf die nämliche Weise einen ganz ähnlichen gelben Niederschlag, welcher 50,06% Platin und 18,32% Chlor enthielt, demnach sehr nahe gleich zusammengesetzt war. Dass beide Gemenge von Platosopyridinchlorid und Platosamminchlorid waren, wurde dadurch gezeigt, dass beide, in heissem verdünnten Ammoniak gelöst, nach freiwilligem Verdampfen des überschüssigen Ammoniaks und schwacher Uebersättigung mit Salzsäure, mit Kaliumplatinchlorür einen gemischten Niederschlag von Magnus' grünem Salz und dem chamoisfarbenen $\text{Pt} \cdot \frac{\text{p. a. Cl}}{\text{a. p. Cl}}, \text{PtCl}_2$

S. 515) geben, aus welchem letzteres durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure ausgezogen und aus dem Filtrate beim Erkaltenlassen krystallisirt erhalten werden konnte, während ersteres ungelöst zurückblieb.

Gleichfalls lieferten sowohl das nach (1) wie das nach (2) dargestellte $\text{Pt} \cdot \frac{\text{p. a. Cl}}{\text{a. p. Cl}}$ mit Kaliumpermanganat und Salzsäure (vgl. S. 509) chlorirt und mit sehr überschüssiger

Salzsäure gekocht, ein gelbes, sehr schwerlösliches Salz, dessen Gestalt selbst bei starker Vergrösserung nicht deutlich erkennbar war, welches aber der Analyse nach $\text{Cl}_2 \cdot (\text{Pt}, \text{Pyr}_2) \text{Cl}_2$ war (gefunden nach (1) 39,6 % Pt, 28,84 Cl; nach (2) 39,41 Pt, 28,60 Cl; Rechnung 39,39 und 28,69). Aber gleichzeitig, und besonders nach Stehen und Erhaltenlassen, bildeten sich verhältnissmässig grosse, gelbe oktaëdrische Krystalle, durch Schlemmen mit salzsaurem Wasser leicht von jenem pulverigem Salz zu trennen, und welche sich sowohl in Folge der Analyse (gefunden 52,58 % Pt, 38,05 % Cl; Rechnung 52,56 und 38,28) als auch ihrem ganzen übrigen Verhalten nach als Platinamminchlorid, $\text{Cl}_2 \cdot \text{Pt} \cdot \text{a} \cdot \text{Cl}$ charakterisirten.

Platopyridinamminchlorid β mit Platinchlorür,



Auch dieses sehr charakteristische Salz wird genau in derselben Gestalt aus dem nach (1) oder dem nach (2) dargestellten $\text{Pt} \cdot \text{p} \cdot \text{a} \cdot \text{Cl}$ erhalten. Aus kalten, neutralen oder schwach sauren Lösungen durch Kaliumplatinchlorür gefällt, erscheint es als blass chamoisfarbener, sehr voluminöser Niederschlag von langen, dünnen, verfilzten Nadeln. Aus heisser, stark saurer Lösung gefällt oder durch Umkrystallisiren der verfilzten Nadeln aus heisser, verdünnter Salzsäure erhält man es als schön gelbrothen, ziemlich grosskrystallinischen Niederschlag aus unter dem Mikroskop scharf, aber unregelmässig ausgebildeten, schief abgeschnittenen Prismen u. ä., oftmals mit gekrümmten Flächen bestehend. Die zwei Gestalten sind so verschieden, dass ich, da ich zum ersten mal zufälliger Weise die eine aus dem nach (1), die andere aus dem nach (2) dargestellten $\text{Pt} \cdot \text{p} \cdot \text{a} \cdot \text{Cl}$ erhielt, kaum im Zweifel war, dass ich zwei verschiedene Salze vor mir hatte, deren Isomerie alsdann nach dem oben Gesagten direct beweisen würde, das Platinamminchlorid $\text{Pt} \cdot \text{a} \cdot \text{Cl}$ wäre. Wie-

516 Jörgensen: Zur Constitution der Platinbasen.

derholte Darstellungen haben es indessen festgestellt, dass hier nicht von zwei verschiedenen Salzen die Rede sein kann. In kaltem Wasser und in Weingeist ist das Salz unlöslich. Bei 100° erleidet es keine Veränderung.

0,4139 Grm. (bei 100° getr.; aus nach [1] dargestelltem Pt $\begin{smallmatrix} \text{p. a. Cl} \\ \text{a. p. Cl} \end{smallmatrix}$ erhalten) ergaben 0,2231 Grm. Pt und 0,3273 Grm. AgCl.

0,3402 Grm. (desgl.; aus nach [2] dargest. Pt $\begin{smallmatrix} \text{p. a. Cl} \\ \text{a. p. Cl} \end{smallmatrix}$ erhalten) lieferten 0,1884 Grm. Pt und 0,2813 Grm. AgCl.

Rechnung:			Gefunden:	
2Pt	390	53,87	53,90	53,79
4Cl	142	19,61	19,56	19,86

Nach dem Vorstehenden kann es keinem Zweifel unterliegen, dass Platosemidiamminchlorid mit Pyridin und Platosemidipyridinchlorid mit Ammoniak eine und dieselbe Verbindung liefern, und dass gleichfalls Platosamminchlorid mit Pyridin und das entsprechende Pyridinsalz mit Ammoniak ein und dasselbe Platodiamminsalz liefern, jedoch von erstgenanntem ganz verschieden. Da indessen Pyridin und Ammoniak einen so verschiedenen Charakter haben, dass der Unterschied möglicher Weise in Uebereinstimmung mit dem, was ich oben (in der Einleitung) angeführt habe, veranlassen konnte, dass hier nicht isomere, sondern identische Verbindungen gebildet wurden, habe ich die Versuche mit Aethylamin wiederholt, welches dem Ammoniak so nahe steht, dass jener Unterschied hier kaum von Belang werden kann. In der That liegen schon Erfahrungen vor, welche in die ange deutete Richtung zu zeigen scheinen. Cleve¹⁾ hat aus Platosemidiamminchlorid und Aethylamin ein Platodiamminchlorid dargestellt, welches er nur in Gestalt einer honigähnlichen, gelblichen, krystallinischen Masse erhalten konnte. Andererseits hat Gordon²⁾ angegeben, dass das Platodiamminsalz, welches aus Ammoniak und der direct aus Aethylamin und Platinchlorür gebildeten Verbindung (die daher wohl als analog mit Platosemidiamminchlorid zu betrachten wäre)

¹⁾ Oefvers. of K. Vet. Akad. Förhandl. 1870, 889; K. Vet. Akad. Handl. 10, Nr. 9, 79, 1871.

²⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 3, 174; 1870.

entsteht, in schönen farblosen Prismen auftritt. Hier war demnach eine Andeutung gegeben, dass Platosemidiamminchlorid mit Aethylamin und die entsprechende Aethylaminverbindung mit Ammoniak zwei verschiedene Platodiamminsalze lieferten. Aber nach dem oben (S. 493 ff.) Entwickelten müsste hieraus gefolgert werden, dass die Formeln, welche Cleve und Blomstrand dem Platodiammin- und dem Platosamminchlorid, sowie allen daraus abgeleiteten Verbindungen beigelegt haben, umzutauschen wären, eine Schlussfolgerung von der Tragweite, dass ich hierin eine besondere Veranlassung hatte, eben Aethylamin in den Kreis meiner Untersuchungen zu ziehen. Meine Versuche sollen jetzt angeführt werden, das Resultat derselben kann ich aber kurz anticipiren: das Aethylamin verhält sich in der genannten Beziehung genau wie Pyridin.

IV. Platinoäthylaminsalze.

Ueber das Verhalten des Aethylamins gegen Platinchlorür liegen nur spärliche Beobachtungen vor. Wurtz¹⁾ stellte nur die dem Platodiamminchlorid und -sulfat entsprechenden Aethylverbindungen in reinem Zustande dar, aber weder das Platosemidiamminchlorid, noch das Platosamminchlorid so wenig wie das Magnus'sche Salz der Aethylaminreihe sind bekannt. Allerdings beschreiben sowohl Wurtz wie Gordon (a. o. a. O.) den nach dem Ersteren chamoisfarbenen, in Wasser unlöslichen, nach dem Letzteren rehbraunen, amorphen Niederschlag, der sich durch Einwirkung von Aethylamin auf Platinchlorür bildet, als die dem grünen Salz von Magnus entsprechende Aethylaminverbindung. Aber sie schliessen dies nur aus der Analyse, was hier nicht hinreicht, weil das Salz von Magnus sowohl mit Platosemidiamminchlorid, als mit Platosamminchlorid und noch mehreren Salzen isomer ist. In der That wird es aus dem Folgenden hervorgehen, dass sie sicherlich beide Gemische analysirt haben, nämlich von dem Platosemidäthylaminchlorid = $\text{Pt} \cdot \overset{\text{e. e.}}{\underset{\text{Cl}}{\text{Cl}}}$, welches blassgelb ist, und von dem

¹⁾ Ann. Chim. Phys. [3] 30, 485 f. 1850.

