

# Über Platinphosphorhalogenverbindungen und ihre Derivate.

## II. Mitteilung.<sup>1</sup>

Von

ARTHUR ROSENHEIM und WALTER LEVY.

### 1. Isomerien bei den Alkylphosphitplatochloriden.

In der vorigen Mitteilung über denselben Gegenstand war von ROSENHEIM und LOEWENSTAMM nachgewiesen worden, daß das Phosphorchlorürplatochlorid und Diphosphorchlorürplatochlorid und ihre Derivate nicht, wie SCHÜTZENBERGER angenommen hatte, Verbindungen fünfwertigen Phosphors mit vierwertigem Platin sind, sondern sich wie Analoga der Platosammine verhalten. Dieser Nachweis gelang dadurch, daß erstens neue Verbindungen fünfwertigen Phosphors mit vierwertigem Platin aufgefunden wurden, die sich von den Verbindungen SCHÜTZENBERGERS fundamental unterschieden, und daß zweitens gezeigt werden konnte, daß sowohl  $[\text{PCl}_3\text{PtCl}_2]$  wie  $[(\text{PCl}_3)_2\text{PtCl}_2]$  den Gesetzen der WERNERSchen Koordinationshypothese folgten, wie die Metallammoniake.  $\left[ \text{Pt} \begin{smallmatrix} (\text{PCl}_3)_2 \\ \text{Cl}_2 \end{smallmatrix} \right]$  erwies sich

als ein Analogon des Platosamminchlorids  $\left[ \text{Pt} \begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)_2 \\ \text{Cl}_2 \end{smallmatrix} \right]$ , während

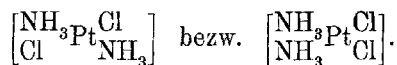
Phosphorchlorürplatochlorid die doppelte Molekularformel  $\left[ \begin{smallmatrix} \text{Pt}(\text{PCl}_3) \\ \text{Cl}_2 \\ | \\ \text{Pt}(\text{PCl}_3) \\ \text{Cl}_2 \end{smallmatrix} \right]$

zeigte und ein Analogon bei den Platosamminen bisher nicht besitzt.

Zur weiteren Stütze dieser Analogie war es nun notwendig, hier Isomerien aufzusuchen, die den bei den Platinammoniakverbindungen bekannten und aus der Koordinationshypothese zu folgernden Fällen entsprachen. Die bekanntesten und am besten zugänglichen

<sup>1</sup> I. Mitteilung. Z. anorg. Chem. 37, 394.

Isomeren der Platosammine sind das Platosamminchlorid und das Platosamidiamminchlorid, denen nach der Koordinationslehre die folgenden Formeln zuzuschreiben sind:



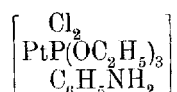
Es waren demgemäß analoge Isomere hier zunächst bei den Derivaten des Diphosphorchlorürplatochlorids aufzusuchen; doch scheiterten alle Versuche neben den beständigen Körpern dieser Reihe, die wohl dem Platosamminchloride entsprechen, eine unbeständigere Form zu isolieren. Dagegen gelangt man leicht zum Ziele, wenn man von der Reihe des Phosphorchlorürplatochlorids  $[(\text{PCl}_3)\text{PtCl}_2]_2$  ausgeht.

Läßt man auf eine konzentrierte alkoholische Lösung eines Esters dieser Reihe etwa  $[\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{PtCl}_2]_2$  unter Eiskühlung organische Basen, Anilin, Toluidin oder Pyridin einwirken, so scheiden sich sofort schöne tiefgelbe Kristalle in großer Ausbeute ab. Die Menge dieser Kristalle nimmt bei zunehmender Wärme des Reaktionsgemisches ab und verschwindet, wenn man bei höherer Temperatur arbeitet, ganz. Statt dessen kristallisieren dann aus der alkoholischen Lösung weißse seidenglänzende Nadeln aus. Diese beiden Reihen von Verbindungen erwiesen sich als die gesuchten Isomeren. Eingehender untersucht wurde das Verhalten dieser Isomeren bei den Anilinverbindungen.

Die Einwirkung von Anilin auf den Platinchlorürphosphorigsäureester kann sich sowohl in alkoholischer wie in Benzollösung vollziehen. Beide Lösungsmittel lösen den Ester schon in der Kälte mit gelber Farbe. Setzt man nun zu einer konzentrierten und in Eis gekühlten Lösung langsam Anilin zu, so beobachtet man eine allmähliche Entfärbung, bis der Ton grünlichgelb geworden ist; es scheiden sich dann sofort die schönen Kristalle der gelben Verbindung ab, die man aus der Lösung entfernen, mit wenig Alkohol waschen und über Schwefelsäure trocknen muß. Aus dem Filtrate erhält man dann nach kurzer Zeit eine geringe Abscheidung des weißen, in langen seidenähnlichen Nadeln kristallisierenden Körpers, den man durch einmaliges Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol völlig reinigt.

