

hältnissen zwischen Arsen und Wolfram gute Resultate. Bei der Arsenbestimmung in Wolfram-Erzen verfährt man in folgender Weise: Das fein gepulverte Erz wird mit der sechsfachen Menge Soda unter Zusatz von etwa 1 g Natriumsuperoxyd durch Schmelzen im Platintiegel aufgeschlossen, die Schmelze mit Wasser ausgelaugt, die Lösung vom Rückstand abfiltriert und letzterer mit sodahaltigem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wird eingeengt, neutralisiert und unter Zugabe von 10 ccm Phosphorsäure (1.7) und ca. 150 ccm Salzsäure (1.16) destilliert, wie oben angegeben.

A n h a n g.

Die Schnelligkeit, mit der das Arsen bei Gegenwart von Kupferchlorür und Kaliumbromid übergetrieben wird, veranlaßte uns, nur einige Versuche über die Trennung des Arsens von Vanadin und Molybdän auszuführen, da aus der Literatur hervorgeht, daß bei gleichzeitiger Anwesenheit von Molybdän- und Vanadinsäure die Entfernung der letzten Reste des Arsens Schwierigkeiten macht.

Wir fanden, daß die Trennung auch bei Abwesenheit der Phosphorsäure bei nur einmaliger Destillation gelingt, wenn als Reduktionsmittel Kupferchlorür bei Anwesenheit von Bromkalium benutzt wird.

Angew. 0.0462 g As, 0,5 g V_2O_5 , 0,7 g MoO_3 . Gef. 0.0462 g As.

347. L. Tschugaeff und M. Grigorjeff: Über Komplexverbindungen, welche zugleich Platin und Hydrazin enthalten.

[Vorläufige Mitteilung.]

[Aus dem Chemischen Laboratorium der K. Universität zu St. Petersburg.]

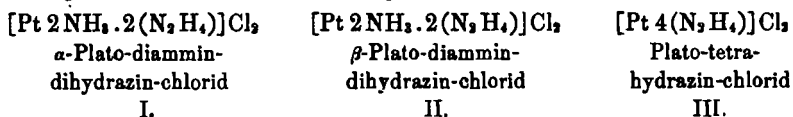
(Eingegangen am 6. Juli 1914.)

Zurzeit kennt man noch keine Platinverbindungen mit komplex gebundenem Hydrazin. Versucht man derartige Verbindungen in üblicher Weise z. B. durch Einwirkung von freiem Hydrazin auf lösliche Chloroplatinite in wäßriger Lösung darzustellen, so wird das gesamte Platin nach wenigen Augenblicken reduziert und als Platinschwarz ausgefällt. Hydrazin ist ja auch bekanntlich zur analytischen Abscheidung von Platin empfohlen worden.

Hydrazinhaltige Platinkomplexe lassen sich dagegen unschwer darstellen, wenn man die Gegenwart von Wasser möglichst ausschließt.

Im Folgenden sollen zunächst drei Komplexverbindungen beschrieben werden, welche nach ihrer Zusammensetzung und Eigenschaften

den längst bekannten Ammoniak- und Amin-Verbindungen des zweiwertigen Platins vollkommen entsprechen:



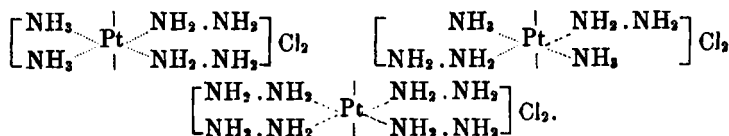
Die ersten zwei mit einander isomeren Verbindungen, welche zugleich Ammoniak und Hydrazin enthalten, lassen sich durch Wechselwirkung von Hydrazinhydrat mit Peyronneschem Chlorid bzw. mit dem Chlorid der II. Reisetzen Base darstellen.

