

0.5550 g wog, nachdem sie 2 Monate an freier Luft gelegen hatte, 0.5560 g und verlor das aufgenommene Milligramm Wasser wieder beim Trocknen. Lackmuspapier rötet der reine Phosphorstickstoff nur, wenn er längere Zeit mit Wasser auf 100° erhitzt wurde.

Im Vakuum erwärmt, beginnt er bei 760° in Phosphor und Stickstoff zu zerfallen. Versuche, die wir anstellten, um die Zersetzungsspannungen zu messen, scheiterten an experimentellen Schwierigkeiten, da alles verwendete Material vom Phosphordampf bei der hohen Temperatur angegriffen wurde. Chemisch wirksam, zu einem starken Reduktionsmittel, wird der Phosphorstickstoff offenbar erst in der Hitze infolge des eintretenden Zerfalles.

Zwei weitere Bildungsweisen für den Phosphorstickstoff P_3N_5 seien nur kurz genannt, da sie für die praktische Darstellung nicht in Betracht kommen.

Er entsteht in ziemlich unreinem Zustande beim Erhitzen eines Gemenges von Phosphorpentasulfid und Ammoniumchlorid und hinterbleibt in sehr kleinen Mengen, wenn man die Reaktionsprodukte von gelbem Phosphor oder festem Phosphorwasserstoff mit flüssigem Ammoniak genügend hoch erhitzt. Über diese interessanten Reaktionen soll später berichtet werden. Wir haben auch Versuche angestellt, ob man aus anderen Phosphorsulfiden und Ammoniak zu anders zusammengesetzten Phosphorstickstoffen gelangen könne. P_4S_7 gab uns in schlechter Ausbeute P_3N_5 (1.6 g aus 7.8 g Sulfid), P_4S_3 lieferte gar keinen Phosphorstickstoff. Einen Anhalt für die Existenz eines zweiten Phosphornitrides, daß etwa nach Analogie mit den beiden Phosphorboriden, P_3B_3 und PB, zu erwarten wäre, haben wir nicht gefunden. Vielleicht erweisen sich diese Reaktionen aber später einmal für die Konstitutionsaufklärung der Phosphorsulfide von Nutzen.

348. Ludwig Ramberg: Über Platinverbindungen von Phenylisocyanid und Benzocyanid.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Lund.]

(Eingegangen am 13. Mai 1907.)

Durch die soeben erschienene Mitteilung K. A. Hofmanns und G. Bugges¹⁾ sehe ich mich veranlaßt, die wichtigsten Resultate einer vor mehreren Jahren vorgenommenen, bisher nur in schwedischer Sprache veröffentlichten Untersuchung²⁾ im folgenden kurz wiederzugeben. Es geht aus dieser hervor, daß die von den genannten

¹⁾ Diese Berichte 40, 1772 [1907].

²⁾ Platinaföreningar af Fenylkarbylamin och Benzocyanid, Lund 1903.

Forschern beschriebene violette Verbindung $\text{Cl}_2 \text{Pt} \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}:\text{C}$ keineswegs mit der gelben Benzonnitrilverbindung $\text{Cl}_2 \text{Pt} \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CN}$ verglichen werden darf, sondern daß sie wahrscheinlich einer bisher nur wenige Repräsentanten zählenden Reihe von Platinverbindungen angehört, während die isomere farblose Isonitrilverbindung als wahres Analogon der Benzonnitrilverbindung aufzufassen ist.

Bezüglich der Analysen sei erwähnt, daß Platin, Halogene und Schwefel durch Verbrennung im Nitrostrom nach Klason bestimmt wurden. Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff wurden in üblicher Weise durch Verbrennen mit Kupferoxyd bestimmt. — Die krystallographischen Messungen wurden im hiesigen mineralogischen Institut von Hrn. Dr. J. E. Strandmark ausgeführt.

I. Verbindungen von Phenylisonitril.

1. Violette Verbindung, $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NC})_2 \text{Cl}_2]_x$.

Erhalten durch Zusatz einer wäßrigen Emulsion von Phenylisonitril¹⁾ in kleinen Portionen zu einer Lösung von überschüssigem Kaliumplatinchlorür unter heftigem Schütteln. In wenigen Minuten ist der Geruch des Isonitrils völlig verschwunden. Nach kurzem Waschen mit Wasser und Alkohol wird der Niederschlag mit Aceton gewaschen, bis eine Probe der ablaufenden Flüssigkeit beim Verdampfen keinen in Chloroform unlöslichen Rest hinterläßt; zuletzt wäscht man mit Chloroform, bis eine Probe keinen oder nur einen ganz kleinen krystallinischen Verdampfungsrückstand liefert. Die Verbindung erscheint nach dem Trocknen als blauviolettes, scheinbar amorphes Pulver, oft in Brocken zusammengeballt, die nach Reiben mit einem harten Gegenstande kupferroten Metallglanz annehmen. In Chloroform aufgeschlämmt, zeigt das Pulver rein rote Farbe.

