

663. A. Gutbier und M. Woernle: Ueber Halogenosalze des Palladiums.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 28. November 1906.)

Die Thatsache, dass zahlreiche Doppelsalze der Palladohalogenide mit den Halogenhydraten aromatischer Basen¹⁾ unter der Einwirkung von Wasser eine eigenthümliche Reaction²⁾ erleiden, nämlich unter Abspaltung von zwei Molekülen Halogenwasserstoff in Palladosamminderivate übergehen, hat uns veranlasst, auch noch die Pyridinium-, α -Picolinium- und Chinolinium-Tetrahalogenopalladoate darzustellen und auf ihr Verhalten gegen Wasser zu untersuchen.

Die gewünschten Halogenosalze konnten in der früher beschriebenen Weise³⁾ leicht erhalten werden; sie wurden als prächtig krystallisirende Substanzen gewonnen, welche in Alkohol recht schwer löslich sind und sich aus der entsprechenden Halogenwasserstoffsäure ohne Zersetzung leicht umkrystallisiren lassen; auch in reinem Wasser sind die trocknen Salze löslich, aber die wässrigen Lösungen zersetzen sich bei gewöhnlicher Temperatur nach und nach, beim Erwärmen rasch⁴⁾ und scheiden die von uns schon auf anderen Wegen⁵⁾ dargestellten Palladosamminderivate in Form hellgefärbter, in Wasser ausserordentlich schwer löslicher Niederschläge aus.

Somit ist nun festgestellt, dass die sogen. Andersonsche Reaction immer beobachtet wird, wenn die Palladohalogenide mit Halogenhydraten von aromatischen Basen oder aliphatischen Diaminen zu Verbindungen höherer Ordnung zusammengetreten sind, und dass sie nicht auf-

¹⁾ A. Gutbier, diese Berichte 38, 2105 und 2107 [1905]; Zeitschr. f. anorg. Chem. 46, 23 [1905]; A. Gutbier und A. Krell, diese Berichte 38, 2385 und 3869 [1905]; 39, 616 und 1292 [1906]; Sitzungsbericht Soc. phys. med. Erlangen, 38, 140 [1906] und A. Gutbier und M. Woernle, diese Berichte 39, 2716 [1906].

²⁾ Diese Reaction ist zuerst von Anderson bei Platinverbindungen vom Typus $(C_n H_{2n-5} NH)_2 Pt Cl_6$ beobachtet und später von Alfonso Cossa — Atti R. Acc. Lincei 2, 232 [1893] und (5) 5a, 245 [1897] — als Andersonsche Reaction bezeichnet worden.

³⁾ Diese Berichte 38, 2105 und 2107 [1905].

⁴⁾ Die Geschwindigkeit dieser Reaction ist, wie vorauszusehen war, von der Concentration und von der Menge der frei werdenden Salzsäure abhängig.

⁵⁾ Diese Berichte 39, 616 [1906].

tritt, wenn die Bildung von Halogenopalladoaten durch ein Halogenhydrat von aliphatischen Aminen bewirkt wird¹⁾.

Die aus der entsprechenden Halogenwasserstoffsäure umkrystallisirten Halogenosalze wurden lufttrocken in der schon beschriebenen²⁾ Weise analysirt.

Kürzlich haben A. Gutbier und A. Krell³⁾ gelegentlich einer Untersuchung über Halogenopalladeate auch Bromopalladeate erhalten, deren Existenz nachzuweisen Edgar F. Smith und Daniel L. Wallace⁴⁾ früher vergeblich versucht hatten; dann hat R. Möhlau⁵⁾ über höhere Chlorosalze berichtet, von denen wir auch einige dargestellt hatten, ehe diese Abhandlung erschien, und schliesslich haben wir⁶⁾ zeigen können, dass die Aethylen- und Propylen-Diammonium-tetrahalogenopalladoate ebenfalls leicht Halogen addiren und in beständige höhere Halogenosalze übergehen.