Die dritte Verbindung, welche dem Chlorid der I. Reisetzen Base vollkommen entspricht, ließ sich auf zwei verschiedene Weisen erhalten: 1) Durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf das von dem einen von uns für die Darstellung komplexer Platinverbindungen empfohlene¹⁾ Tripropyl-ammonium-chloroplatinat, $[(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{NH}]\text{PtCl}_4$, in Chloroformlösung, gemäß der Gleichung:

$[\text{PtCl}_4] \cdot [\text{NH}(\text{C}_3\text{H}_7)_3] + 4\text{N}_2\text{H}_4 = [\text{Pt } 4\text{N}_2\text{H}_4]\text{Cl}_2 + 2(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{N} \cdot \text{HCl}$,
 und 2) durch Zusammenwirken von Hydrazinhydrat mit Komplexverbindungen, welche den beiden Reihen $[\text{Pt} \cdot 2\text{R}_2\text{S} \cdot \text{Cl}_2]$ bzw. $[\text{Pt} \cdot \text{R} \cdot \text{S}(\text{CH}_2)_2 \cdot \text{S} \cdot \text{R} \cdot \text{Cl}_2]$ angehören. Die beiden Reaktionen spielen sich nach den folgenden Gleichungen ab:

$[\text{Pt} \cdot 2\text{R}_2\text{S} \cdot \text{Cl}_2] + 4\text{N}_2\text{H}_4 = [\text{Pt } 4\text{N}_2\text{H}_4]\text{Cl}_2 + 2\text{R}_2\text{S}$;
 $[\text{Pt} \cdot \text{R} \cdot \text{S}(\text{CH}_2)_2 \cdot \text{S} \cdot \text{R} \cdot \text{Cl}_2] + 4\text{N}_2\text{H}_4 = [\text{Pt } 4\text{N}_2\text{H}_4]\text{Cl}_2 + \text{R} \cdot \text{S}(\text{CH}_2)_2 \cdot \text{S} \cdot \text{R}$,
 indem die organischen Sulfide mit außerordentlicher Leichtigkeit durch Hydrazin verdrängt werden.

Auf Grund ihrer Bildungsweisen, Zusammensetzung und sonstigen Eigenschaften schreiben wir den eben erwähnten drei Verbindungen die folgenden Koordinationsformeln zu:

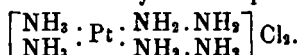


Dem Hydrazin kommt hierbei die »Koordinations-Kapazität« 1 zu, wogegen diese bekanntlich beim Äthylendiamin und Trimethylen-diamin 2 beträgt. Dieser Unterschied steht jedenfalls im Zusammenhang mit der außerordentlichen Beständigkeit der 5- und 6-gliedrigen Ringe bei Komplexverbindungen und mit der bedeutend geringeren Tendenz, welche unter sonst gleichen Umständen zur Bildung von 3-, 4-, 7- usw. gliedrigen Ringen besteht. Damit wollen wir gar

¹⁾ L. Tschugaeff, C. r. 159 [1914].

nicht sagen, daß Komplexverbindungen mit zweifach an den Platinaten gebundenem Hydrazin, also cyclische Platinhydrazinverbindungen überhaupt nicht existenzfähig seien. Vielmehr sind wir gerade damit beschäftigt, Bedingungen aufzusuchen, unter welchen derartige Verbindungen darstellbar bezw. existenzfähig sind.

α -(*cis*)-Diammin-dihydrazin-plato-chlorid,



Die Einwirkung von Hydrazinhydrat (4–6 ccm) auf Peyronnes Chlorid (1 g) findet unter Selbsterwärmung statt. Ist nach ein paar Minuten alles gelöst, so fügt man ohne Zögern (sonst tritt leicht Zersetzung ein) überschüssigen Alkohol hinzu, wodurch ein fast farbloses bezw. mit einer Spur Platin gräulich gefärbtes Öl abgeschieden wird, welches nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Die von der Mutterlauge getrennten Krystalle werden mehrmals mit absolutem Alkohol, danach mit Äther ausgewaschen, kurze Zeit an der Luft und schließlich über Phosphorperoxyd getrocknet. Die Analyse ergab auf die Formel $[\text{Pt} \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4]\text{Cl}_2$ stimmende Zahlen:

0.1055 g Sbst.: 0.0563 g Pt. — 0.1243 g Sbst.: 25.7 ccm N (18°, 754 mm).

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2 \cdot (\text{N}_2\text{H}_4)_2]\text{Cl}_2$. Ber. Pt 53.57, N 23.07.

Gef. > 53.36, • 23.57.