0.1976 g Sbst.: 0.2600 g CO_2 , 0.0385 g H_2O . — 0.2050 g Sbst.: 0.0851 g Pt, 0.1207 g AgCl. — 0.2095 g Sbst.: 10.9 ccm N (19°, 750 mm).

$\text{PtC}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Cl}_2$. Ber. Pt 41.28, C 35.60, H 2.14, N 5.95, Cl 15.03.

= 471.9 Gef. » 41.51, » 35.89, » 2.18, » 5.90, » 14.56.

Die Verbindung ist in keinem der gewöhnlichen Lösungsmittel unverändert löslich. Bei andauerndem Kochen mit Chloroform oder Aceton löst sie sich, indem sie in die unten beschriebene farblose isomere Verbindung umgewandelt wird. Anilin und Pyridin lösen beim Erwärmen unter Bildung nicht näher untersuchter Additionsprodukte; von wäßriger Cyankaliumlösung wird die Verbindung schon

¹⁾ Nach Nef (Ann. d. Chem. **270**, 274) dargestellt; jedoch wurde nicht im Vakuum rektifiziert, sondern nur mit Wasserdampf destilliert.

in der Kälte schnell zerlegt, wobei Phenylisocyanid, Chlorkalium und Kaliumplatincyanoür entstehen. Auf 110—115° erhitzt, wird sie zunächst lavendelblau, dann gelblich weiß, indem sie in die isomere Form übergeht.

Es fehlt bis jetzt jeder Anhaltspunkt zur Beurteilung der Konstitution dieser interessanten Verbindung. Bei der Unmöglichkeit, ihr Molekulargewicht zu bestimmen kann man nicht einmal entscheiden, ob sie mit der unten erwähnten Verbindung gleicher prozentischer Zusammensetzung polymer oder metamer ist. Von den bisher bekannten Platinverbindungen scheint sie am nächsten der »lichttroten« amorphem Verbindung Enebuskes¹⁾, $[\text{Pt}(\text{CH}_3 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_3)_2 \text{Cl}_2]_x$, analog zu sein. Klason²⁾ faßt die letzterwähnte Substanz als Repräsentanten der nach seiner Theorie möglichen dritten isomeren Form des Typus Pt_2X_2 auf. Die Möglichkeit, daß in zwei isomeren Verbindungen $\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NC})_2 \text{Cl}_2$ einmal das Kohlenstoffatom, ein andermal das Stickstoffatom die Koordination am Platinatom bedingen könnte, scheint mir auch wert, in Betracht gezogen zu werden. — Jedenfalls ist es bemerkenswert, daß die zunächst gebildete, labile, blauviolette Form schwerer löslich ist als die stabile, farblose, in welche sie umgelagert wird.

2. Dichlor-bis-phenylisocyanidplatin, $\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NC})_2 \text{Cl}_2$.

Entsteht aus der oben erwähnten violetten Verbindung bei 4—6-stündigem Kochen mit dem 70—80-fachem Gewicht Chloroform am Rückflußkühler. Farblose, glänzende, gewöhnlich sehr gut ausgebildete, monosymmetrische Krystalle, die bei 257—258° schmelzen.

0.2177 g Sbst.: 0.2870 g CO_2 , 0.0440 g H_2O . — 0.2053 g Sbst.: 0.0848 g Pt, 0.1248 g AgCl. — 0.2157 g Sbst.: 11.2 ccm N (19°, 765 mm).

$\text{PtC}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Cl}_2$. Ber. Pt 41.28, C 35.60, H 2.14, N 5.95, Cl 15.03.
= 471.9 Gef. » 41.31, » 35.96, » 2.26, » 6.01, » 15.03.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode. Lösungsmittel Chloroform, 42.0 g.

Gelöste Sbst.	Siedepunkterhöhung	Molekulargewicht
0.208 g	0.038°	468
0.358 »	0.065°	471
0.499 »	0.098°	434

Ber. Mol.-Gew. 471.9

¹⁾ Lunds Univ. Årsskrift **22**, [1886]; Journ. für prakt. Chem. [2] **3** 358, 360 [1888].