Magnus'schen Salze des Aethylamins = $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{e. e. Cl} \\ \text{e. e. Cl} \end{smallmatrix}$, PtCl_2 ,
welches in rosenrothen Nadeln krystallisirt.

Zur Darstellung von Platinoäthylaminsalzen löst man zweckmässig 10 Grm. reines Kaliumplatinchlorür in 100 Ccm. kaltem Wasser und versetzt mit 30 Ccm. wässrigem Aethylamin von 33%. Es dauert dann nicht lange, bis die klare Flüssigkeit anfängt, einen blassgelben Niederschlag abzuscheiden, welcher sich unter dem Mikroskop als aus schwer zu beschreibenden Aggregaten von eigenthümlichen Warzen bestehend erscheint. Beim ruhigen Stehen nimmt die Menge des Niederschlags allmählich zu, wird aber zugleich mehr graugelb und fängt schliesslich an röthlich zu werden. Jetzt zeigt es unter dem Mikroskop ausser den Warzen zahlreiche dünne Nadeln. In diesem Zeitpunkt wird es abfiltrirt und ein paar Mal mit kaltem Wasser gewaschen. Das Filtrat setzt fast nur die rothen, dünnen Nadeln in recht erheblicher Menge ab. Die Warzen stellen das Platosemidiamminchlorid, die Nadeln das Magnus'sche Salz des Aethylamins dar. Der Niederschlag auf dem Filter, welcher demnach aus einem Gemenge von beiden, jedoch hauptsächlich aus $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{e. e. Cl} \\ \text{e. e. Cl} \end{smallmatrix}$

besteht, wird mit kochender, ganz verdünnter Salzsäure (100 Ccm. halbverdünnter Salzsäure und 500 Ccm. Wasser) behandelt. Hierdurch löst sich das rothe Salz und scheidet sich beim Erkalten und Stehenlassen wieder ab, während das blassgelbe auf dem Filter zurückbleibt. Schliesslich bei fortgesetztem Behandeln mit der heissen verdünnten Salzsäure kann wohl auch etwas von dem gelben Salz gelöst werden; dasselbe scheidet sich aber fast sogleich aus dem Filtrat krystallisirt ab und kann, wenn die Flüssigkeit noch lauwarm filtrirt wird, so von dem noch aufgelösten rothen Salz getrennt werden. Das blassgelbe wird schliesslich mit Weingeist säurefrei gewaschen und an der Luft getrocknet. Das aus den verschiedenen Filtraten nach 24 Stunden abgesetzte rothe Salz, welches immer noch mit etwas blassgelbem gemengt ist, wird mit kaltem Wasser und dann mit Weingeist gewaschen. Die ursprüngliche alkalische Lösung, von dem

zuletzt abgeschiedenen rothen Salz (s. o.) abfiltrirt, enthält noch einen Theil des Platins als Platodiäthylaminchlorid, $\text{Pt} \cdot \text{e} \cdot \text{e} \cdot \text{Cl}$ und liefert daher, nach schwachem Uebersättigen mit Salzsäure auf Zusatz von etwas Kaliumplatinchlorür einen Niederschlag von dem rothen Salz in reinem Zustande. Von der so erhaltenen Menge desselben rührt jedoch nur die Hälfte vom ursprünglich angewandten Platin her. Aus der jetzt bleibenden Mutterlauge lässt sich nach Eindampfen das im Ueberschuss angewandte Aethylamin durch Destillation mit Natron und aus dem Rückstande das noch vorhandene Platin gewinnen. So wurden im Mittel von mehreren Versuchen aus 10 Grm. Kaliumplatinchlorür (mit 4,7 Grm. Pt)

3,85	Grm. reines	$\text{Pt} \cdot \text{a} \cdot \text{e} \cdot \text{Cl}$,
0,20	„	„	in Krystallen,
2,85	„	$\text{Pt} \cdot \text{e} \cdot \text{e} \cdot \text{Cl}$, PtCl_2 mit eingemischtem $\text{Pt} \cdot \text{e} \cdot \text{e} \cdot \text{Cl}$,
		$\text{Pt} \cdot \text{e} \cdot \text{e} \cdot \text{Cl}$	
0,60	„	$(\frac{1}{2} \cdot 1,2)$ reines $\text{Pt} \cdot \text{e} \cdot \text{e} \cdot \text{Cl}$, PtCl_2 ,
		$\text{Pt} \cdot \text{e} \cdot \text{e} \cdot \text{Cl}$	
<hr/>			
7,50	(mit 4,1 Grm. Pt, oder 87 % der berechneten Menge)		

erhalten.

Platosemidiäthylaminchlorid, $\text{Pt} \cdot \text{e} \cdot \text{e} \cdot \text{Cl}$,

erhält man, wie oben angeführt, als ein blassgelbes Pulver, aus eigenthümlichen, warzigen Aggregaten bestehend. Die Farbe ist viel blasser, als die des Platosemidiamminchlorids, ja sogar nicht wenig blasser als die des Platosamminchlorids. Aus heisser, ganz verdünnter Salzsäure umkrystallisirt (s. o.), erscheint es als ein etwas dunkleres Krystallpulver, aus mikroskopischen Nadeln bestehend, gewöhnlich unter einem Winkel von etwa 65° abgeschnitten.

Bei 100° verliert das lufttrockene Salz nur Spuren hygroskopischen Wassers. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, in heissem löst es sich, obwohl ziemlich schwierig, und krystallisirt beim Erkalten fast vollständig wieder aus. Weingeist löst noch schwieriger als Wasser, salzsaures Wasser schwieriger als reines. In wässrigem Aethylamin löst es sich

520 Jörgensen: Zur Constitution der Platinbasen.

beim Erwärmen ohne Abscheidung von schwarzem explosiven Pulver (vgl. unten) zu Platodiäthylaminchlorid, $\text{Pt} \cdot \text{e} \cdot \text{e} \cdot \text{Cl}$
 $\cdot \text{e} \cdot \text{e} \cdot \text{Cl}$

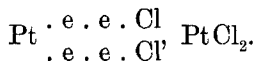
Die kochende wässrige Lösung, mit Bromwasserstoffsäure versetzt, liefert beim Stehen ziemlich grosse, dunkelgelbe Aggregate von schlecht ausgebildeten, schiefwinkligen, stark gestreiften und gewellten Tafeln des entsprechenden Bromids. Aus heissem Weingeist umkrystallisirt, zeigt letzteres unter dem Mikroskop eigenthümliche Zwillinge und ist offenbar von dem unten beschriebenen isomeren Platosäthylaminbromid ganz verschieden. Die Analyse des Platosemidiäthylaminchlorids ergab Folgendes:

0,3040 Grm. (bei 100° getr.) lieferten 0,1663 Grm. Pt u. 0,2455 Grm. AgCl.

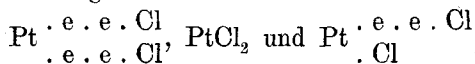
0,4178 Grm. (desgl.; 2. Darst.) ergaben 0,2288 Grm. Pt u. 0,3375 Grm. AgCl.

	Rechnung:		Gefunden:	
Pt	195	54,78	54,74	54,78
2 Cl	71	19,95	19,98	20,00

Platodiäthylaminchlorid mit Platinchlorür,



Da Wurtz schon das Platodiäthylaminchlorid beschrieben hat, habe ich es nicht analysirt, obwohl ich es mehrmals dargestellt habe, um daraus die dem Salz von Magnus entsprechende Aethylaminverbindung, sowie das Platosäthylaminbromid zu erhalten. In reinem Zustande wird es sogleich und leicht beim Erwärmen des Platosemidiäthylaminchlorid mit wässrigem Aethylamin und Verdunsten der Lösung in schönen, farblosen Prismen erhalten. Zweckmässig wird zu seiner Darstellung das obenerwähnte Gemisch von



benutzt. Beim Erwärmen dieses Gemenges, sowie auch des reinen Salzes $\text{Pt} \cdot \text{e} \cdot \text{e} \cdot \text{Cl}$, PtCl_2 mit wässrigem Aethylamin erhält man wohl das Salz, aber man muss dazu lange erhitzen, und schliesslich scheidet sich immer ein

schwarzes Pulver ab, welches auch Wurtz erwähnt; dasselbe enthält 94% Platin und detonirt schon unter 100°; vielleicht stellt es Stickstoffplatin dar. Nur bei Anwendung des äthylirten Magnus'schen Salzes, nicht aber bei Anwendung von $\text{Pt} \cdot \text{e} \cdot \text{e} \cdot \text{Cl}$ oder $\text{Pt} \cdot \text{e} \cdot \text{e} \cdot \text{Br}$ wird dies schwarze Pulver ge-

bildet. Aus dem Filtrate von dem schwarzen Pulver erhält man wieder beim Eindampfen und Umkrystallisiren das Platodiäthylaminchlorid in reinem Zustande. Versetzt man die verdünnte, mit Salzsäure angesäuerte Lösung desselben mit Kaliumplatinchlorür, so scheidet sich sehr bald die dem Salz von Magnus entsprechende Aethylaminverbindung als eine voluminöse Masse feiner, rosenrother Nadeln aus, in kaltem Wasser und in Weingeist unlöslich. Aus heisser, verdünnter Salzsäure lässt es sich umkrystallisiren und erscheint dann in etwas dunkleren, langen, rothen Nadeln, welche einen schwachen Dichroismus zeigen: || grünlichgelb, fast farblos, + rosenroth. Verändert sich nicht bei 100°.