Die Verbindung stellt kleine farblose prismatische Krystalle vor, welche außerordentlich leicht löslich sind in Wasser, dagegen kaum in andren gebräuchlichen Lösungsmitteln. Aus konzentrierter Lösung läßt sie sich auf Zusatz von Alkohol wieder ausfällen. In festem Zustande bleibt sie während einiger Tage unverändert, dann tritt aber unvermeidlich unter Abscheidung von Platinschwarz Zersetzung ein. Noch viel schneller zersetzt sich die Verbindung in wäßriger Lösung und zwar meistens nach 15–20 Minuten bei Zimmertemperatur. Trotzdem konnte die elektrische Leitfähigkeit bestimmt werden: $\mu = 236.3$ bei 25° und $V = 250$ l.

Ebenso wie das Chlorid zeichnen sich auch die meisten übrigen Salze der Base $\left[\begin{array}{l} \text{NH}_3 : \text{Pt} : \text{N}_2\text{H}_4 \\ \text{NH}_3 : \text{N}_2\text{H}_4 \end{array} \right] (\text{OH})_2$ durch Leichtlöslichkeit aus. In konzentrierter Lösung wird das Chlorid vom festen Jodkalium gefällt, und der farblose Niederschlag kann aus warmem Wasser in großen Krystallen erhalten werden. Ferner erzeugt Kalium-chloro-platinat einen flockigen Niederschlag von grünlicher Farbe.

Recht auffallend ist das Verhalten der *cis*-Verbindung gegenüber Salzsäure. Wird eine wäßrige Lösung des Chlorids mit Salzsäure versetzt, so erhält man eine reichliche krystallinische Fällung.

Der mit Alkohol und Äther ausgewaschene und über P_2O_5 getrocknete Niederschlag ergab bei der Analyse auf die Formel eines Dichlorhydrats stimmende Zahlen:

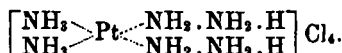
$$0.0687 \text{ g Sbst.: } 0.0302 \text{ g Pt. — } 0.1161 \text{ g Sbst.: } 19.55 \text{ ccm N (18.9}^\circ, 753 \text{ mm).}$$

$$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2 \cdot (\text{N}_2\text{H}_5)_2] \text{Cl}_2, 2 \text{ HCl Ber. Pt 44.66, H 19.22.}$$

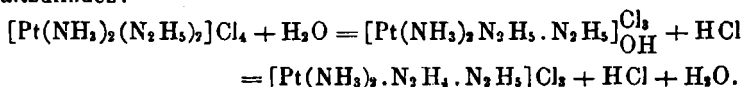
$$\text{Gef. } > 43.96, > 19.09.$$

Das Dichlorhydrat zeichnet sich durch viel geringere Löslichkeit als das ursprüngliche Chlorid aus und durch bedeutend größeren Beständigkeitsgrad. Es läßt sich nämlich in trockenem Zustande wochenlang unverändert aufbewahren, und auch in wäßriger Lösung ist es verhältnismäßig stabil.

Die Fähigkeit, Salzsäure zu binden, welche bekanntlich den Platon-tetramminsalzen im allgemeinen abgeht, steht im gegebenen Falle offenbar mit der Gegenwart des Hydrazins im Molekül der Komplex-Verbindung im Zusammenhang. Wie bereits hervorgehoben wurde, nimmt hierbei jedes Hydrazinmolekül nur je eine Koordinationsstelle ein, ist demnach nur mit einem Stickstoffatom an das Platinatom gebunden. Von den beiden NH -Gruppen bleibt mithin eine frei, und sie erhält begreiflicherweise die Fähigkeit in den »Ammoniumzustand« überzugehen:

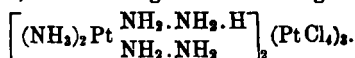


Das Dichlorhydrat ist aber zum Teil hydrolytisch gespalten und zeigt saure Reaktion gegenüber Lackmus und Phenolphthalein. Die Hydrolyse scheint hierbei in erster Linie nach der folgenden Gleichung stattzufinden:



Versetzt man nämlich eine wäßrige Lösung des Chlorhydrates mit Kaliumchloroplatinat, so entsteht ein reichlicher krystallinischer Niederschlag von rosaroter Farbe mit einem Stich ins Braune. Die Analyse des mit kaltem Wasser gewaschenen, abgepreßten und über Phosphorpentoxyd getrockneten Körpers ergab auf das Chloroplatinat der Base $\left[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2 \begin{array}{c} \text{N}_2\text{H}_4 \\ \text{N}_2\text{H}_5 \end{array} \right] (\text{OH})_2$ scharf stimmende Zahlen.