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] **67**, 24 [1903].

»Krystallsystem: monosymmetrisch; $a : b : c = 1.1113 : 1 : 0.8391$; $\beta = 101^\circ 53'$. Formen: $a = [100]$, $c = [001]$, $p = [110]$, $m = [201]$, $w = [20\bar{1}]$, $o = [\bar{1}11]$, $x = [\bar{2}11]$. — Die Krystalle sind gewöhnlich in allen Richtungen ziemlich gleich ausgebildet, zuweilen tafelförmig nach Basis oder prismatisch nach der c -Axe.

	Gemessen	Ber.		Gemessen	Ber.
$a : c$	$= 78^\circ 7'$	—	$a : o$	$= 66^\circ 46'$	$66^\circ 44'$
$a : p$	$= 47^\circ 24'$	—	$c : m$	$= 65^\circ 8'$	$65^\circ 0'$
$p : o$	$= 45^\circ 25'$	—	$c : w$	$= 48^\circ 30'$	$48^\circ 25'$
$p : c$	$= 81^\circ 57'$	$81^\circ 59'$	$o : m$	$= 42^\circ 13'$	$42^\circ 25'$
$o : o$	$= 72^\circ 28'$	$72^\circ 23'$	$a : x$	$= 44^\circ 21'$	$44^\circ 24'$

Eine sehr vollkommene Spaltbarkeit nach Basis $[001]$, eine deutliche nach dem Prisma $[110]$. Die optische Axenebene senkrecht zur Symmetrie ebene«.

Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, sehr wenig löslich in Alkohol, etwas leichter in Benzol und Aceton. Chloroform ist das beste Lösungsmittel, 100 g lösen bei 20° $0.797 \text{ g} = 0.00169 \text{ Mol}$. Die Löslichkeit in Chloroform ist nur wenig von der Temperatur abhängig; bei Siedehitze lösen 100 g Chloroform etwa 1.5 g der Verbindung.

Beim Erhitzen der feingepulverten Verbindung im Wasserbade mit konzentrierter wäßriger Rhodankaliumlösung wird Chlor langsam gegen Rhodan ausgetauscht; bei Einwirkung von AgNO_3 oder Ag_2SO_4 findet weitgehende Zersetzung statt; über Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure siehe unter 7.

3. Braunviolette Verbindung, $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NC})_2\text{Br}_2]_x$.

Aus Phenylisocyanid und Kaliumplatinbromür in ähnlicher Weise wie das entsprechende Chlorid erhalten. Braunviolette, scheinbar amorphe Pulver, in keinem der gebräuchlichen Lösungsmittel unverändert löslich. Wird durch Kochen mit Chloroform oder durch Erhitzen auf 110° in die folgende Substanz umgewandelt.

0.1477 g Sbst.: 0.0515 g Pt (Erhitzen mit H_2SO_4 und Glühen).

$\text{PtC}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Br}_2 = 560.9$. Ber. Pt 34.73. Gef. Pt 34.87.

4. Dibrom-*bis*-phenylisocyanidplatin, $\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NC})_2\text{Br}_2$.

Wird aus der isomeren braunvioletten Verbindung in eben beschriebener Weise gewonnen. Die Umwandlung scheint hier etwas schneller als bei dem entsprechenden Chlorid zu verlaufen. Aus Chloroform wird das Bromid in farblosen, glänzenden, monosymmetrischen Krystallen erhalten. Schmp. 245° .

0.1981 g 0.0689 g Pt. — 0.2004 g Sbst.: 0.0698 g Pt, 0.1345 g AgBr.

$\text{PtC}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Br}_2$. Ber. Pt 34.73, Br 28.51.

= 560.9 Gef. » 34.78, 34.83, » 28.56.

»Krystallsystem: monosymmetrisch; $a : b : c = 1.1303 : 1 : 0.8496$, $\beta = 101^\circ 29'$. Mit dem entsprechenden Chlorid vollkommen isomorph. Formen: $a = [100]$, $c = [001]$, $p = [110]$, $m = [\bar{2}01]$, $w = [201]$, $o = [1\bar{1}1]$, $x = [\bar{2}11]$. — Die Krystalle sind gewöhnlich tafelförmig nach Basis $[001]$ ausgebildet, zuweilen prismatisch nach der c -Axe.