Wir haben nicht allein die oben genannten Halogenosalze, sondern auch die früher dargestellten Doppelsalze der Palladohalogenide mit den Halogenhydraten aliphatischer Basen⁷⁾, in der betreffenden Halogenwasserstoffsäure gelöst, der Einwirkung von Chlorgas bzw. von Bromdampf ausgesetzt und so wieder prächtig gefärbte, schwer lösliche Niederschläge erhalten⁸⁾.

Die so gewonnenen Halogenopalladeate sind theils vollkommen, theils nur wenig luftbeständig, in kaltem Wasser schwer und nur unter Zersetzung nach und nach löslich, während sie von heissem Wasser fast spontan unter Entbindung des addirten Halogens zerlegt werden; durch wässriges Ammoniak werden sie unter lebhafter Stickstoffentwicklung genau so reducirt, wie alle anderen höheren Halogenosalze, welche wir bereits beschrieben haben. Wir analysirten auch diese Präparate im lufttrocknen Zustande.

¹⁾ Mit unseren Befunden stimmen auch die Beobachtungen von R. Amberg, Ann. d. Chem. 341, 235 [1905], überein.

²⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 46, 23 [1905].

³⁾ Diese Berichte 38, 2385 [1905].

⁴⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 6, 380 [1894].

⁵⁾ Diese Berichte 39, 861 [1906].

⁶⁾ Diese Berichte 39, 2716 [1906].

⁷⁾ Diese Berichte 39, 1292 [1906].

⁸⁾ Diese bilden sich auch, wenn man die Lösungen der Halogenhydrate der Basen zu den mit Chlor bzw. Brom bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Palladochlorid- bzw. Bromid-Lösungen hinzufügt; die oben geschilderte Methode dürfte aber wohl vorzuziehen sein.

Experimenteller Theil.

Pyridiniumtetrachloropalladoat, $(C_5H_5N.H)_2PdCl_4$,
wird, wie alle übrigen zu beschreibenden Palladoate bei geeigneter
Concentration aus den in Salzsäure gelösten Componenten sofort, sonst
beim Einengen der vermischten Lösungen auf dem Wasserbade als
krystallinische Masse erhalten und krystallisirt aus verdünnter Salz-
säure in braungelb gefärbten, oft centimeterlangen Nadeln.

0.3918 g Sbst.: 0.1010 g Pd. — 0.3166 g Sbst.: 0.0318 g Pd.

$PdCl_4C_{10}H_{12}N_2$. Ber. Pd 26.07. Gef. Pd 25.78, 25.84.

In wässriger Lösung sich selbst überlassen, oder rascher beim Erwärmen
mit Wasser verwandelt sich das Palladoat in

Pallado-Pyridin-Chlorid, $Pd(C_5H_5N)_2Cl_2$,

das als gelb gefärbter, mikrokrystallinischer Niederschlag erhalten und mit
etwas Wasser säurefrei gewaschen wurde.

0.1239 g Sbst.: 0.0400 g Pd.

$PdC_{10}H_{10}N_2Cl_2$. Ber. Pd 31.71. Gef. Pd 32.28.

Pyridiniumhexachloropalladeat, $(C_5H_5N.H)_2PdCl_6$,
welches R. Möhlau¹⁾ kürzlich durch Vermischen einer mit Chlor
gesättigten Palladochloridlösung mit Pyridinchlorhydrat erhalten hat,
scheidet sich in Form von zinnoberroth gefärbten Prismen ab, wenn
man über die kalt gesättigte Lösung des Palladoats in verdünnter
Salzsäure einen trocknen Chlorstrom leitet.

0.1740 g Sbst.: 0.0390 g Pd. — 0.1590 g Sbst.: 0.0359 g Pd. — 0.1305 g
Sbst.: 0.0291 g Pd.