0.0999 g Sbst.: 0.0609 g Pt. — 0.1300 g Sbst.: 0.0796 g Pt. — 0.1070 g Sbst.: 10.1 ccm N (21.2°, 761.5 mm). — 0.1166 g Sbst.: 11.2 ccm N (23°, 758 mm). — 0.1312 g Sbst.: 0.0354 g Cl (durch Titration ermittelt).



$$\text{Ber. Pt 61.08, N 10.53, Cl 26.62.}$$

$$\text{Gef. } > 60.96, 61.23, > 10.71, 10.74, > 27.00.$$

Wird das obige Dichlorhydrat mit überschüssiger, etwa halbverdünnter Salzsäure zum Kochen bzw. auf dem Wasserbade erwärmt, so findet im Verlauf von einigen Minuten vollkommene Zersetzung unter Gelbfärbung statt.

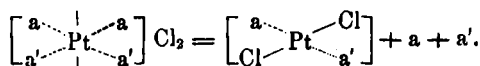
Die von der Mutterlauge abgetrennte gelbe Krystallmasse wurde mit kaltem Wasser ausgewaschen und das Filtrat mit konzentrierter Salzsäure versetzt. Der hierbei entstehende schneeweiße Niederschlag enthielt kein Platin und konnte durch seine physikalischen Eigenschaften (Krystallform usw.) und chemische Reaktionen als Hydrazinchlorhydrat identifiziert werden. Die auf dem Filter zurückgebliebenen gelben Krystalle erwiesen sich als mit dem bekannten Peyronneschen Chlorid identisch, und zwar lag letztere Verbindung in ziemlich reinem Zustande vor. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus heißem, mit ein Paar Tropfen Salzsäure versetztem Wasser ergab die Analyse:

0.1066 g Sbst.: 0.0690 g Pt. — 0.1202 g Sbst.: 0.0783 g Pt. — 0.1129 g Sbst.: 9.55 ccm N (18°, 759 mm).

[Pt(NH₂)₂Cl₂]. Ber.¹⁾ Pt 65.06, N 9.03.
Gef. > 64.72, 65.14, > 9.70.

Mit überschüssigem Ammoniak versetzt lieferte die Verbindung unter Abscheiden von einer kaum wägbaren Spur Platin das I. Reisetzsche Chlorid, welches mit Kaliumchloroplatinat das charakteristische Magnussche Salz ergab.

Bekanntlich liefert eine gemischte Platotetraminverbindung [Pt2a.2a']Cl₂, welche durch Anlagerung von 2a' an die Verbindung [Pt2a.Cl₂] der *cis*-Reihe (der Semidiamminreihe nach der älteren Nomenklatur) bzw. durch Anlagerung von 2a an die entsprechende Verbindung [Pt2a'.Cl₂] entstanden ist, beim Erwärmen für sich auf höhere Temperatur oder durch Kochen mit Salzsäure in der Regel eine gemischte Verbindung [Pt a.a', Cl₂] der *trans*-Reihe (Platosaminreihe). Diese durch die klassischen Untersuchungen von Cleve und besonders von Jörgensen festgestellte Tatsache läßt sich nach A. Werner unter Zuhilfenahme der Voraussetzung in eleganter Weise erklären, daß die Abspaltung von je zwei Molekülen Ammoniak bzw. Aminen immer in der *trans*-Stellung stattfindet:

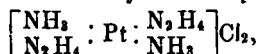


Die eben geschilderten Resultate zeigen, daß es auch Fälle gibt, in welchen die Abspaltung in *cis*-Stellung erfolgt und zu einem Vertreter der *cis*-Reihe führt. Höchstwahrscheinlich rührt ein solches

¹⁾ Ber. für $\left[\text{Pt} \begin{array}{c} \text{NH}_3 \\ \text{N}_2\text{H}_4 \end{array} \text{Cl}_2 \right]$. Pt 61.92, N 13.32.

abweichendes Verhalten bei der gemischten Diammin-dihydrazin-Verbindung von der verhältnismäßig großen Geschwindigkeit her, mit welcher die Bindung zwischen N_2H_4 und Pt entsteht und wieder losgetrennt wird. Ob es sich hierbei auch um festere Bindung zwischen NH_3 und Pt als zwischen N_2H_4 und Pt im Sinne des chemischen Gleichgewichts handelt, muß vorerst dahingestellt werden.