0,3610 Grm. (bei 100° getr.) lieferten 0,1974 Grm. Pt u. 0,2911 Grm. AgCl.

	Rechnung:		Gefunden:
2Pt	390	54,78	54,68
4Cl	142	19,95	19,94

Platosoäthylaminbromid, $\text{Pt} \cdot \text{e} \cdot \text{Br}$ $\cdot \text{e} \cdot \text{Br}$.

Wird Platodiäthylaminchlorid (s. o.) wiederholt mit Bromwasserstoffsäure im Wasserbade eingedampft, so scheidet sich eine reichliche, gelbe Krystallmasse aus¹⁾, in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem, obwohl nicht leicht, löslich und beim Erkalten annähernd vollständig auskrystallisirend. Grobes, citrongelbes Krystallpulver, ausschliesslich aus rectangulären Tafeln, deren Ecken ab und zu abgeschnitten sind, bestehend. Schwer in siedendem Weingeist löslich und daraus beim Erkalten und Stehen in derselben Gestalt auskrystallisirend. Löst sich leicht beim Erwärmen mit wässrigem Aethylamin zu Platodiäthylaminbromid und

¹⁾ Die Mutterlauge, wiederholt mit Bromwasserstoffsäure verdampft, bildet eine rothe, krystallinische Verbindung, vielleicht von einem höheren Bromid (vergl. S. 526).

522 Jörgensen: Zur Constitution der Platinbasen.

verhält sich analog gegen Ammoniak, Methylamin und Propylamin (s. u.). Das lufttrockene Salz verliert nur Spuren bei 100°.

0,3451 Grm. ergaben 0,1509 Grm. Pt und 0,2831 Grm. AgBr.

	Rechnung:	Gefunden:
Pt 195	43,82	43,73
2 Br 160	35,96	36,00

Platosäthylaminamminchlorid α , $\text{Pt} \cdot \begin{smallmatrix} \text{e. e. Cl} \\ \text{a. a. Cl} \end{smallmatrix} \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$.

Das Salz wird gleich gut durch Auflösen von Platosemidiamminchlorid in wässrigem Aethylamin und von Platosemidiäthylaminchlorid in verdünntem Ammoniak erhalten. In beiden Fällen erwärmt man in mit einem Uhrglas bedeckter Flasche auf dem Wasserbade unter häufigem Umschütteln; in beiden schied sich das Salz beim Verdunsten des Filtrats zur Trockne in starkem Zuge als eine schwach gelbliche, wulstige Masse von Krystallwarzen¹⁾ an den Seiten des Gefässes ab, während der Boden desselben mit fett- bis perlgänzenden Schuppen bedeckt war. Beide Salze lösten sich äusserst leicht in Wasser. Die concentrirten wässerigen Lösungen, mit einem Tropfen verdünnter Salzsäure versetzt, um eine Spur von noch vorhandenem kohlensauren Aethylamin, bezw. Ammoniak zu sättigen, wurden in beiden Fällen nicht durch mehrere Vol. absoluten Weingeistes gefällt²⁾; wird aber

¹⁾ Auf diese Gestalt passt Cleve's Beschreibung des Salzes (s. o. S. 516) sehr gut.

²⁾ Während somit obiges Salz nicht durch absoluten Weingeist gefällt wird, ja sich im reinen Zustande sogar in kaltem Weingeist von 95 % Tr. vollständig auflöst, wurde das von Gordon (Ber. Berl. chem. Ges. 3, 177) durch Weingeist abgeschieden. Die knappe Form der Abhandlung von Gordon lässt es nun allerdings nicht genau erkennen, wie er aus Platinchlorür und Aethylamin den von ihm als äthylirtes Magnus'sches Salz, beschriebenen rehbraunen Niederschlag erhielt. Nach meinen obigen Erfahrungen (S. 517 f.) hatte er jedoch sicherlich ein Gemenge von $\text{Pt} \cdot \begin{smallmatrix} \text{e. e. Cl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$ und $\text{Pt} \cdot \begin{smallmatrix} \text{e. e. Cl} \\ \text{e. e. Cl} \end{smallmatrix}$, PtCl_2 unter den Händen. Beim Auflösen in Ammon würde nun ersteres Salz das durch Weingeist nicht fällbare $\text{Pt} \cdot \begin{smallmatrix} \text{e. e. Cl} \\ \text{a. a. Cl} \end{smallmatrix}$ liefern. Das äthylirte

jetzt Aether bis zur bleibenden Trübung hinzugefügt, so erhält man aus beiden Lösungen dasselbe Salz in reichlicher Menge krystallinisch abgeschieden. Nach mehrstündigem Stehen in der Kälte kann durch weiteren Zusatz von Aether noch etwas Salz erhalten werden. Das mit Aether gewaschene und an der Luft getrocknete Salz beträgt in beiden Fällen etwas mehr als 70% der theoretischen Menge. Es ist schwach gelblich gefärbt, fast farblos, und besteht aus fett- bis perglänzenden, leichten Schuppen, die unter dem Mikroskop als dünne, häufig zerrissene, stark gestreifte Tafeln, durch ein makrodiagonales Doma von 79° — 80° zugespitzt, erscheinen. Das auf beide Weisen erhaltene Salz ist äusserst leicht in Wasser löslich und löst sich auch, obwohl nicht sehr leicht, beim Schütteln mit kaltem Weingeist von 95° Tr. vollständig auf. Neben Vitriolöl verlieren beide nur Spuren; die so getrockneten verlieren aber bei 100° , obwohl sehr langsam $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{H}_2\text{N} + \text{NH}_3$ (Rechnung 17,79, gef. 17,82 und 17,93%), dann nichts mehr und hinterlassen gelbe Pseudomorphosen von $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \cdot \text{e} \cdot \text{Cl} \\ \cdot \text{a} \cdot \text{Cl} \end{smallmatrix}$ (gef. nach Anal. (I) 59,45%, Pt und 21,71% Cl; Rechnung 59,45 und 21,63).

0,3067 Grm. (neben Vitriolöl getr.; aus Platosemidiaminchlorid dargestellt.) verloren bei 100° 0,0547 Grm. und ergaben 0,1493 Grm. Pt und 0,2211 Grm. AgCl.

0,3056 Grm. (desgl.; aus Platosemidäthylaminchlorid dargestellt) verloren bei 100° 0,0548 Grm.