	Gemessen	Ber.		Gemessen	Ber.
$a : c =$	$78^\circ 31'$	—	$c : w =$	$48^\circ 17'$	$48^\circ 35'$
$a : p =$	$47^\circ 56'$	—	$a : o =$	$66^\circ 54'$	$66^\circ 45'$
$p : o =$	$45^\circ 5'$	—	$a : x =$	$44^\circ 32'$	$44^\circ 35'$
$c : p =$	$82^\circ 15'$	$82^\circ 20'$	$o : o =$	$72^\circ 58'$	$73^\circ 0'$
$c : m =$	$64^\circ 35'$	$64^\circ 34'$	$x : x =$	$54^\circ 3'$	$54^\circ 4'$

Spaltbarkeit sehr vollkommen nach Basis $[001]$ und nach dem Prisma $[110]$. Die optische Axenebene senkrecht zur Symmetrieebene.

Die Löslichkeitsverhältnisse der Verbindung sind im allgemeinen denen des Chlorids analog; 100 g Chloroform lösen bei 20° 1.29 g = 0.00230 Mol. Das Bromid wird von kalter, konzentrierter Schwefelsäure nicht angegriffen, beim Erwärmen entweichen Brom und Bromwasserstoff.

5. Dijod-bis-phenylisonitrilplatin, $\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5.\text{NC})_2\text{J}_2$.

Erhalten beim Eintragen der aus dem Chlorid mit konzentrierter Schwefelsäure gewonnenen Substanz (siehe unter 7) in wäßrige Jodkaliumlösung. Aus Chloroform umkrystallisiert, bildet die Verbindung gelbe, zuweilen große, monosymmetrische Krystalle. Schmp. 241° . Aus heiß gesättigten Lösungen scheiden sich bei schnellem Abkühlen zuweilen haarfeine Nadeln aus, die sich jedoch bald in die stabile Krystallform umwandeln. (Ähnliches wurde einmal bei dem Bromid beobachtet.)

0.3600 g Sbst.: 0.1070 g Pt (Erhitzen mit konzentrierter H_2SO_4 und Glühen). — 0.2158 g Sbst.: 0.0637 g Pt (etwas Platin ging durch Spritzen verloren), 0.1532 g AgJ.

$\text{PtC}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{J}_2 = 654.9$. Ber. Pt 29.75, J 38.78.
Gef. » 29.72, 29.52, » 38.37.

»Krystallsystem: monosymmetrisch; $a : b : c = 0.554 : 1 : 0.369$, $\beta = 99^\circ 19'$.

Trotz der weitgehenden Ähnlichkeit, die zwischen den krystallographischen Konstanten des Chlorids und des Jodids erreicht werden könnte, wenn man die a - und c -Axe des Jodids verdoppeln wollte, sind die beiden Verbindungen jedoch nicht isomorph. Teils zeigen sie keine Ähnlichkeit in der krystallographischen Ausbildung, teils ist der Winkel zwischen den prismatischen Spaltflächen ein ganz anderer beim Jodid als beim Chlorid ($57^\circ 20'$, bzw. $94^\circ 48'$).

Formen: $c = [001]$, $p = [110]$, $w = [021]$, $o = [111]$, $v = [\bar{1}11]$, $x = [221]$.

Die Basis wurde bei den gemessenen Krystallen nicht beobachtet, trat aber als ganz kleine Fläche eines bei einer anderen Krystallisation erhaltenen

Individuums hervor. Die Pyramide [221] immer ganz schmal. — Ausbildung prismatisch nach der *c*-Axe.

Gemessen	Ber.	Gemessen	Ber.
p : p = 57° 20'	—	p : o = 47° 56'	47° 40'
p : w = 66° 35'	—	p : v = 58° 7'	58° 2'
p : w = 80° 20'	—	o : o = 31° 53'	31° 35'
c : w = 35° 55'	36° 6'	v : v = 36° 17'	36° 24'
c : p = 81° 47'	81° 50'	p : x = 31° 14'	30° 47'

Eine sehr vollkommene Spaltbarkeit nach dem Prisma [110], eine weniger deutliche nach Basis [001]. Die optische Axenebene senkrecht zur Symmetrieebene. Eine Mittellinie nahe senkrecht zur Basis.«

Das Jodid ist in Chloroform bedeutend löslicher als das Chlorid und das Bromid: 100 g Chloroform lösen bei 20° 6.37 g = 0.00972 Mol. Von wäßriger Cyankaliumlösung wird das Jodid ebenso leicht wie das Chlorid und das Bromid unter Abspaltung von Phenylisocyanid angegriffen.