β -(*trans*-)Diammin-dihydrazin-plato-chlorid,



läßt sich in ganz ähnlicher Weise wie die isomere *cis*-Verbindung aus dem II. Reiserschen Chlorid und Hydrazinhydrat darstellen, allerdings mit dem Unterschied, daß hier auf Zusatz von Alkohol das gemischte Chlorid sofort in farblosen, mikroskopischen Nadelchen ausfällt.

0.0660 g Sbst.: 0.0353 g Pt. — 0.1080 g Sbst.: 21.7 ccm N (20.1°, 767 mm).
— 0.1083 g Sbst.: 21.55 ccm N (19.1°, 757.5 mm).

$[Pt(NH_3)_2 \cdot (N_2H_4)_2] Cl_2$. Ber. Pt 53.57, N 23.07.

Gef. » 53.48, » 23.00, 22.71.

Das Chlorid der β -(*trans*-)Base zeichnet sich durch größeren Beständigkeitsgrad und durch etwas geringere Löslichkeit als die entsprechende α -(*cis*-) Verbindung aus. Es wird ebenso wie diese mit Kaliumjodid gefällt, Kaliumchloroplatinat erzeugt aber damit einen rosaroten Niederschlag, welcher sich bald unter Dunkel färben verändert. Diese Eigenschaften zeigen bereits zur Genüge, daß in der α - und β -Modifikation nicht identische, sondern isomere Körper vorliegen, was auch in ihrem Verhalten gegenüber Salzsäure weitere Bestätigung findet. Allerdings kommt auch dem Chlorid der β -Base die Fähigkeit zu, mit Salzsäure ein verhältnismäßig stabiles und schwer lösliches Dichlorhydrat zu bilden.

0.0999 g Sbst.: 0.0448 g Pt. — 0.1152 g Sbst.: 19.2 ccm N (18.5°, 756.5 mm).
— 0.1340 g Sbst.: 0.1773 g AgCl.

$[Pt(NH_3)_2 \cdot (N_2H_4)_2] Cl_2, 2HCl$. Ber. Pt 44.66, N 19.22, Cl 32.44.

Gef. » 44.85, » 19.01, » 32.73.

Doch ist das β -Chlorhydrat von dem α -Produkt vollkommen verschieden. U. a. entsteht aus ihm beim Erhitzen mit Salzsäure kein Peyronnesches Chlorid, sondern ganz andre Produkte, deren Studium indessen noch nicht abgeschlossen ist.

Tetrahydrazin-platochlorid, $[Pt(NH_2 \cdot NH_2)_4] Cl_2$.

Wie bereits erwähnt, kann diese Verbindung bequem beim Versetzen von Tripropyl-ammonium-chloroplatinat (1 g), das in überschüssigem Chloroform (10 ccm) aufgelöst wird, mit Hydrazinhydrat (2—2½ ccm) dargestellt werden. Die Ingredienzien werden bis zum Ver-

schwinden des zunächst entstehenden rosaroten, krystallinischen Niederschlages geschüttelt, alsdann mit absolutem Alkohol versetzt und der reichliche Niederschlag auf dem Filter mit Alkohol und schließlich mit Äther angewaschen. Die Analyse eines exsiccatorrocknen Präparates ergab:

0.1304 g Sbst.: 0.0640 g Platin. — 0.1165 g Sbst.: 29.4 ccm N (20.5°, 755 mm). — 0.1236 g Sbst.: 0.932 g AgCl.

[Pt(N₂H₄)₄]Cl₂. Ber. Pt 49.51, N 28.42, Cl 18.00.

Gef. » 49.08, » 28.46, » 18.60.

Dasselbe Chlorid kann, wie bereits erwähnt, durch Wechselwirkung von Komplexverbindungen, welche Platochlorid mit Mono- und Dithioäthern eingehen, hergestellt werden. Übergießt man z. B. 1 g der Verbindung [Pt(C₂H₅.S.CH₂.CH₂.S.C₂H₅)Cl₂] mit einigen ccm Hydrazinhydrat und erwärmt sehr vorsichtig durch Eintauchen in ein Wasserbad, so wird zunächst alles gelöst, hiernach tritt eine Trübung auf, durch Abscheidung von Dithioäthylenglykol-diäthyläther veranlaßt. Nun fügt man überschüssigen, absoluten Alkohol hinzu und bewirkt die Krystallisation durch Kratzen mit einem Glasstab. Das Reaktionsprodukt erwies sich mit dem erwähnten Chlorid vollkommen identisch.