	Rechnung:		Gefunden:	
Pt	195	48,87	48,77	—
2 Cl	71	17,79	17,83	—
$\text{NH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{H}_2\text{N} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	71	17,79	17,82	17,93

Beide Salze liefern mit Kaliumplatinchlorür dasselbe

Magnus'sche Salz dagegen ergibt ein Gemenge von $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \cdot \text{e} \cdot \text{e} \cdot \text{Cl} \\ \cdot \text{e} \cdot \text{e} \cdot \text{Cl} \end{smallmatrix}$ und $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \cdot \text{a} \cdot \text{a} \cdot \text{Cl} \\ \cdot \text{a} \cdot \text{a} \cdot \text{Cl} \end{smallmatrix}$. Diese beiden Salze werden durch absoluten Weingeist gefällt, und ein Gemenge von beiden nach gleichen Molekülen, welches in der That dieselbe Zusammensetzung wie $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \cdot \text{e} \cdot \text{e} \cdot \text{Cl} \\ \cdot \text{a} \cdot \text{a} \cdot \text{Cl} \end{smallmatrix}$ hat, war es daher wahrscheinlich, was Gordon analysirte. Genauere Angaben über die Eigenschaften seines Salzes giebt er nicht.

grüne Platinchlorürdoppelsalz (das aus Platosemidiamminchlorid erhaltene wurde von Cleve analysirt), welches sich, in warmer, ziemlich stark salzsaurer Lösung gebildet, beim Erkalten in mehrere Cm. grossen Rosetten von sehr langen und dünnen, am nächsten blaugrünen Nadeln abscheidet, die einen deutlichen Dichroismus zeigen (\parallel schwach grünlichgelb, $+$ blaugrün). Merkwürdig genug erhält man genau dasselbe Platinchlorürdoppelsalz beim Eintropfen einer Lösung von reinem krystallisirtem Wasserstoffplatinchlorid in die conc. Lösung des Salzes $\text{Pt} \cdot \begin{smallmatrix} \text{a. a. Cl} \\ \text{e. e. Cl} \end{smallmatrix}$, und zwar wiederum gleichgültig, ob das Salz aus $\text{Pt} \cdot \begin{smallmatrix} \text{a. a. Cl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$ oder aus $\text{Pt} \cdot \begin{smallmatrix} \text{e. e. Cl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$ dargestellt wurde. Es muss dies darauf beruhen, dass gleichzeitig das Salz $\text{Cl}_2 \cdot \text{Pt} \cdot \begin{smallmatrix} \text{a. a. Cl} \\ \text{e. e. Cl} \end{smallmatrix}$ und H_2PtCl_4 entstehen, welches letzteres mit überschüssigem ursprünglichem Salz $\text{Pt} \cdot \begin{smallmatrix} \text{a. a. Cl} \\ \text{e. e. Cl} \end{smallmatrix}$ das grüne Platinchlorürdoppelsalz liefert. Fügt man mehr Wasserstoffplatinchlorid hinzu, so verwandelt das grüne Salz sich allmählich in rothbraune glänzende Schuppen, die unter dem Mikroskop wesentlich als dünne Tafeln, nach geraden Winkeln gebrochen oder bisweilen unter 45° abgeschnitten, erscheinen. Wahrscheinlich stellen dieselben das Salz $\text{Cl}_2 \cdot \text{Pt} \cdot \begin{smallmatrix} \text{a. a. Cl} \\ \text{e. e. Cl} \end{smallmatrix}$, PtCl_4 dar.

Für das aus Platosemidiamminchlorid dargestellte Salz fand schon Cleve, dass es sich beim Kochen mit Jodkalium analog mit Reiset's erstem Chlorid zersetzt, demnach Aethylamin und Ammoniak entwickelt und das Jodid $\text{Pt} \cdot \begin{smallmatrix} \text{e. J} \\ \text{a. J} \end{smallmatrix}$ abscheidet. Ich habe gefunden, dass das aus Platosemidäthylaminchlorid dargestellte Salz sich ganz ähnlich zersetzt, habe aber vorgezogen, um mögliche Nebenwirkungen der sich entwickelnden Amine auf das sich abscheidende Jodid zu vermeiden, beide Salze mit Bromwasserstoffsäure zu zersetzen. Beim Kochen damit lösen sich beide zuerst zur

gelben Flüssigkeit, die bei weiterem Erhitzen auf dem Wasserbade allmählich ein in verdünnter Bromwasserstoffsäure schwer lösliches Gemenge eines gelben und eines rothbraunen Salzes (letzteres jedoch nur in geringer Menge) absetzt. Wird dieses Gemenge mit bromwasserstoffsauerm Wasser erhitzt, so bleibt das rothbraune Salz ganz unverändert, während sich das gelbe löst und beim Erkalten bei möglichstem Luftabschluss wieder abscheidet in halbcentimeterbreiten, farrenkrautähnlichen, etwas mattgelben Aggregaten fast rectangularer Tafeln. Sobald dieses Salz sich abgeschieden hat, ist es sogleich abzufiltriren und mit kaltem Wasser, dann mit Weingeist zu waschen, denn bei Luftzutritt der sauren Flüssigkeit ausgesetzt, verwandelt es sich theilweise in das rothbraune (s. u.). Das lufttrockene gelbe Salz stellt das Platosobromid $\text{Pt} \cdot \begin{smallmatrix} \text{a.} \\ \text{e.} \end{smallmatrix} \text{Br}$ dar. Es verliert nichts oder nur schwache Spuren bei 100° und enthält 46,54% Platin und 38,48% Brom (Rechnung 46,76 und 38,37). Dass es eine Verbindung und nicht etwa ein Gemenge von $\text{Pt} \cdot \begin{smallmatrix} \text{a.} \\ \text{a.} \end{smallmatrix} \text{Br}$ und $\text{Pt} \cdot \begin{smallmatrix} \text{e.} \\ \text{e.} \end{smallmatrix} \text{Br}$ ist, wie es das isomere Salz $\text{Pt} \cdot \begin{smallmatrix} \text{a.} \\ \text{e.} \end{smallmatrix} \text{a.} \text{Cl}$ liefert, was unten nachgewiesen werden soll, habe ich dadurch dargethan, dass ich dasselbe in wässrigem Aethylamin löste, durch freiwilliges Verdunstenlassen in starkem Zuge das überschüssige Aethylamin entfernte, die feste, farblose Salzmasse in Wasser löste, mit einem Tropfen verdünnter Salzsäure versetzte und dann mit Chlorsilber schüttelte. Das Filtrat lieferte mit Kaliumplatinchlorür ein homogenes, blassrothes Platinchlorürdoppelsalz, offenbar $\text{Pt} \cdot \begin{smallmatrix} \text{a.} \\ \text{e.} \end{smallmatrix} \text{e.} \text{Cl}$, PtCl_2 , während ein ursprüngliches Gemenge von $\text{Pt} \cdot \begin{smallmatrix} \text{e.} \\ \text{e.} \end{smallmatrix} \text{Br}$ und $\text{Pt} \cdot \begin{smallmatrix} \text{a.} \\ \text{a.} \end{smallmatrix} \text{Br}$ hier ein Gemenge von rothem Salze $\text{Pt} \cdot \begin{smallmatrix} \text{e.} \\ \text{e.} \end{smallmatrix} \text{e.} \text{Cl}$, PtCl_2 und grünem Salze $\text{Pt} \cdot \begin{smallmatrix} \text{a.} \\ \text{e.} \end{smallmatrix} \text{a.} \text{Cl}$, PtCl_2 (vergl. unten) hätte liefern müssen. Ganz identisch mit dem erhaltenen rothen Magnus'schen

Salze fand ich das, welches ich aus dem oben (S. 523) beschriebenen gelben Rückstand bei $100^{\circ} = \text{Pt} \cdot \begin{smallmatrix} \text{a} \cdot \text{Cl} \\ \text{e} \cdot \text{Cl} \end{smallmatrix}$ durch Auflösen in Aethylamin u. s. w. erhielt.

Das oben erwähnte braunrothe Salz erhält man leicht in grösserer Menge beim wiederholten Eindampfen und Verdünnen der bromwasserstoffsäuren Mutterlauge vom Salze $\text{Pt} \cdot \begin{smallmatrix} \text{a} \cdot \text{Br} \\ \text{e} \cdot \text{Br} \end{smallmatrix}$ oder einfach der Lösung des, gleichgültig wie, dargestellten Salzes $\text{Pt} \cdot \begin{smallmatrix} \text{a} \cdot \text{a} \cdot \text{Cl} \\ \text{e} \cdot \text{e} \cdot \text{Cl} \end{smallmatrix}$ in verdünnter Bromwasserstoffsäure bei möglichstem Luftzutritt. Durch Einwirkung des Luftsauerstoffs wird hier ganz wie bei der analogen Pyridinverbindung (S. 511) ein Diplatinäthylaminaminbromid $\text{Br}_2 \cdot (\text{Pt}_2, \text{e}_2 \text{a}_2) \cdot \text{Br}_4$ gebildet. Dasselbe zeigt unter dem Mikroskop gewöhnlich rhomboidale Tafeln von etwa 81° , die stark dichroitisch sind (\parallel der langen Diagonale orangefarben, \perp tief roth). Nach der Analyse enthielt das Salz 39,41 % Platin und 47,75 % Brom (Rechnung 39,24 und 48,30) und enthält daher wahrscheinlich noch ein wenig des gelben Salzes beigemengt; über die Zusammensetzung kann jedoch kein Zweifel obwalten. In kaltem Wasser ist das Salz nicht, in kaltem Weingeist etwas löslich. Es soll untersucht werden, ob man, von diesen Platinsequichlorid- und -bromidderivaten ausgehend, den Kobalt-, Chrom- und Rhodiumammoniakverbindungen entsprechende Salze darstellen kann.