Wird die gelinde erwärmte Chloroformlösung des Jodids mit Jod versetzt, so scheiden sich beim Erkalten tief purpurrote, fast schwarze Nadeln des Hexajodids $\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NC})_2\text{J}_6$ (wohl als $\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NC})_2(\text{J}_3)_2$ aufzufassen) aus.

0.1291 g Subst.: 0.0217 g Pt, 0.1580 g AgJ.

$\text{PtC}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{J}_6$. Ber. Pt 16.76, J 65.50.

Gef. » 16.81, » 66.12.

Die Verbindung gibt schon bei Zimmertemperatur Jod ab.

6. Dinitrito-*bis*-phenylisocyanidplatin, $\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NC})_2(\text{NO}_2)_2$.

Um diese Verbindung darzustellen, habe ich eine Emulsion von Phenylisocyanid in kleinen Portionen unter Schütteln in eine wäßrige Lösung von Kaliumplatonitrit eingegossen. Es ist vorteilhaft, den bei jeder Zugabe entstandenen Niederschlag sogleich abzufiltrieren. Der orange-gelbe Niederschlag wird nach Waschen mit Wasser, Alkohol und etwas Aceton in siedendem Aceton gelöst; die Lösung setzt beim Erkalten lange, gelbe, haarfeine Nadeln ab; durch schnelles Verdampfen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck kann man eine weitere Menge der sehr zersetzlichen Verbindung gewinnen. Aus der Lösung genommen, werden die Krystalle bald dunkelrot mit grünem Metallganz an gewissen Flächen, indem sie Krystallaceton verlieren. Die Krystallflächen behalten aber hierbei ihren Glanz¹⁾. Beim Erhitzen im Capillarrohr werden die roten Krystalle bei 100—110° gelb, beim Erkalten wiederum rot; bei 155—160° werden sie, ohne zu schmelzen, zersetzt.

¹⁾ Vergl. Buxhoevden u. Tammann, Ztschr. für anorgan. Chem. **15**, 319 [1897].

0.1358 g Sbst.: 0.0535 g Pt. — 0.1281 g Sbst.: 12.5 cem N (14.5°, 746 mm).

PtC₁₄H₁₀N₄O₄ = 493.0. Ber. Pt 39.51, N 11.39.
Gef. » 39.40, » 11.24.

Die Verbindung ist in Alkohol und Chloroform sehr schwer löslich. Das beste Lösungsmittel ist Aceton; die gelbbraune Lösung zersetzt sich aber ziemlich schnell. 100 g Aceton lösen bei 20° 0.51 g = 0.00103 Mol. (dieser Wert ist infolge der Unbeständigkeit der Verbindung wahrscheinlich etwas zu hoch).

7. Über die Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf das farblose Chlorid Pt(C₆H₅.NC)₂Cl₂.

Beim Übergießen des feingepulverten Chlorids mit konzentrierter Schwefelsäure wird schon bei Zimmertemperatur Chlorwasserstoff entwickelt. Wird die Temperatur vorsichtig gesteigert, so tritt bei 85—90° eine sehr lebhafte Gasentwicklung ein, sie hört aber bei 100—110° wieder auf (man hat jetzt eine fast farblose, klare Lösung), um bei etwa 150° aufs neue einzusetzen; bei etwa 190° findet unter Schäumen vollständige Zersetzung statt. Wenn man das Chlorid in dem dreifachen Gewicht konzentrierter Schwefelsäure auflöst, indem man während etwa 5 Minuten auf 110—115° erhitzt, so setzt die Lösung beim Erkalten farblose, warzenförmig gruppierte Nadelchen einer Verbindung ab, deren Zusammensetzung ich noch nicht habe feststellen können, weil es in keiner Weise gelingen wollte, sie von anhaftender Schwefelsäure zu befreien, indem sie sich bei Berührung mit den verschiedensten Flüssigkeiten zersetzt. Analysen von durch Aufstreichen auf unglasiertes Porzellan von Schwefelsäure möglichst befreiten Proben stellten das Atomverhältnis Pt : Cl = 2 : 3 fest.

0.3088 g Sbst.: 0.0861 g Pt, 0.0950 g AgCl. — 0.1336 g Sbst.: 0.0410 g Pt, 0.0451 g AgCl.

Pt 27.88, Cl 7.61, Pt : Cl = 2.00 : 3.00.
» 30.69, » 8.35, » = 2.00 : 3.00.

