

Verhältnissen, und diese ist hier dann auch ausschlaggebend. — Übrigens kann man dieser Abhandlung entnehmen, daß die Kurve der Krystallisationsgeschwindigkeit der 68°-Säure oberhalb der beiden anderen in meiner Fig. 4 zu zeichnen ist, was auch der Erwartung entspricht.

Utrecht, van 't Hoff-Laboratorium, 11. Oktober 1911.

412. Heinrich Kirmreuther:

Dichloro-disulfamino-platosalze, ein Beitrag zur Stereoisomerie des Platins und zur Umlagerungsfähigkeit der Sulfaminsäure.

[Mitteilung a. d. Anorg.-chem. Laboratorium d. Prof. Hofmann a. d. Techn. Hochschule zu Charlottenburg.]

(Eingegangen am 16. Oktober 1911.)

Seitdem die Sulfaminsäure nach dem Verfahren von Raschig¹⁾ durch Einleiten von Schwefeldioxyd in eine Hydroxylaminchlorhydrat-Lösung leicht in reiner Form zu erhalten ist, ist sie mehrfach Gegenstand des Interesses und der Untersuchung geworden. Wie die Versuche von Divers und Haga²⁾ ergaben, ist die Sulfaminsäure charakterisiert als Derivat des Ammoniaks durch Bildung komplizierter Ammoniumverbindungen mit Quecksilber- und Silbersalzen. Auf der anderen Seite erweist sie sich nach Leitfähigkeitsversuchen von Sakurai³⁾ als starke Säure, weit stärker als die schweflige Säure, und es geht hieraus hervor, daß die Amidogruppe keineswegs die Acidität der Säure abschwächt. Sie vereinigt also basische und stark saure Eigenschaften in sich, und die Möglichkeit zu einer innerkomplexen Salzbildung, wenn solche überhaupt bei derartig einfach konstituierten Körpern auftritt, ist gegeben. So stellte auch A. Callegari⁴⁾ ihr Kupfer- und Nickelsalz her zum Vergleich mit den innerkomplexen Verbindungen dieser Metalle mit Aminosäuren, fand jedoch hierbei, daß die normalen Reaktionen des Kupfer- resp. Nickelions unverändert fortbestehen.

Raschig hat schon versucht, die Sulfaminsäure mit Platinchlorid-Chlorwasserstoffsäure in Reaktion zu bringen, erhielt aber aus der konzentrierten Lösung der letzteren unverändert jene zurück.

Ich ließ Sulfaminsäure auf Kaliumplatinchlorür einwirken und erhielt hierbei zwei Kaliumsalze vom Dichloro-disulfamino-Platin. Das leichter lösliche gelbe α -Salz $[\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{NH}_2\text{SO}_2)_2]\text{K}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

¹⁾ A. 241.

²⁾ C. 1897, I, 11.

³⁾ C. 1897, I, 12.

⁴⁾ C. 1906, II, 1118.

und das schwerer lösliche, fast farblose β -Salz $[\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{NH}_2\text{.SO}_3)_2]\text{K}_2$ enthalten beide nur die Kaliumatome in ionogener Bindung und reagieren völlig neutral.

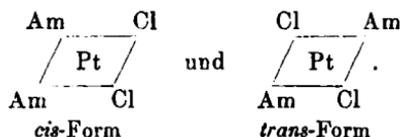
Gegen die Annahme einer Strukturisomerie der beiden Salze im Sinne der Formeln



spricht zunächst die weitgehende Übereinstimmung im chemischen Verhalten, insbesondere auch die neutrale Reaktion, die nach Formel 2 unverständlich bliebe. Ausgeschlossen aber wird die Annahme einer Strukturisomerie durch das Verhalten der beiden Salze gegen Kalilauge. Beide lösen sich darin mit intensiv goldgelber Farbe und fallen auf Säurezusatz wieder unverändert aus. Wie die Analyse des goldgelben Kaliumsalzes aus dem β -Salz bewies, werden hierbei die quaternären Salze gebildet, die sich — da nach Formel 1 keine weitere Salzbildung erfolgen kann — nur von der Formel 2 ableiten können, also Platosimine, $[\text{Cl}_2\text{.Pt}(\text{NH.SO}_3)_2]\text{K}_4$, sein müssen.

Es findet demnach in alkalischer Lösung eine Strukturverschiebung statt, und dennoch fallen beim Ansäuern die beiden verschiedenen Salze aus; diese sind also durch Strukturverschiebung nicht in einander überführbar und können nicht strukturisomer sein.