0.0984 g Sbst.: 0.0490 g Platin.

Ber. Pt 49.51. Gef. Pt 49.79.

Das Chlorid stellt mikroskopische Nadeln oder Prismen vor, welche außerordentlich leicht löslich in Wasser sind, nicht dagegen in Alkohol und Äther. In trockenem Zustande läßt sich das Chlorid nur einige Tage unverändert aufbewahren. Noch viel schneller tritt die Zersetzung in wäßriger Lösung (auf Zusatz von Alkali sogar momentan) unter Gasentwicklung und Platinausscheidung auf. In frisch bereiteter Lösung erzeugt festes Natriumjodid einen reichlichen, aus seidenglänzenden Nadelchen bestehenden Niederschlag des Jodids [Pt(N₂H₄)₄]I₂.

0.1010 g Sbst.: 0.0343 g Platin. — 0.1129 g Sbst.: 18.8 ccm N (17.5°, 759.5 mm).

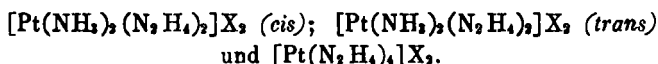
[Pt(N₂H₄)₄]I₂. Ber. Pt 33.82, N 19.40.

Gef. » 33.96, » 19.18.

Kaliumchloroplatinat erzeugt einen klein-krystallinischen Niederschlag von fleischroter Farbe. Die meisten Salze der Base [Pt(N₂H₄)₄](OH)₂ zeichnen sich durch außerordentlich leichte Löslichkeit aus. Die Einwirkung von Salzsäure auf die Verbindung [Pt(N₂H₄)₄]Cl₂ soll Gegenstand einer demnächst folgenden Mitteilung sein.

Zusammenfassung und Schluß.

1. Es ist die Existenz von Verbindungen erwiesen worden, welche zugleich Platin und komplex gebundenes Hydrazin enthalten, und zwar sind Vertreter der drei folgenden Reihen dargestellt worden:



2. Die Darstellung dieser Verbindungen wurde dadurch ermöglicht, daß man durchweg in nichtwäßrigen Lösungen arbeitete.

3. In den obigen Verbindungen ist jedes Hydrazinmolekül unter Vermittlung von nur je einem Stickstoffatom an das Platinatom gebunden und nimmt mithin nur je eine Koordinationsstelle im Sinne der A. Wernerschen Theorie ein.

4. Es ist ein Fall gefunden worden, in welchem man von einer Platotetramin-Verbindung durch Abspaltung von 2 Amin(Hydrazin)-molekülen zu einer *cis*-Verbindung (zum Peyronneschen Chlorid) gelangt.

Okulowka, Ende Juni 1914.

348. N. Ishizaka:

Über Hexahydro-pseudojonon und einige Derivate.

(Eingegangen am 18. Juli 1914.)

Die Hydrierung des Geraniols mit Wasserstoff bei Gegenwart von Platinschwarz wurde schon von Willstätter und Mayer¹⁾ ausgeführt. Hierbei erwies sich aber, daß das Reaktionsprodukt ein Gemisch von einem gesättigten Kohlenwasserstoff: $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ in überwiegender Menge (60 %) und dem gesättigten Alkohol: $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$ (40 %) war. Auch durch die Reduktion mit Palladiumchlorür nach Skita bin ich zu demselben Resultat gekommen; die Reaktionsmasse bestand dabei wieder größtenteils aus Dimethyl-octan.

Dagegen konnte ich mich überzeugen, daß mit Hilfe von Palladiumschwarz nach der Paalschen Methode der Wasserstoff sich nur an den Äthylenbindungen des Alkohols anlagerte, während die Hydroxylgruppe ganz intakt blieb, wie dies auch schon von Ipatiew²⁾ näher beschrieben worden ist. Nun entstand das Decanol als Hauptprodukt der Hydrierung des Geraniols.

¹⁾ B. 41, 1478 [1908].

²⁾ B. 45, 3222 [1912].