Es folgt aus dieser Untersuchung, dass das aus $\text{Pt} \cdot \begin{smallmatrix} \text{a} \cdot \text{a} \cdot \text{Cl} \\ \text{e} \cdot \text{Cl} \end{smallmatrix}$ mit Aethylamin dargestellte Salz $\text{Pt} \cdot \begin{smallmatrix} \text{a} \cdot \text{a} \cdot \text{Cl} \\ \text{e} \cdot \text{e} \cdot \text{Cl} \end{smallmatrix}$ identisch und nicht isomer mit dem aus $\text{Pt} \cdot \begin{smallmatrix} \text{e} \cdot \text{e} \cdot \text{Cl} \\ \text{e} \cdot \text{Cl} \end{smallmatrix}$ mit Ammoniak dargestellten ist.

Platosäthylaminaminchlorid β , $\text{Pt} \cdot \begin{smallmatrix} \text{e} \cdot \text{a} \cdot \text{Cl} \\ \text{a} \cdot \text{e} \cdot \text{Cl} \end{smallmatrix}$.

1. Diese Verbindung hat schon Cleve aus Platosaminchlorid und Aethylamin dargestellt, und ich kann in allen Beziehungen seine Beobachtungen bestätigen. Ich erhielt sie

durch Auflösen von umkrystallisirtem Platosamminchlorid in wässerigem Aethylamin, Verdunstenlassen des Filtrats wie oben (S. 522), wo sich das Salz schon beim Erkalten in weissen, ziemlich schwerlöslichen Nadeln abschied. Nach Neutralisation mit einem Tropfen verdünnter Salzsäure wurde die lauwarme Lösung mit absolutem Weingeist gefällt, wodurch das Salz beim Stehenlassen als eine voluminöse Masse von schneeweissen, seideglänzenden, mehrere Cm. langen, aber sehr dünnen Nadeln erhalten wird. Aus der Mutterlauge kann noch etwas Salz in derselben Gestalt durch Aether abgeschieden werden. Im Ganzen beträgt die Ausbeute mehr als 90% der berechneten Menge. — 2. Genau in derselben Form und relativen Menge wird das Salz erhalten aus Platosäthylaminbromid durch Auflösen in heissem verdünnten Ammoniak, Verdunstenlassen des Filtrats, wobei sich das Bromid $\text{Pt} \cdot \text{e} \cdot \text{a} \cdot \text{Br}$ $\cdot \text{a} \cdot \text{e} \cdot \text{Br}$ bald in farblosen Prismen abscheidet, bis zur Trockne, Auflösen in warmem Wasser, Zusatz eines Tropfen verdünnter Salzsäure, Digeriren mit Chlorsilber, Eindampfen des bromfreien Filtrats und Fällen der noch warmen Flüssigkeit mit absolutem Weingeist. Die auf beide Weisen dargestellten Salze zeigten sich absolut identisch. Sie sind beide wasserfrei und verändern sich nicht bei 100°.

0,3273 Grm. (nach [2] dargestellt; bei 100° getr.) ergaben 0,1638 Grm. Pt und 0,2425 Grm. AgCl.

	Rechnung:	Gefunden:
Pt 195	50,00	50,03
2 Cl 71	18,21	18,22

Mit Kaliumplatinchlorür liefern beide dasselbe Magnus'sche Salz (von Cleve analysirt). Aus heisser salzsaurer Lösung wird dasselbe beim Erkalten in langen, grünen, glänzenden Nadeln erhalten, unter dem Mikroskop parallel der Längsaxe stark gestreift und von deutlichem Dichroismus (|| röthlichgelb, fast farblos, + dunkelgrün). Wasserstoffplatinchlorid zu der lauwarmen Lösung getropft, ruft sogleich die Bildung desselben Platinchlorüddoppelsalzes hervor, offenbar nach demselben Vorgang wie oben (S. 524) angedeutet. Auf Zusatz von mehr Wasserstoffplatinchlorid verändern die grünen

528 Jörgensen: Zur Constitution der Platinbasen.

Krystalle sich allmählich in grosse, orangerothern Krystallkörner, die etwas unregelmässig ausgebildet, aber offenbar identisch sind, sei das Salz aus $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \cdot a \cdot \text{Cl} \\ \cdot a \cdot \text{Cl} \end{smallmatrix}$ oder aus $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \cdot e \cdot \text{Br} \\ \cdot e \cdot \text{Br} \end{smallmatrix}$ dargestellt.

Beim Kochen des aus $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \cdot a \cdot \text{Cl} \\ \cdot a \cdot \text{Cl} \end{smallmatrix}$ erhaltenen Salzes mit Jodkalium erhielt Cleve entgegen seiner Erwartung ein Jodid, welches viel Aethylamin und 37,65% Platin enthält; somit nach ihm wesentlich $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \cdot e \cdot \text{J} \\ \cdot e \cdot \text{J} \end{smallmatrix}$ war. Aus dem oben (S. 524 u.) angeführten Grunde habe ich vorgezogen, das aus $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \cdot e \cdot \text{Br} \\ \cdot e \cdot \text{Br} \end{smallmatrix}$ dargestellte Salz mit Bromwasserstoffsäure wiederholt zu verdampfen. Hierbei scheidet sich eine gelbe, schwer lösliche Salzmasse ab, welche sich aus siedendem Wasser, das jedoch schwierig löst, umkrystallisiren lässt. Das so gereinigte Salz zeigt unter dem Mikroskop theils die dem Platosäthylaminbromid angehörigen rechteckigen Tafeln, theils andere Gestalten, welche dem Platosamminbromid angehören. In der That zeigte einerseits die Analyse, dass ein Gemenge vorlag (gef. 45,94% Platin, 37,85 Brom; während sich für $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_7\text{N})^{5/4}(\text{H}_3\text{N})^{3/4}\text{Br}_2$ 46,01 und 37,74 berechnen); andererseits gab das Salz, nach Auflösen in wässrigem Aethylamin, Verdunsten bis zur Trockne, Zusatz von einem Tropfen verdünnter Salzsäure und Digeriren mit Chlorsilber ein Filtrat, welches sowohl $\text{Pt} \begin{smallmatrix} e \cdot e \cdot \text{Cl} \\ e \cdot e \cdot \text{Cl} \end{smallmatrix}$ als $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \cdot e \cdot a \cdot \text{Cl} \\ \cdot a \cdot e \cdot \text{Cl} \end{smallmatrix}$ enthielt, und in Uebereinstimmung hiermit zwei Platinchlorürdoppelsalze lieferte, rothes $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \cdot e \cdot e \cdot \text{Cl} \\ \cdot e \cdot e \cdot \text{Cl} \end{smallmatrix}$, PtCl_2 und grünes $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \cdot e \cdot a \cdot \text{Cl} \\ \cdot a \cdot e \cdot \text{Cl} \end{smallmatrix}$, PtCl_2 , welche sich beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure einigermassen trennen lassen, indem sich das grüne Salz zuerst auflöst und sich beim Erkalten des Filtrats zuletzt abscheidet. Es verdient bemerkt zu werden, dass das von Cleve beim Kochen des aus Platosamminchlorid und Aethylamin dargestellten Diaminchlorids mit

Jodkalium erhaltene Jodid ebenfalls nach seiner Analyse $\text{Pt e } \frac{5}{4} \text{ a } \frac{3}{4} \text{ J}_2$ war (gef. 37,65% Platin; Rechnung 37,64).