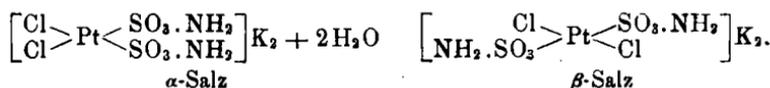
Nun kennt man vom Dichloro-platosamin $[\text{Cl}_2\text{PtAm}_2]$ schon seit langer Zeit zwei Isomere, die als Peyrones Chlorid und Reisets Chlorid unterschieden werden. Werner¹⁾ hat gezeigt, daß diese beiden stereoisomer sind nach den Bildern



Da die Unterschiede dieser beiden Formen ganz ähnlicher Art sind, wie ich sie bei meinen Salzen beobachten konnte, zögere ich nicht, auch diese für stereoisomer zu erklären und halte das α -Salz für die *cis*-Form und das β -Salz für die *trans*-Form. Der absolut strenge Beweis ließ sich zwar nicht führen, doch lassen eine Reihe von Analogien mit schon bekannten Platin-Isomerien uns mit großer Wahrscheinlichkeit die Entscheidung treffen. Die gelbe Verbindung — kräftig gefärbt — erweist sich danach als die *cis*-Form; sie ist in Wasser leichter löslich. 1 Tl. löst sich in 38 Tln. Wasser

¹⁾ Werner, Neuere Anschauungen. Braunschweig 1909, und Lehrbuch der Stereochemie. Fischer, Jena 1904.

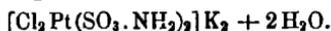
und wandelt sich unter dem Einfluß eines Überschusses von Sulfaminsäure in die stabilere *trans*-Form um. Die erheblich geringere Löslichkeit dieser (1 Tl. löst sich in 342 Tln. Wasser), die hellere Farbe und die Beständigkeit charakterisieren sie in Übereinstimmung mit schon bekannten Beispielen.



cis-Dichloro-disulfamino-kaliumplatinat,
 $[\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{SO}_3 \cdot \text{NH}_2)_2]\text{K}_2 + 2\text{H}_2\text{O}.$

5 g Kaliumplatinchlorür werden in 30 ccm Wasser gelöst, filtriert und zu der kalten Lösung 2 g Sulfaminsäure, in 10 ccm Wasser gelöst, gegeben. Die rote Farbe der Kaliumplatinchlorürlösung bleibt zunächst unverändert bestehen. Erst nach mehrstündigem Stehen geht diese zurück, und nach einem Tag haben sich aus der jetzt goldgelben Lösung große, gelbe, zu krustigen Gebilden verwachsene Krystalle ausgeschieden. Diese werden abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Die mikroskopische Betrachtung zeigt tafelförmige, gelbe Krystalle mit guter Begrenzung, schwach pleochroitisch, von hoher Doppelbrechung, parallel den Diagonalen auslöschend, von mittlerem Brechungsvermögen und guter Spaltbarkeit. Manche Krystalle zeigen natürliche, scharf ausgebildete Ätzfiguren, sie gehören wahrscheinlich der rhombischen Klasse an.

0.1654 g Sbst., mit Sodasalpeter geschmolzen: 0.0572 g Pt, 0.0827 g AgCl.
 — 0.1343 g Sbst., mit H_2SO_4 abgeraucht: 0.0455 g Pt, 0.0401 g K_2SO_4 . —
 0.1249 g Sbst., mit rauchender HNO_3 abgeraucht: 0.1007 g BaSO_4 .



Ber. Pt 34.09, Cl 12.41, K 13.63, S 11.20.

Gef. » 34.58, 33.88, » 12.37, » 13.41, » 11.07.

Die Verbindung hält das Krystallwasser sehr fest gebunden, im Vakuum über Phosphorpentoxyd erfolgt nur ganz langsame Verwitterung der Krystalle; durch Erwärmen auf 90° ist nur 1 Molekül des Krystallwassers zu entfernen, das zweite geht erst über 130° weg.

0.2108 g Sbst. bei 130° : 0.1978 g Sbst. wasserfrei.

$2\text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 6.29. Gef. H_2O 6.17.