Mit Chlorkaliumlösung bildet die Verbindung das Chlorid Pt(C₆H₅.NC)₂Cl₂ ohne Nebenprodukte zurück; wird sie in wäßrige Jodkaliumlösung eingetragen, so erhält man, wie oben angedeutet, das Jodid Pt(C₆H₅.NC)₂J₂ in fast quantitativer Ausbeute (aus 1.1 g Chlorid 1.4 g Jodid, ber. 1.5 g). Mit Bromkaliumlösung gibt sie aber nicht reines Bromid, sondern ein Gemisch von Bromid und Chlorid in nahezu äquivalenten Mengen (vielleicht eine Verbindung Pt(C₆H₅.NC)₂ClBr). Mit Rhodankaliumlösung bildet sie ein Gemisch von Chlorid und Rhodanid (letzteres vorwiegend). Diese Reaktionen beweisen die sehr bemerkenswerte Tatsache, daß das Komplex Pt(C₆H₅.NC)₂ in der Ver-

bindung noch enthalten ist, ein Zeugnis der außerordentlichen Beständigkeit dieses Komplexes.

II. Verbindungen von Benzonitril.

1. Dichlor-*bis*-benzonitrilplatin, $\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5.\text{CN})_2\text{Cl}_2$.

Erhalten durch mehrtägiges Erhitzen von Benzonitril mit Kaliumplatinchlorürlösung auf 60—70° unter häufigem Schütteln. Die Verbindung krystallisiert aus Aceton als kleine, schlecht ausgebildete, blaßgelbe Prismen oder Blättchen, welche bei 219—220° unter Zersetzung schmelzen.

0.2096 g Sbst.: 0.0867 g Pt, 0.1271 g AgCl. — 0.2248 g Sbst.: 11.6 ccm N (20°, 766 mm).

$\text{PtC}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Cl}_2 = 471.9$. Ber. Pt 41.28, Cl 15.03, N 5.95.
Gef. » 41.36, » 14.99, » 5.95.

100 g Aceton lösen bei 20° 0.657 g = 0.00139 Mol. Die Lösung ist ziemlich unbeständig, indem ein brauner, amorpher Stoff ausgeschieden wird, während die Lösung freies Benzonitril enthält.

Aus Chloroformlösung scheiden sich blaßgelbe Tafeln der Zusammensetzung $\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5.\text{CN})_2\text{Cl}_2.2\text{CHCl}_3$ ab, welche in der Luft bald unter Abgabe von Chloroform verwittern.

0.3950 g zwischen Filtrierpapier abgepreßte Sbst.: Verlust 0.1326 g.

$\text{PtC}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Cl}_2.2\text{CHCl}_3$. Ber. CHCl_3 33.59. Gef. CHCl_3 33.57.

Bei Zimmertemperatur lösen 100 g Chloroform etwa 3 g $\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5.\text{CN})_2\text{Cl}_2$. Die Chloroformlösung ist beständiger als die Acetonlösung, beim Kochen tritt aber auch hier Zersetzung ein, weshalb bei Versuchen das Molekulargewicht zu bestimmen, zwischen 345 und 395 schwankende Werte statt des berechneten 472 gefunden wurden.

Aus heißem Benzol erhält man gelbe, bald verwitternde Krystalle der Zusammensetzung $\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5.\text{CN})_2\text{Cl}_2.2\text{C}_6\text{H}_6$.

0.0626 g Sbst.: Verlust 0.0154 g.

$\text{PtC}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Cl}_2.2\text{C}_6\text{H}_6$. Ber. C_6H_6 24.9. Gef. C_6H_6 24.6.

Die Verbindung $\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5.\text{CN})_2\text{Cl}_2$ ist in heißem Benzonitril leicht löslich. Beim Erkalten scheidet die Lösung kleine, gelbe Nadelchen der Zusammensetzung $\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5.\text{CN})_2\text{Cl}_2$ ¹⁾ aus, welche gleichwie die oben beschriebenen bei 219—220° schmelzen, aber eine größere Löslichkeit in Aceton als diese besitzen, indem 100 g Aceton bei 20° 1.1—1.3 g lösen²⁾. Nach Lösen dieser Krystalle in heißem Aceton

¹⁾ Eine Verbindung $\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5.\text{CN})_4\text{Cl}_2$ scheint somit nicht existenzfähig zu sein.