Aus dem Vorstehenden ergibt sich mit voller Sicherheit, dass man auch bei Anwendung so nahe verwandter Amine wie Aethylamin und Ammoniak zu keinem anderen Resultat gelangt, als bei Pyridin und Ammoniak. Um dasselbe noch allgemeiner festzustellen, habe ich das Verhalten einer ganzen Reihe gemischter, nach verschiedenem Verfahren dargestellter Platodiaminsalze sehr nahe verwandter Amine untersucht, dabei aber mich begnügt, die entsprechenden Magnus'schen Salze darzustellen. Dieselben sind nämlich in Farbe, Abscheidungsweise, Gestalt und sonstigem mikroskopischen Verhalten so charakteristisch, dass man, besonders wenn man die Salze unmittelbar neben einander unter möglichst gleichartigen Bedingungen darstellt und vergleicht, gar nicht darüber in Zweifel sein kann, ob sie und demnach auch die Platodiaminsalze, woraus sie deriviren, identisch oder verschieden sind. Obwohl nun meine derartigen Versuche fast alle gemischte Platodiaminchloride von Ammoniak, Methylamin, Aethylamin und Normalpropylamin betreffen, habe ich bei keinem einzigen der entsprechenden Magnus'schen Salze Veranlassung gehabt, die Platodiaminchloride selbst näher zu untersuchen, so unzweifelhaft war mir die Identität der nach beiden Weisen dargestellten Magnus'schen Salze. Hierdurch glaube ich mit völliger Sicherheit dargelegt zu haben, dass eine

Verbindung $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \cdot \text{s} \cdot \text{s} \cdot \text{Cl} \\ \cdot \text{Cl} \end{smallmatrix}$ mit einem anderen substituирtem Ammoniak s^1 , und eine Verbindung $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \cdot \text{s}^1 \cdot \text{s}^1 \cdot \text{Cl} \\ \cdot \text{Cl} \end{smallmatrix}$ mit dem Amin s immer ein und dasselbe $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \cdot \text{s} \cdot \text{s} \cdot \text{Cl} \\ \cdot \text{s}^1 \cdot \text{s}^1 \cdot \text{Cl} \end{smallmatrix}$ liefert, und dass ebenfalls $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \cdot \text{s} \cdot \text{Cl} \\ \cdot \text{s} \cdot \text{Cl} \end{smallmatrix}$ mit s^1 und $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \cdot \text{s}^1 \cdot \text{Cl} \\ \cdot \text{s}^1 \cdot \text{Cl} \end{smallmatrix}$ mit s immer ein und dasselbe $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \cdot \text{s} \cdot \text{s}^1 \cdot \text{Cl} \\ \cdot \text{s}^1 \cdot \text{s} \cdot \text{Cl} \end{smallmatrix}$ liefert, welch' letzteres jedoch von dem vorhergehenden ganz verschieden ist. Die betreffenden Versuchsergebnisse werde ich jetzt in aller Kürze auseinandersetzen.

Platopyridinäthylaminchloride.

1. $\text{Pt} \cdot \text{P} \cdot \text{P} \cdot \text{Cl}$
 $\cdot \text{e} \cdot \text{e} \cdot \text{e} \cdot \text{Cl}$ Platosemidipyridinchlorid löst sich ziemlich leicht beim Kochen mit wässrigem Aethylamin; gleichfalls löst sich Platosemidäthylamin leicht beim Kochen mit wässrigem Pyridin. In beiden Fällen entsteht offenbar dieselbe Verbindung. Denn bei Uebersättigen der zwei Flüssigkeiten mit Salzsäure und bei Zusatz von Kaliumplatinchlorür scheiden sich aus beiden auf dieselbe Weise glänzende Rosetten desselben bräunlichrothen Magnus'schen Salzes ab, unter dem Mikroskop als lange, dünne, gewöhnlich parallel der Längsaxe stark gestreifte Tafeln erscheinend.

2. $\text{Pt} \cdot \text{P} \cdot \text{e} \cdot \text{Cl}$
 $\cdot \text{e} \cdot \text{p} \cdot \text{Cl}$ Platosopyridinchlorid löst sich etwas schwierig, aber vollständig beim Kochen mit wässrigem Aethylamin. Die Lösung mit Salzsäure schwach übersättigt, liefert mit Kaliumplatinchlorür bald ein rothbraunchamois gefärbtes Magnus'schen Salz, ganz verschieden von obigem. Unter dem Mikroskop zeigt es sich als ziemlich grosse, kurze und dicke, rectanguläre Tafeln, gewöhnlich parallel den zwei aneinander stossenden Seiten stark gestreift. Genau in derselben Gestalt erhält man die Verbindung bei dem leicht erfolgenden Lösen des Platosoäthylaminbromids in wässrigem Pyridin, Versetzen der filtrirten Lösung mit so viel verdünnter Salzsäure, dass sie deutlich sauer reagirt (sie riecht dann noch nach Pyridin), Schütteln mit Chlorsilber, Filtriren, Versetzen mit so viel Salzsäure, dass der Pyridingeruch verschwindet, und dann mit Kaliumplatinchlorür.

V. Platinomethylaminsalze.

Für Methylamin lässt sich der Versuch leider nicht durchführen; denn Platosemidimethylaminchlorid scheint nicht darstellbar zu sein. Die entsprechende Ammoniakverbindung wird nur durch directe Vereinigung von Platinchlorür mit Ammoniak erhalten. So wird aber, was schon Wurtz fand, nur das grüne mit Magnus' Salz analoge Doppelsalz erhalten. Versuche mit (am besten festem) Kaliumplatinchlorür

und wässrigem Methylamin ergaben mir dasselbe Resultat. Das sich reichlich abscheidende grüne Salz, mit kaltem Wasser gewaschen, löst sich in heisser, ganz verdünnter Salzsäure (vergl. S. 518) ohne Hinterlassung eines Rückstandes von Platosomidimethylaminchlorid, und krystallisirt beim Erkalten wieder fast ganz vollständig aus in Gestalt von graugrünen, centimeterlangen dünnen Nadeln, welche einen deutlichen Dichroismus zeigen (|| röthlich gelb, fast farblos, + dunkelgrün). Einen ganz ähnlichen Dichroismus zeigt Magnus' Salz in dünnen Nadeln. Das alkalische Filtrat

von $\text{Pt} \cdot \text{m} \cdot \text{m} \cdot \text{Cl}$
 $\text{m} \cdot \text{m} \cdot \text{m} \cdot \text{Cl}$, PtCl_2 mit Salzsäure stark übersättigt, setzt beim langen Stehen allmählich einen gelben, schon mit dem blossen Auge als rhomboidale Tafeln erkennbaren Niederschlag ab. Aber auch dieser stellt nicht das gesuchte Semidiaminchlorid dar; denn die Lösung desselben in siedendem Wasser liefert mit Jodkalium einen schwarzen, krystallinischen Niederschlag; sie enthält daher zweifellos eine Platin- und keine Platoverbindung. In der That zeigte die Analyse, dass der gelbe Niederschlag dem Chlorid von Gros entspricht, somit Chloroplatindimethylaminchlorid, $\text{Cl}_2 \cdot \text{Pt} \cdot \text{m} \cdot \text{m} \cdot \text{Cl}$
 $\text{m} \cdot \text{m} \cdot \text{m} \cdot \text{Cl}$ ist (gef. 42,35% Pt, 30,70% Cl; Rechnung 42,30 und 30,80), welches demnach durch Oxydation der salzsauren Lösung des $\text{Pt} \cdot \text{m} \cdot \text{m} \cdot \text{Cl}$
 $\text{m} \cdot \text{m} \cdot \text{m} \cdot \text{Cl}$ an der Luft entsteht.

Dagegen lassen sich Platosomethylaminbromid, $\text{Pt} \cdot \text{m} \cdot \text{Br}$
 $\text{m} \cdot \text{m} \cdot \text{Br}$, und diedaraus sich ableitenden gemischten Magnus'schen Salze leicht darstellen. Zu dem Zwecke löst man das grüne oben erhaltene Salz $\text{Pt} \cdot \text{m} \cdot \text{m} \cdot \text{Cl}$
 $\text{m} \cdot \text{m} \cdot \text{m} \cdot \text{Cl}$, PtCl_2 unter Erwärmen mit wässrigem Methylamin, wobei sich kein schwarzes Pulver abscheidet (vergl. S. 520 u.). Das farblose Filtrat wird auf dem Wasserbade eingeeengt und daselbst wiederholt mit conc. Bromwasserstoffsäure abgedampft, wodurch sich die Verbindung als gelbes Krystallpulver abscheidet, mit bromwasserstoffsaurem Wasser und dann säurefrei mit Weingeist zu waschen,

532 Jörgensen: Zur Constitution der Platinbasen.

welch' letzterer jedoch etwas löst. Aus siedendem Wasser, welches schwierig löst, umkrystallisirt, bildet es gelbe Rosetten von kurzen, rectangulären Prismen, die jedoch gewöhnlich ziemlich unregelmässig ausgebildet sind. Das Salz verliert nur schwache Spuren bei 100°.

0,3608 Grm. (bei 100° getr.) lieferten 0,1680 Grm. Pt u. 0,3265 Grm. AgBr.

	Rechnung:	Gefunden:
Pt	195 46,76	46,59
2Br	160 38,37	38,50

Platomethylaminamminchloride.

1. Pt $\cdot \text{a} \cdot \text{a} \cdot \text{Cl}$
 $\cdot \text{m} \cdot \text{m} \cdot \text{Cl}$. Platosemidiamminchlorid löst sich leicht in wässrigem Methylamin beim Erwärmen. Das mit Salzsäure schwach übersättigte und erwärmte Filtrat giebt mit Kaliumplatinchlorür beim Stehenlassen einen prachtvoll glänzenden, chamoisrothen Niederschlag von centimeterlangen Nadeln, die sich unter dem Mikroskop ziemlich breit, aber sehr dünn zeigen; gewöhnlich sind sie schief abgeschnitten oder durch ein fast rechtwinkeliges Doma begrenzt. Dichroitisch (der einen Seite des Domas blauviolett, + chamoisgelb).