Beim trocknen Erhitzen der Substanz erfolgt ruhige Zersetzung, Schwefeldioxyd entweicht, das weiße Sublimat gibt beim Erwärmen mit Lauge Ammoniak ab. Die gesättigte kalte Lösung (Löslichkeit bei 21° 1 Tl. Sbst. auf 38 Tle. Wasser) ist gelb gefärbt und reagiert neutral. Sie gibt mit Chlorbarium nach dem Ansäuern mit verdünnter

Salzsäure auch beim Erwärmen keine Fällung, ein Beweis, daß die Amidosulfonsäure in der inneren Sphäre komplex gebunden, dadurch vor der hydrolytischen Spaltung geschützt ist. Auf Zusatz von Silbernitrat zu der Lösung des Komplexsalzes fällt in reichlicher Menge ein flockiges, gelbes Silbersalz aus, das von verdünnter Salpetersäure leicht gelöst wird; langsam erfolgt dann neuerliche Trübung und Fällung von Chlorsilber. Überchlorsäure fällt das Kalium sofort als Perchlorat. In Lauge löst sich die Verbindung sehr leicht mit intensiv goldgelber Farbe auf; beim Ansäuern krystallisiert sie unverändert in gelben Tafeln von rhombischem Umriß aus. Ammoniak wirkt lösend wie Lauge; langsam in der Kälte, rascher beim Anwärmen entfärbt sich die Lösung unter Bildung von Dichlordiamin-Platin. Ebenso verdrängt Pyridin die Amidosulfonsäure aus dem Komplex, wodurch in kleinen, verfilzten, gelblichen Nadeln das von Jörgensen¹⁾ dargestellte und von Werner²⁾ als *trans*-Form angesprochene Dichloro-dipyridin-Platin erhalten wurde.

0.1146 g Sbst.: 0.0523 g Pt, 0.0746 g AgCl.

(Pt. Py₂)Cl₂. Ber. Pt 45.99, Cl 16.74.

Gef. » 45.64, » 16.09.

Ausgehend von dem *cis*-Dichloro-disulfamino-kaliumplatinit sollte man auch die *cis*-Form des Dichloro-dipyridin-Platins erwarten. Daß bei Eintritt neuer Gruppen in das komplexe Radikal derartige Konfigurationsänderungen häufig auftreten, darauf hat Werner³⁾ erst in jüngster Zeit hingewiesen.

trans-Dichloro-disulfamino-kaliumplatinit,
 $[\text{Cl}_2.\text{Pt}(\text{SO}_3.\text{NH}_2)_2]\text{K}_2$.

Diese Verbindung wird erhalten, wenn man mehr als 2 Mol. Amidosulfonsäure auf 1 Mol. Kaliumplatinchlorür einwirken läßt. Es erwies sich am vorteilhaftesten, 5 g Kaliumplatinchlorür in 30 ccm Wasser zu lösen und hierzu 5 g Sulfaminsäure in 30 ccm Wasser zu geben. Nach eintägigem Stehen hat sich wieder zunächst das oben beschriebene gelbe α -Salz abgeschieden; in geringer Menge mischt sich diesem bereits ein feinkrystalliner, blaßgelber Niederschlag bei. Nach dem Abfiltrieren von dieser ersten Ausscheidung fällt am zweiten oder dritten Tag die reine *trans*-Form allein aus. Es muß demnach unter dem Einfluß des Überschusses an Sulfaminsäure die Umwandlung der *cis*-Form in die *trans*-Form vor sich gehen. Rascher wird das β -Salz erhalten, wenn man die Sulfaminsäure mit dem Kalium-

¹⁾ J. pr. [2] 33, 504 [1886].

²⁾ Werner, Lehrbuch der Stereochemie. Fischer, Jena 1911.

³⁾ B. 44, 873 [1911].

platinchlorür bei Wasserbadwärme reagieren läßt. Nach 2—3 Stunden hat die Lösung eine kanariengelbe Farbe angenommen, und beim Erkalten scheidet sich das *trans*-Dichloro-disulfamino-kaliumplatinit wasserfrei in reinen, fast farblosen, stark verfilzten Nadeln mit schiefer Auslöschung und schwacher Doppelbrechung aus. Beim Umkrystallisieren aus Wasser, in dem die Verbindung in der Kälte nur sehr wenig (1 Tl. löst sich bei 21° in 342 Tln. Wasser), in der Wärme leichter löslich ist, fällt sie in kleinen, wetzsteinähnlichen, oft sternchenförmig über einander gelegten Krystallen aus, die doppeltbrechend parallel den Diagonalen auslöschen.

0.1439 g Sbst.: 0.0523 g Pt. — 0.1232 g Sbst.: 0.0441 g Pt, 0.0645 g AgCl. — 0.1398 g Sbst.: 0.1184 g BaSO₄. — 0.1180 g Sbst.: 0.0389 g K₂SO₄.