$PdCl_6C_{10}H_{12}N_2$. Ber. Pd 22.22. Gef. Pd 22.41, 22.57, 22.29.

Pyridiniumtetrabromopalladoat, $(C_5H_5N.H)_2PdBr_4$,
krystallisirt aus verdünnter Bromwasserstoffsäure in prächtig rothbraun
gefärbten Blättchen.

0.1130 g Sbst.: 0.0205 g Pd. — 0.1231 g Sbst.: 0.0223 g Pd.

$PdC_{10}H_{12}N_2Br_4$. Ber. Pd 18.16. Gef. Pd 18.14, 18.11.

Dieses Bromsalz geht unter der Einwirkung von Wasser in

Pallado-Pyridin-Bromid, $Pd(C_5H_5N)_2Br_2$,

über, das wieder als gelb gefärbter, mikrokrystallinischer Niederschlag ge-
wonnen wurde.

0.1774 g Sbst.: 0.0444 g Pd.

$PdC_{10}H_{10}N_2Br_2$. Ber. Pd 24.99. Gef. Pd 25.02.

Pyridiniumhexabromopalladeat, $(C_5H_5N.H)_2PdBr_6$,
entsteht als schwer löslicher, in dunkelblauschwarz gefärbten Prismen

¹⁾ Diese Berichte 39, 861 [1906].

krystallisirender Niederschlag, wenn man auf die kalt gesättigte Lösung des Tetrabromopalladoats in verdünnter Bromwasserstoffsäure vorsichtig Bromdampf einwirken lässt.

0.1355 g Sbst.: 0.0193 g Pd. — 0.1398 g Sbst.: 0.0199 g Pd. — 0.0989 g Sbst.: 0.0143 g Pd.

$\text{PdBr}_6\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2$. Ber. Pd 14.26. Gef. Pd 14.24, 14.23, 14.45.

α -Picoliniumtetrachloropalladoat, $(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}.\text{CH}_3.\text{H})_2\text{PdCl}_4$, wird beim Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure in braun gefärbten, meist zu Büscheln vereinigten, grossen Nadeln gewonnen.

0.1149 g Sbst.: 0.0271 g Pd. — 0.1515 g Sbst.: 0.0367 g Pd.

$\text{PdCl}_4\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2$. Ber. Pd 24.40 Gef. Pd 23.58, 23.76.

Das Doppelsalz geht bei der Behandlung mit Wasser in

Pallado- α -Picolin-Chlorid, $\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}.\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$,

über; gelb gefärbter, aus Alkohol in ebenso gefärbten, zarten Blättchen krystallisirender Niederschlag.

0.1382 g Sbst.: 0.0400 g Pd.

$\text{PdCl}_2\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl}_2$. Ber. Pd 29.29. Gef. Pd 28.94.

α -Picoliniumhexachloropalladeat, $(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}.\text{CH}_3.\text{H})_2\text{PdCl}_6$, stellt schwer lösliche, prächtig roth gefärbte, prismatische Nadeln dar.

0.1391 g Sbst.: 0.0299 g Pd. — 0.1134 g Sbst.: 0.0241 g Pd. — 0.1022 g Sbst.: 0.0215 g Pd. — 0.2460 g Sbst.: 0.0517 g Pd.

$\text{PdCl}_6\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2$. Ber. Pd 20.99. Gef. Pd 21.49, 21.25, 21.03, 21.01.

α -Picoliniumtetrabromopalladoat, $(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}.\text{CH}_3.\text{H})_2\text{PdBr}_4$, krystallisirt aus verdünnter Bromwasserstoffsäure in langen und breiten, schön braun gefärbten Nadeln¹⁾.

0.4789 g Sbst.: 0.0814 g Pd. — 0.2160 g Sbst.: 0.0369 g Pd. — 0.1868 g Sbst.: 0.0317 g Pd. — 0.1428 g Sbst.: 0.0248 g Pd. — 0.1980 g Sbst.: 0.0354 g Pd. — 0.1896 g Sbst.: 0.0313 g Pd. — 0.1396 g Sbst.: 0.0244 g Pd.