2. Pt $\cdot \text{m} \cdot \text{a} \cdot \text{Cl}$
 $\cdot \text{a} \cdot \text{m} \cdot \text{Cl}$. Das auf dieselbe Weise mittelst Platosamminchlorid bereitete Platinchlorürdoppelsalz bildet einen matt chamoisfarbenen Niederschlag, aus farrenkrautähnlichen Aggregaten oder gezahnten Nadeln, welche aus kleinen rhombischen Tafeln zusammengewachsen sind, bestehend. Dichroismus ist nicht erkennbar, obwohl die Krystalle verhältnissmässig gross sind. Genau in derselben Gestalt wird das Salz aus Platosomethylaminbromid und Ammoniak bei nachherigem Behandeln mit Chlorsilber u. s. w. erhalten.

Platomethylaminäthylaminchlorid.

1. Pt $\cdot \text{e} \cdot \text{e} \cdot \text{Cl}$
 $\cdot \text{m} \cdot \text{m} \cdot \text{Cl}$. Aus Platosemidiäthylaminchlorid und Methylamin. Das Platinchlorürdoppelsalz bildet blassrothe, äusserst dünne Nadeln; auch nach Umkrystallisiren aus heisser, ganz verdünnter Salzsäure sind sie so dünn, dass die Farbe unter dem Mikroskop kaum erkennbar ist.

2. $\text{Pt} \begin{smallmatrix} e. m. Cl \\ m. e. Cl \end{smallmatrix}$. Wird gleich leicht aus $\text{Pt} \begin{smallmatrix} e. Br \\ e. Br \end{smallmatrix}$ und

Methylamin und aus $\text{Pt} \begin{smallmatrix} m. Br \\ m. Br \end{smallmatrix}$ und Aethylamin auf die

S. 532 (2) erwähnte Weise erhalten. Beide Darstellungen liefern genau dasselbe Platinchlorürdoppelsalz als rosenrothe

Nadeln, etwas dunkler als $\text{Pt} \begin{smallmatrix} e. e. Cl \\ e. e. Cl \end{smallmatrix}$, PtCl_2 . Aus heisser,

verdünnter Salzsäure umkrystallisirt, bildet es Rosetten von glänzenden, centimeterlangen Nadeln von dunkelrosenrother Farbe mit einem Stich in's Violette. Unter dem Mikroskop zeigen sie sich flach, parallel der Längsaxe stark gestreift und von äusserst schwachem, kaum wahrnehmbarem Dichroismus.

VI. Platinopropylaminsalze.

(Normalpropyl.)

Während durch Einwirkung von Methylamin auf Platinchlorür hauptsächlich das Magnus'schen Salz dieser Reihe und keine wahrnehmbare Menge von Semidiaminchlorid entsteht, bildet Aethylamin sowohl Semidiaminchlorid als auch Magnus'sches Salz in erheblicher Menge; bei Propylamin endlich entsteht hauptsächlich Semidiaminchlorid und nur unerhebliche Mengen der dem Salze von Magnus entsprechenden Verbindung. Versetzt man eine kalte Lösung von 10 Grm. reinem Kaliumplatinchlorür in 100 Ccm. Wasser mit 25 Ccm. einer 33-procentigen wässerigen Lösung von Propylamin, so scheidet sich nach einiger Zeit ein gelber Niederschlag ab, der an Platosemidiäthylaminchlorid sehr erinnert, doch etwa gelber ist, und sich ebenfalls unter dem Mikroskop aus Krystallwarzen bestehend zeigt, welche jedoch hier deutlicher ausgebildet und am ehesten als Rosetten kurzer, undeutlicher Prismen zu bezeichnen sind. Nach 24 Stunden erscheint die Fällung vollständig, aber auch dann findet sich nur wenig rothes Salz $\left(\text{Pt} \begin{smallmatrix} pr. pr. Cl \\ pr. pr. Cl \end{smallmatrix}, \text{PtCl}_2 \right)$ beigemischt, welches genau wie bei dem Aethylaminsalz (S. 518) entfernt werden kann. Die Ausbeute an reinem Platosemidipropylaminchlorid,

534 Jörgensen: Zur Constitution der Platinbasen.

$\text{Pt} \cdot \text{pr} \cdot \text{pr} \cdot \text{Cl}$
 $\cdot \text{Cl}$, beträgt etwa 6,5 Grm. Dasselbe stellt ein blassgelbes Krystallpulver dar, welches in kochendem Wasser ziemlich schwierig, in kochender verdünnter Salzsäure noch schwieriger löslich ist, und sich beim Erkalten in blassgelben glänzenden Nadeln abscheidet, die unter dem Mikroskop flach, schief abgeschnitten oder von einem flachen Doma begrenzt erscheinen. Bei 100° verliert das lufttrockene Salz nur unerhebliche Spuren.

0,4046 Grm. (bei 100° getr.) liefert, 0,2059 Grm. Pt u. 0,3023 Grm. AgCl.

	Rechnung:		Gefunden:
Pt	195	50,78	50,67
2 Cl	71	18,49	18,48

Obwohl die in dem Filtrate und der Waschflüssigkeit enthaltenen Produkte nicht genauer untersucht wurden, will ich doch meine Beobachtungen anführen, da sie möglicher Weise späteren Untersuchungen nützlich sein können. Das alkalische Filtrat von $\text{Pt} \cdot \text{pr} \cdot \text{pr} \cdot \text{Cl}$
 $\cdot \text{Cl}$ war gelb und schied

bei schwachem Uebersättigen mit Salzsäure einen geringen gelben Niederschlag ab, der jedoch, als in siedendem salzsauren Wasser unlöslich, nicht aus Platosemidipropylaminchlorid bestand. Die davon abfiltrirte Lösung lieferte, mit Kaliumplatinchlorür versetzt, einen rothen Niederschlag von $\text{Pt} \cdot \text{pr} \cdot \text{pr} \cdot \text{Cl}$
 $\cdot \text{pr} \cdot \text{pr} \cdot \text{Cl}$, PtCl_2 , jedoch nicht in grosser Menge (er wog 0,8 Grm.). Die salzsaure Waschflüssigkeit von dem Semidiaminchlorid setzte beim Erkalten dunkelgelbe, deutliche Nadeln ab, theilweise wenigstens aus Semidiaminchlorid bestehend und 0,5 Grm. wiegend.

Das Platosemidipropylaminchlorid löst sich beim Kochen mit wässerigem Propylamin zu farbloser Flüssigkeit, welche beim Erkalten fast alles Platodipropylaminchlorid, $\text{Pt} \cdot \text{pr} \cdot \text{pr} \cdot \text{Cl}$
 $\cdot \text{pr} \cdot \text{pr} \cdot \text{Cl}$, als schöne farblose, vier- oder sechsseitige Prismen, gewöhnlich durch ein flaches Doma beendigt, absetzt. Das entsprechende Platinchlorürdoppelsalz, $\text{Pt} \cdot \text{pr} \cdot \text{pr} \cdot \text{Cl}$
 $\cdot \text{pr} \cdot \text{pr} \cdot \text{Cl}$, PtCl_2 , wird leicht erhalten beim Einfiltriren

der lauwarmen Lösung des reinen Salzes in Kaliumplatinchlorür, wobei es sich als blassrother krystallinischer Niederschlag von auch unter dem Mikroskop undeutlichen Rosetten feiner Nadeln absetzt. Aus heisser, verdünnter Salzsäure umkrystallisirt, erscheint es als rosenrothe, glänzende Nadeln, deren Reflex einen Stich ins's Chamoisfarbene zeigt, und von deutlichem Dichroismus (\parallel äusserst schwach grünlichgelb, fast farblos, + chamoisroth). Das Salz enthält 50,65% Pt und 18,41% Cl (Rechnung: 58,78 und 18,49).

Das Platodipropylaminchlorid verliert bei etwa 110° langsam Propylamin und wird gelb. Die Reaction scheint jedoch nicht glatt zu verlaufen. Durch Umkrystallisiren des sehr schwer löslichen Rückstandes aus kochendem Wasser scheidet sich ein gelber Niederschlag von Platosopropylaminchlorid ab, aus mikroskopischen, nicht gut ausgebildeten, kurzen, rectangulären Tafeln bestehend. Das entsprechende Bromid beim Kochen des Platodipropylaminchlorids mit Bromwasserstoffsäure darzustellen gelang mir nicht. Wahrscheinlich oxydirt es sich in der sauren Flüssigkeit allzu schnell bei Luftzutritt (vergl. S. 511 und 526), denn das abgeschiedene Salz färbt sich sehr schnell rostbraun, dann schwarzbraun und zeigt nun starken Dichroismus (\parallel fast farblos, + dunkel havannahbraun).