[Cl₂Pt(SO₂.NH₂)₂]₂K₂. Ber. Pt 36.38, S 11.89, Cl 13.24, K 14.55.
Gef. » 36.34, 35.79, » 11.64, » 12.94, » 14.80.

In den qualitativen Reaktionen zeigt die wasserfreie *trans*-Verbindung sich nicht verschieden von der oben beschriebenen *cis*-Form. Die wäßrige Lösung reagiert neutral, mit Silbernitrat fällt ein flockiger, hellgelber Niederschlag aus, der von verdünnter Salpetersäure leicht gelöst wird. In Lauge löst sich auch das β-Salz mit intensiv goldgelber Farbe. Pyridin wirkt ein unter Bildung des *trans*-Dichlorodipyridin-Platins, das nach dem Abdampfen im Vakuum in Wasser ungemein schwer löslich in spitz gezahnten Nadeln, zu Sternchen geordnet, krystallisiert.

0.1176 g Sbst.: 0.0536 g Pt, 0.0782 g AgCl.
Cl₂PtPy₂. Ber. Pt 45.99, Cl 16.74.
Gef. » 45.57, » 16.44.

trans-Dichlor-diiminosulfon-tetrakaliumplatinit,
[Cl₂Pt(NH.SO₂)₂]₄K₄.

1 g des β-Salzes werden in wenig Wasser aufgeschlämmt und mit etwas mehr reiner Kalilauge (Merck) versetzt, als zur Lösung nötig ist. Auf Zusatz von absolutem Alkohol scheiden sich aus der goldgelben Flüssigkeit ölige Tropfen ab, die beim Abkühlen zu einer krystallinen Masse erstarren. Diese wird mehrmals zur Entfernung des überschüssigen Kaliumhydroxyds mit absolutem Alkohol gewaschen, danach mit Äther und im Vakuum getrocknet. Intensiv gelbe, radialstrahlige zusammengesetzte Prismen, doppeltbrechend.

0.1467 g Sbst.: 0.0454 g Pt, 0.0840 g K₂SO₄. — 0.1045 g Sbst.: 0.0331 g Pt, 0.0457 g AgCl.

[Cl₂Pt(NH.SO₂)₂]₄K₄. Ber. Pt 31.86, K 25.49, Cl 11.60.
Gef. » 31.67, 30.95, » 25.71, » 10.80.

In Wasser löst sich das Tetrakalium-Salz leicht mit tiefgelber Farbe, die Lösung reagiert stark alkalisch, herrührend von weitgehender Hydrolyse. Beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure fällt sofort wieder das fast farblose *trans*-Dikalium-Salz in spitz rhomboidalen Krystallen aus.

Dibrom-disulfamin-kaliumplatinit, $[\text{Br}_2\text{Pt}(\text{SO}_3\cdot\text{NH}_2)_2]\text{K}_2$.

2 g der *trans*-Dichlorverbindung werden mit etwas mehr als 2 Mol. Bromkalium in 100 ccm Wasser zum Sieden erhitzt. Die Umsetzung erfolgt langsam, zunächst scheidet sich ein orangegelber, krystalliner Niederschlag ab, der bei weiterem Erwärmen in Lösung geht. Beim Erkalten fällt die Dibromverbindung prächtig krystallisierend aus. Kurze, hellorangefarbene Prismen mit beiderseits aufgesetzten Domen, im durchfallenden Licht hellgelb gefärbt, im polarisierten Licht mit lebhaften Interferenzfarben, parallel der langen Achse auslöschend.

0.1434 g Sbst.: 0.0450 g Pt. — 0.1901 g Sbst.: 0.1405 g BaSO_4 .

$[\text{Br}_2\text{Pt}(\text{SO}_3\cdot\text{NH}_2)_2]\text{K}_2$. Ber. Pt 31.20, S 10.24.

Gef. » 31.38, » 10.14.

Beim Erhitzen erfolgt ruhige Zersetzung, Schwefeldioxyd entweicht, Ammoniumsalze sublimieren weg. Das Sublimat und der Rückstand, in verdünnter Salpetersäure aufgenommen, geben mit Silbernitrat Fällung von Bromsilber. Die Verbindung ist in der Kälte in Wasser kaum löslich, auch in der Wärme nur schwer mit gelber Farbe. In verdünnter Kalilauge löst sie sich in der Kälte goldgelb und wird aus der Lösung durch Säurezusatz wieder gefällt.