$\text{PdBr}_4\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2$.

Ber. Pd 17.33. Gef. Pd 17.00, 17.08, 17.36, 17.36, 17.87, 17.03, 17.47.

Auch dieses Bromosalz wird durch Wasser in das entsprechende Palladosamminderivat, in

Pallado- α -Picolin-Bromid, $\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}.\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$,

verwandelt, welches wie früher in Gestalt gelbroth gefärbter Blättchen erhalten wurde.

0.1872 g Sbst.: 0.0447 g Pd.

$\text{PdBr}_2\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Br}_2$. Ber. Pd 23.58. Gef. Pd 23.93.

¹⁾ Das entsprechende Hexabromopalladeat wurde wohl dargestellt, doch konnte es trotz vieler verschiedener Versuche nicht in analysenreinem Zustande isolirt werden.

Chinoliniumtetrachloropalladoat, $(C_9H_7N.H)_2PdCl_4$, scheidet sich als gelblichbraun gefärbter Niederschlag ab, welcher, aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt, ebenso gefärbte, zarte Nadeln liefert.

0.1283 g Sbst.: 0.0273 g Pd. — 0.1400 g Sbst.: 0.0298 g Pd.
 $PdCl_4C_{18}H_{16}N_2$. Ber. Pd 20.94. Gef. Pd 21.28, 21.28.

Pallado-Chinolin-Chlorid, $Pd(C_9H_7N)_2Cl_2$, entsteht unter der Einwirkung von Wasser aus dem Chloropalladoate in Form eines gelb gefärbten Niederschlages, den man mit heissem Alkohol, dann mit Aether wusch.

0.1087 g Sbst.: 0.0264 g Pd.
 $PdC_{18}H_{14}N_2Cl_2$. Ber. Pd 24.45. Gef. Pd 24.29.

Chinoliniumhexachloropalladeat, $(C_9H_7N.H)_2PdCl_6$, bildet mennigroth gefärbte Prismen¹⁾.

0.1219 g Sbst.: 0.0225 g Pd. — 0.0980 g Sbst.: 0.0181 g Pd.
 $PdCl_6C_{18}H_{16}N_2$. Ber. Pd 18.38. Gef. Pd 18.88, 18.47.

Chinoliniumtetrabromopalladoat, $(C_9H_7N.H)_2PdBr_4$, wird aus verdünnter Bromwasserstoffsäure in breiten, hellrothbraun gefärbten Nadeln erhalten²⁾.

0.1373 g Sbst.: 0.0211 g Pd. — 0.1501 g Sbst.: 0.0232 g Pd. — 0.1712 g Sbst.: 0.0267 g Pd.
 $PdBr_4C_{18}H_{16}N_2$. Ber. Pd 15.51. Gef. Pd 15.37, 15.45, 15.60.

Pallado-Chinolin-Bromid, $Pd(C_9H_7N)_2Br_2$, aus dem Bromosalz durch Erwärmen mit Wasser erhalten, stellt mikrokrySTALLISCHE, rothbraun gefärbte Blättchen dar.

0.1317 g Sbst.: 0.0269 g Pd.
 $PdC_{18}H_{14}N_2Br_2$. Ber. Pd 20.29. Gef. Pd 20.44.

Methylammoniumhexachloropalladeat, $(CH_3.NH_2.H)_2PdCl_6$, bildet ziegelroth gefärbte Blättchen und Nadeln.

0.1692 g Sbst.: 0.0476 g Pd. — 0.1202 g Sbst.: 0.0336 g Pd. — 0.1077 g Sbst.: 0.0302 g Pd.
 $PdCl_6C_9H_{12}N_2$. Ber. Pd 27.78. Gef. Pd 28.13, 27.95, 28.04.