²⁾ Wegen der Zersetzlichkeit der Verbindung steigt die scheinbare Löslichkeit mit der Zeit.

wurden beim Erkalten Krystalle von dem Habitus der ursprünglichen Verbindung und gleicher Löslichkeit wie diese (0.70 g auf 100 g Aceton bei 20°) erhalten; beim freiwilligen Verdampfen des Lösungsmittels scheidete sich aber neben diesen Krystallen eine kleine Menge gelber Nadelchen aus, von welchen 100 g Aceton bei 20° 1.35 g lösten. Die Verbindung scheint somit in zwei Formen zu existieren, obwohl diese nur kleine Verschiedenheiten aufweisen und leicht ineinander umgewandelt werden.

Von konzentrierter Schwefelsäure wird das Chlorid schon bei Zimmertemperatur unter Chlorwasserstoffentwicklung angegriffen. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade wird unter lebhafter Gasentwicklung eine klare Lösung erhalten, die sich indessen sehr bald unter Abscheidung brauner Flocken zersetzt. Wird die noch klare Lösung schnell abgekühlt und in Chlorkaliumlösung eingetröpfelt, so erhält man das Chlorid zurück, ohne daß erhebliche Mengen amorpher Nebenprodukte gebildet werden. Mit Jodkaliumlösung wird aber nicht reines Jodid gebildet, sondern ein Gemisch von Chlorid und Jodid. Es ist mir übrigens in keiner Weise gelungen, das Jodid rein darzustellen, da es sehr schnell in Platinjodür und Benzonitril zerfällt.

Wenn man Chlor in eine Chloroformlösung des Chlorids einleitet, so entsteht bald ein gelber, krystallinischer Niederschlag der Zusammensetzung $\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CN})_2\text{Cl}_4$.

0.2066 g Sbst.: 0.0734 g Pt. — 0.1962 g Sbst.: 0.0687 g Pt (kleiner Verlust durch Spritzen), 0.2075 g AgCl.

$\text{PtC}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Cl}_4$.	Ber. Pt 35.89,	Cl 26.13.
	Gef. » 35.53, 35.02,	» 26.15.

Diese Verbindung ist in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich; sie ist weit weniger zersetzlich als das Dichlorid. Schmp. 114—115° unter Zersetzung. Die von Henke ¹⁾ dargestellte Verbindung $2 \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CN} \cdot \text{PtCl}_4$ ist mit der soeben beschriebenen nicht identisch, und es dürfte zweifelhaft sein, ob sie ein chemisches Individuum ist.

2. Dibrom-bis-benzonitrilplatin, $\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CN})_2\text{Br}_2$.

Dargestellt durch andauerndes Erhitzen von Benzonitril (2 Mol.) mit einer Lösung von Kaliumplatinchlorür (1 Mol.) und Bromkalium (etwas mehr als 4 Mol.) auf 60—70° unter häufigem Schütteln. Der gelbe Niederschlag wird mit Wasser und Alkohol gewaschen und aus kochendem Aceton oder Chloroform umkrystallisiert. Aus Aceton

¹⁾ Ann. d. Chem. **196**, 285 [1858].

krystallisiert die Verbindung als orangegelbe Tafeln oder Prismen, die leider zu schlecht ausgebildet sind, um eine krystallographische Messung zu gestatten. Schmp. 218—220°.

0.2128 g Sbst.: 0.0743 g Pt. — 0.1984 g Sbst.: 0.0694 g Pt, 0.1313 g AgBr.

PtC₁₄H₁₀N₂Br₂ Ber. Pt 34.73, Br 28.51.
= 560.9. Gef. » 34.82, 34.98, » 28.16.

Die Analysen deuten einen geringen Chlorgehalt an. — 100 g Aceton lösen bei 20° 0.829 g = 0.00148 Mol.

Aus der Chloroformlösung erhält man gelbe, bald verwitternde Tafeln der Zusammensetzung Pt(C₆H₅.CN)₂Br₂.2CHCl₃, die zuweilen recht gut ausgebildet sind.

0.3336 g Sbst. (zwischen Filtrierpapier abgepreßt): Verlust 0.1006 g.

PtC₁₄H₁₀N₂Br₂.2CHCl₃. Ber. CHCl₃ 29.85. Gef. CHCl₃ 30.16.

Wie das Chlorid, so ist auch das Bromid in kochendem Benzonitril leicht löslich. Die Lösung scheidet beim Erkalten feine, goldgelbe Nadeln oder Prismen der Zusammensetzung Pt(C₆H₅.CN)₂Br₂ aus, welche zwar denselben Schmelzpunkt wie das direkt dargestellte Bromid zeigen, aber in der Farbe und Krystallform von diesem verschieden sind und auch eine etwas größere Löslichkeit in Aceton besitzen (100 g Aceton lösen bei 20° 0.89 g). Wenn die aus der Benzonitrillösung gewonnenen Krystalle in heißem Aceton gelöst werden, so setzt diese Lösung beim Erkalten teils orangegelbe Tafeln, teils feine, goldgelbe Nadeln ab. Somit scheint auch das Bromid in zwei Formen zu existieren, welche jedoch sehr leicht in einander übergehen. Ob es sich um Isomerie oder Dimorphie handelt, bleibt noch unentschieden.