Dijod-disulfamin-kaliumplatinit, $[\text{J}_2\text{Pt}(\text{SO}_3\cdot\text{NH}_2)_2]\text{K}_2$.

2 g des *trans*-Dichlor-disulfamin-kaliumplatinitis werden mit etwas mehr als 2 Mol. Jodkalium in 100 ccm Wasser auf dem Wasserbad erwärmt. In dem Maße, wie die Chlorverbindung in Lösung geht, färbt sich die Flüssigkeit tiefdunkelbraun, und ein rotbrauner, glänzend krystalliner Niederschlag fällt aus. Man setzt das Erwärmen noch einige Minuten fort und filtriert alsdann ab. Bei zu langem Erwärmen findet teilweise Zersetzung unter Platinmetall-Abscheidung statt. Kleine, beiderseits durch aufgesetzte Domen abgestumpfte Prismen, doppelbrechend parallel der Längsachse auslöschend, schwach pleochroitisch von heller braun nach dunkler braun.

0.1500 g Sbst.: 0.0415 g Pt, 0.0368 g K_2SO_4 . — 0.1685 g Sbst.: 0.1097 g JAg.

$[\text{J}_2\text{Pt}(\text{SO}_3\cdot\text{NH}_2)_2]\text{K}_2$. Ber. Pt 27.12, K 10.84, J 35.32.

Gef. » 27.66, » 11.02, » 36.19.

Beim trocknen Erhitzen schwärzen sich die Krystalle, alsdann sublimieren Jod und Ammoniumsalze weg, die mit Lauge Ammoniak abgeben. Geruch nach Schwefeldioxyd. In der Kälte in Wasser

kaum löslich, geht die Jodplatin-Verbindung beim Anwärmen langsam mit gelber Farbe in Lösung. Silbernitrat fällt aus dieser Jodsilber aus. Mit Chlorbarium entsteht keine Trübung, die auf Hydrolyse der Sulfaminsäure hindeutete. Der durch Strukturverschiebung des Sulfaminsäure-Restes bedingte saure Charakter der Verbindung gibt sich durch die glatte Löslichkeit in Lauge zu erkennen. Aus der tiefgelben, alkalischen Lösung fällt beim Ansäuern die Jodverbindung wieder aus.

418. N. Zelinsky: Über Dehydrogenisation durch Katalyse.

[Aus dem Laboratorium für organische Chemie der Universität Moskau.]

(Eingegangen am 23. Oktober 1911.)

In vorliegender vorläufiger Mitteilung will ich die Aufmerksamkeit auf die sehr glatt verlaufende Dehydrogenisation der Hexamethylen-Kohlenwasserstoffe durch Katalyse lenken. Als vortrefflicher Katalysator erscheint in diesem Falle Palladium in Form von Palladiumschwarz, welches in passender Weise¹⁾ dargestellt, sehr aktiv ist. Weniger energisch wirkt Palladiumasbest. Die katalytische Dehydrogenisation von Hexamethylen und Methyl-hexamethylen vollzieht sich unter den von mir ermittelten Bedingungen in der Weise, daß zugleich alle sechs Atome Wasserstoff von dem Hexamethylenring abgespalten werden. Der durch den Katalysator passierte Kohlenwasserstoff enthält nicht die Zwischenprodukte der Dehydrogenisation: das Tetrahydro- und Dihydro-benzol. Die Dehydrogenisation der genannten Polymethylen-Kohlenwasserstoffe beginnt schon bei 170° und verläuft ziemlich energisch bei 200°. Wir haben hier eine katalytisch vor sich gehende Dehydrogenisation schon bei jener Temperatur, welche nach Sabatier und Senderens für Hydrogenisationsprozesse in Gegenwart von Nickel am günstigsten erscheint. Gleichzeitig mit dem Steigen der Temperatur wächst auch die Geschwindigkeit der Dehydrogenisation unter dem Einfluß des Palladiums und erreicht das Maximum gegen 300°. Aber auch bei dieser Temperatur verläuft dieser Prozeß glatt: als gasförmiges Spaltprodukt erscheint nur Wasserstoff, als flüssiges Benzol bzw. Toluol. Die Umwandlung der Hexamethylene in aromatische Kohlenwasserstoffe wird also durch tieferen Zerfall des Kohlenwasserstoffgerüsts unter

¹⁾ Durch Reduktion von Palladiumammoniumchlorür, $\text{Pd}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_4$, mittels Ameisensäure in Gegenwart von Alkali.