Methylammoniumhexabromopalladeat, $(CH_3.NH_2.H)_2PdBr_6$, stellt sehr schwer lösliche, grün gefärbte, kleine Nadeln dar.

¹⁾ Siehe R. Möhlau, l. c.

²⁾ Das entsprechende Hexabromopalladeat, in Gestalt schwarzbraun gefärbter Nadeln und Prismen erhalten, ist zu leicht zersetzlich, als dass es hätte analysirt werden können.

0.2604 g Sbst.: 0.0416 g Pd. — 0.2249 g Sbst.: 0.0363 g Pd. — 0.1943 g Sbst.: 0.0315 g Pd.

$\text{PdBr}_6\text{C}_2\text{H}_{12}\text{N}_2$. Ber. Pd 16.38. Gef. Pd 15.98, 16.14, 16.22.

Aethylammoniumhexachloropalladeat, $(\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NH}_2\cdot\text{H})_2\text{PdCl}_6$, wird in Form scharlachroth gefärbter Nadeln erhalten.

0.2080 g Sbst.: 0.0551 g Pd. — 0.1687 g Sbst.: 0.0445 g Pd. — 0.0903 g Sbst.: 0.0235 g Pd.

$\text{PdCl}_6\text{C}_4\text{H}_{16}\text{N}_2$. Ber. Pd 25.90. Gef. Pd 26.49, 26.37, 26.03.

Aethylammoniumhexabromopalladeat, $(\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NH}_2\cdot\text{H})_2\text{PdBr}_6$, bildet zarte, kleine, grünlich gefärbte Nadeln.

0.1974 g Sbst.: 0.0301 g Pd. — 0.1030 g Sbst.: 0.0164 g Pd. — 0.2406 g Sbst.: 0.0384 g Pd.

$\text{PdBr}_6\text{C}_4\text{H}_{16}\text{N}_2$. Ber. Pd 15.70. Gef. Pd 15.25, 15.92, 15.96.

Propylammoniumhexachloropalladeat, $(\text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{NH}_2\cdot\text{H})_2\text{PdCl}_6$, wird in Gestalt von ziegelroth gefärbten Blättchen gewonnen.

0.1356 g Sbst.: 0.0328 g Pd. — 0.1204 g Sbst.: 0.0291 g Pd. — 0.1804 g Sbst.: 0.0438 g Pd.

$\text{PdCl}_6\text{C}_6\text{H}_{20}\text{N}_2$. Ber. Pd 24.24. Gef. Pd 24.19, 24.17, 24.28.

Propylammoniumhexabromopalladeat, $(\text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{NH}_2\cdot\text{H})_2\text{PdBr}_6$, stellt dunkelblaugrün gefärbte Blättchen und Nadeln dar.

0.3093 g Sbst.: 0.0457 g Pd.

$\text{PdBr}_6\text{C}_6\text{H}_{20}\text{N}_2$. Ber. Pd 15.07. Gef. Pd 14.78.

i-Butylammoniumhexachloropalladeat, $(\text{C}_4\text{H}_9\cdot\text{NH}_2\cdot\text{H})_2\text{PdCl}_6$, bildet bronceglänzende Blättchen.

0.1684 g Sbst.: 0.0400 g Pd.

$\text{PdCl}_6\text{C}_8\text{H}_{24}\text{N}_2$. Ber. Pd 23.32. Gef. Pd 23.75.

i-Butylammoniumhexabromopalladeat, $(\text{C}_4\text{H}_9\cdot\text{NH}_2\cdot\text{H})_2\text{PdBr}_6$, wird in Form blauschwarz gefärbter Nadeln abgeschieden.

0.1043 g Sbst.: 0.0156 g Pd.

$\text{PdBr}_6\text{C}_8\text{H}_{24}\text{N}_2$. Ber. Pd 14.50. Gef. Pd 14.95.