Dagegen lässt sich das Platosopropylaminjodid, $\text{Pt} \cdot \text{pr} \cdot \text{J}$,
 $\text{pr} \cdot \text{J}$ sehr leicht durch Reiset's Reaction erhalten. Die lauwarmer Lösung des Platodipropylaminchlorids giebt mit Jodkalium sogleich einen fast farblosen Niederschlag von diamantglänzenden, schief abgeschnittenen Nadeln offenbar des Platodipropylaminjodids. Kocht man aber die verdünnte Lösung des Chlorids mit reichlichem Jodkalium, so entwickelt sie Propylamin und scheidet einen körnig krystallinischen Niederschlag des Platosopropylaminjodids ab, ganz unlöslich selbst in siedendem Wasser, daher mit diesem zu waschen. In heissem Weingeist löst sich das Salz mit gelber Farbe und wird aus dieser Lösung durch Wasser als hellgelbe Schuppen gefällt, welche sich unter dem Mikroskop als breite, gezahnte, farrenkrautähnliche Aggregate zeigen. Die Ausbeute ist fast genau

536 Jörgensen: Zur Constitution der Platinbasen.

die theoretische. Bei 100° verliert das Salz nur schwache Spuren. Eine Platinbestimmung ergab 34,34 % (Rechnung 34,44 %) Pt.

Platopropylaminamminchloride.

1. $\text{Pt} \cdot \text{a} \cdot \text{a} \cdot \text{Cl}$
 $\text{pr} \cdot \text{pr} \cdot \text{Cl}$ Wird sowohl aus Platosamidiamminchlorid und Propylamin als auch aus Platosamidipropylaminchlorid und Ammoniak erhalten. Die salzsaure Lösung giebt mit Kaliumplatinchlorür einen grünen Niederschlag von dünnen Nadeln. Auf beide Weisen dargestellt scheidet dasselbe sich beim Umkrystallisiren aus heissem, salzsauren Wasser in grossen Rosetten von dünnen, aber centimeterlangen Nadeln ab, welche trotz ihrer Dünnhheit deutlichen Dichroismus zeigen (|| röthlich, fast farblos, + blaugrün). Das Salz ist dem entsprechenden Aethylaminsalz (S. 524) sehr ähnlich.

2. $\text{Pt} \cdot \text{a} \cdot \text{pr} \cdot \text{Cl}$
 $\text{pr} \cdot \text{a} \cdot \text{Cl}$ wurde ganz wie das entsprechende Aethylaminsalz (s. ob.) sowohl aus Platosamminchlorid und Propylamin als auch aus Platosopropylaminjodid und Ammoniak (bei nachherigem Behandeln mit Chlorsilber u. s. w.) erhalten. Das auf beide Weisen erhaltene Platinchlorürdoppelsalz bildet dunkelgrüne, glänzende Nadeln, welche, besonders aus heissen, ziemlich stark salzsauren Lösungen abgeschieden, sehr an das Aethylaminsalz erinnern und wie die des letzteren flach, stark parallel der Längsaxe gestreift und deutlich dichroitisch (= röthlichgelb, + dunkelgrün) erscheinen.

Platopropylaminmethyaminchloride.

1. $\text{Pt} \cdot \text{pr} \cdot \text{pr} \cdot \text{Cl}$
 $\text{m} \cdot \text{m} \cdot \text{Cl}$ Aus Platosamidipropylaminchlorid und Methyamin. Das Platinchlorürdoppelsalz scheidet sich in der Kälte als sehr voluminöser, rosenrother Niederschlag ab, welcher unter dem Mikroskop als klumpige Aggregate äusserst kleiner Nadeln erscheint, welch' letztere bei starker Vergrösserung eben erkennbar sind. Bei 500 maliger Vergrösserung scheint das Salz noch vollständig amorph.

Aus heisser, ganz verdünnter Salzsäure umkrystallisirt, scheidet es sich in Warzen von der Farbe der *Erythraea Centaurium* ab, erscheint aber unter dem Mikroskop nicht deutlicher krystallinisch als früher.

2. $\text{Pt} \cdot \text{pr} \cdot \text{m} \cdot \text{Cl}$
 $\quad \quad \quad \text{m} \cdot \text{pr} \cdot \text{Cl}$. Aus Platosomethylaminbromid und Propylamin oder aus Platosopropylaminjodid und Methylamin (bei nachherigem Behandeln mit Chlorsilber) oder aus Platosopropylaminchlorid und Methylamin erhält man immer dieselbe Verbindung, deren Platinchlortürdoppelsalz, in der Kälte gefällt, aus blassrothen, haarfeinen Nadeln besteht, beim Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure dagegen als schön carmoisinrother, schon vor dem blossen Auge deutlich krystallinischer Niederschlag erhalten wird. Unter dem Mikroskop zeigt er scharf ausgebildete, wahrscheinlich quadratische Prismen, durch eine spitze Pyramide zugespitzt; häufig sind sie jedoch verzerrt, manchmal zu spiess- und spindelförmigen, gezahnten Aggregaten verwachsen. Dichroitisch (in dickeren Exemplaren: || dunkelcarmoisinroth, + heller graulichroth; in dünneren: || blassroth, + blassgrün).

Platopropylaminäthylaminchloride.

1. $\text{Pt} \cdot \text{pr} \cdot \text{pr} \cdot \text{Cl}$
 $\quad \quad \quad \text{e} \cdot \text{e} \cdot \text{Cl}$ wird gleich gut aus Platosemiäthylaminchlorid und Propylamin und aus Platosemidipropylaminchlorid und Aethylamin erhalten. Das Platinchlortürdoppelsalz erscheint in beiden Fällen als blassrother krystallinischer Niederschlag, unter dem Mikroskop als aus äusserst dünnen, häufig besenförmig vereinigten Nadeln bestehend. Aus heisser, ganz verdünnter Salzsäure umkrystallisirt, scheidet es sich beim Erkalten in rosenrothen, ungemein voluminösen, wolligen Büscheln von Nadeln aus, welche unter dem Mikroskop ganz wie vorher erscheinen.

2. $\text{Pt} \cdot \text{pr} \cdot \text{e} \cdot \text{Cl}$
 $\quad \quad \quad \text{e} \cdot \text{e} \cdot \text{pr} \cdot \text{Cl}$ ist, gleichgültig ob aus Platosäthylaminbromid und Propylamin (bei nachherigem Behandeln mit Chlorsilber) oder aus Platosopropylaminchlorid und Aethylamin dargestellt, ein in kaltem Wasser sehr schwer lösliches

538 Zega u. Buch: Ueb. d. Einwirk. von Anilin auf Orcin.

farbloses, in kurzen 4- oder 6seitigen Prismen krystallisirendes Salz. Das entsprechende Platinchlorürdoppelsalz bildet in beiden Fällen rosenrothe Nadeln, welche in heissem, salzsauren Wasser schwer löslich sind und sich beim Erkalten in etwas dunklen, rosenrothen Nadeln abscheiden, welche allerdings lang, jedoch dünn und häufig gekrümmt und verästelt sind. Bei den dickeren Exemplaren ist Dichroismus deutlich (|| grünlich gelb bis farblos, + hellviolett).

Die bald grüne, bald rothe Farbe aller dieser Platinchlorürdoppelsalze scheint nicht in irgend einer einfachen Beziehung zu der Zusammensetzung zu stehen. Eher hängt sie mit dem Dichroismus zusammen, welcher wie es scheint, allen diesen Verbindungen eigenthümlich ist. Denn die grünen derselben zeigen immer den Dichroismus: || röthlich, + grünlich, die rothen fast durchgängig den umgekehrten: || grünlich, + röthlich.

Kopenhagen, Laboratorium der polytechnischen Lehranstalt, den 15. Februar 1886.

Ueber die Einwirkung von Anilin auf Orcin;

von

A. Zega und K. Buch.

Die in einer früheren Abhandlung¹⁾ mitgetheilten Versuche zeigen, dass das Resorcin und das Hydrochinon mit dem Paratoluidin, also einem der nächst höheren Homologen des Anilins, ganz ebenso reagiren, wie mit diesem selbst. Andererseits hatte es auch Interesse, das Verhalten von Homologen der Dioxybenzole zum Anilin festzustellen, und ist das leicht zugängliche Orcin gewählt worden. Das Orcin verliert nun in der That durch Anilin eine Hydroxylgruppe nach der andern, geht somit zuerst in ein Oxyamin, dann in ein Diamin über.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 33, 209.