Mit Brom in Chloroformlösung zusammengebracht, gibt das Bromid sogleich einen roten, krystallinischen, in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslichen Niederschlag der Zusammensetzung Pt(C₆H₅.CN)₂Br₄.

0.2074 g Sbst.: 0.0566 g Pt, 0.2152 g AgBr.

PtC₁₄H₁₀N₂Br₄. Ber. Pt 27.03, Br 44.37.
Gef. » 27.29, » 44.15.

Die vergleichende Untersuchung der mit einander isomeren Platinverbindungen des Phenylisocyanids und des Benzonitrils hat somit gezeigt, daß jene zu den beständigsten komplexen Platinverbindungen gezählt werden müssen und den Platinammoniak- und Platincyanverbindungen an die Seite gestellt werden können, während diese eine weit geringere Beständigkeit besitzen. Bei einigen der Phenylisocyanidverbindungen tritt eine Isomerieerscheinung noch unaufgeklärter Art auf, indem sie in einer violetten unlöslichen und einer farblosen löslichen Form auftreten. Die bei den Benzonitrilverbindungen beob-

achtete Isomerie scheint (vorausgesetzt, daß es sich hier um wirkliche Isomerie, nicht um Dimorphie handelt) von derselben Art wie die bei vielen anderen Reihen von Platinverbindungen bekannte zu sein; insbesondere erinnert die leichte Umwandelbarkeit der Isomeren an die analogen Verhältnisse der entsprechenden Platosulfidverbindungen.

349. Ludwig Ramberg: Notiz über die Äthyl-thioglykolsäure.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Lund.]

(Eingegangen am 13. Mai 1907.)

Klason¹⁾ gewann diese Säure durch Verseifen ihres Äthylesters, der aus Chloressigester und Natriumäthylmercaptid in ziemlich schlechter Ausbeute dargestellt wurde. Wegen Mangels an Material war er nicht in der Lage, die Darstellung aus Natriumchloracetat und Mercaptid zu versuchen, die nach seiner Vermutung ergiebiger sein sollte. Da ich für eine Untersuchung über die Platinverbindungen der Äthylthioglykolsäure²⁾ größere Mengen dieser Säure brauchte, so habe ich versucht, sie durch Einwirkung von Natriummercaptid (durch Auflösen von Äthylmercaptan in konzentrierter Natronlauge gewonnen) auf Natriumchloracetat in konzentrierter, wäßriger Lösung darzustellen, und dabei, wie zu erwarten war, fast quantitative Ausbeute erhalten. Durch Zusatz von überschüssiger Schwefelsäure zum Reaktionsgemisch wird die Säure als farbloses Öl ausgeschieden³⁾. Sie wird mit Äther aufgenommen und die Lösung einige Male mit Äther ausgeschüttelt. Nach Trocknen mit Chlorcalcium und Abdestillieren des Äthers wird die Säure unter vermindertem Druck rektifiziert. $K_{p_{83}}.164^{\circ}$, $K_{p_{11}}.117-118^{\circ 4)}$. Um mich von der Reinheit des Produkts zu überzeugen, ließ ich es bei etwa -12° teilweise krystallisieren (durch Abkühlen auf -15° bis -20° kann die Säure leicht zum Erstarren gebracht werden) und bestimmte den Schmelzpunkt und das spez. Gewicht sowohl des krystallisierten wie auch des flüssig gebliebenen Teiles. Es wurde für beide übereinstimmend gefunden: Schmp. -8.7° , $D_{20}^{20} = 1.1518$, $D_4^{20} = 1.1497$. Die Leitfähigkeit der

1) Lunds Univ. Årsskrift, Tom X [1873]; diese Berichte 8, 121 [1875]; Bull. Soc. Chim. 23, 441.

2) Ztschr. für anorgan. Chem. 50, 440 [1906].

3) Entgegen der Angabe Klasons ist die Säure mit Wasser mischbar, in konzentrierten Salzlösungen aber wenig löslich.

4) Bei niederen Drucken ist der scheinbare Siedepunkt in ungewöhnlich hohem Grade von der Flammengröße abhängig.