Die Analysen<sup>1</sup> dieser beiden Isomeren führten zu der Formel:

<sup>1</sup> Analyse dieser Substanzen vergl. I. Mitteilung (I. c.) S. 395. Große Schwierigkeiten bereitete hier nur die Stickstoffbestimmung, da bei der Anwendung der DUMASschen Methode stets große Mengen Chloräthyl unverbrannt entwichen und dadurch viel zu hohe Werte erhalten wurden. Es wurde deshalb, wo irgend angängig, die KJELDAHLSche Methode benutzt.



und ergaben die folgenden Werte.

1. Die gelbe Verbindung:

Berechnet für $\text{PtP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3$ :	Gefunden:		
Pt: 36.54	37.11	36.72	36.39 %
Cl: 13.66	13.39	13.46	— „
P: 5.96	5.16	6.43	— „
C: 27.69	27.59	27.27	27.38 „
H: 4.23	4.39	4.47	4.43 „
N: 2.69	2.91	—	— „

2. Die weiße Verbindung:

Berechnet für $\text{PtCl}_2\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{NO}_3$ :	Gefunden:		
Pt: 36.54	36.84	37.22	37.13 %
Cl: 13.66	13.48	13.24	13.70 „
P: 5.96	6.08	5.84	— „
N: 2.69	2.77	2.70	— „
C: 27.69	26.82	26.91	— „
H: 4.23	4.39	4.45	— „

Die Entstehung dieser beiden Isomeren ist von der Temperatur abhängig; in der Kälte bei genügender Kühlung entsteht vorwiegend die gelbe Verbindung; bei höherer Temperatur in zunehmendem Maße die weiße. Dies wird durch folgende Versuchsreihe belegt: es wurden bei steigender Temperatur je 2 g  $[\text{PtCl}_2\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]_2$  in je 2 ccm absolutem Alkohol gelöst, mit je 1 ccm Anilin gelöst in 1 ccm Alkohol versetzt und jedesmal die Ausbeute an dem gelben Isomeren bestimmt; die theoretische Ausbeute betrug 2.4 g:

bei $-12$ bis $+7^\circ$	war die Ausbeute	2.1 g an gelbem Salz
„ 18 „ $37^\circ$	„ „ „	1.9 „ „ „ „
„ 50°	„ „ „	1.0 „ „ „ „
„ 78°	„ „ „	0 „ „ „ „

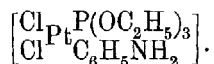
Aus den Filtraten dieser Versuche wurde das weiße Salz isoliert. Demgemäß erhält man ausschließlich das weiße Isomere,

wenn man zu einer siedenden alkoholischen Lösung des Esters  $[\text{PtCl}_2\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]_2$  Anilin hinzusetzt. Die erkaltete Lösung erstarrt bei geeigneter Konzentration vollständig zu einem weißen Kristallbrei. Man erhält daher auch bei Versuchen, die gelbe Verbindung umzukristallisieren, ausschließlich das weiße Isomere.

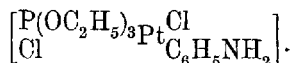
Ferner wird durch Schmelzen die gelbe, offenbar instabile Verbindung in die weiße, stabilere übergeführt. Das gelbe Salz schmilzt bei  $108^\circ$ , um sofort wieder zu dem weißen zu erstarren, das dann erst bei  $147^\circ$  schmilzt. Auch durch längeres Liegen an der Luft oder Reiben mit einem Glasstab wird die gelbe Verbindung weiß. Dagegen konnte in keinem Falle ein Übergang der weißen Verbindung in die gelbe beobachtet werden. Beide Körper sind in Wasser absolut unlöslich, ebenso in den meisten organischen Lösungsmitteln. In kaltem Alkohol löst sich die gelbe in geringer Menge, während die weiße von Alkohol, Benzol und Äthylbromid nur in der Siedehitze aufgenommen wird.

Nach diesem Verhalten sind diesen beiden Isomeren mit ziemlicher Sicherheit die folgenden den Platosamminen analoge Koordinationsformeln zuzuerteilen:

Die gelbe instabile Verbindung ist dem Platosemidiamminchlorid analog das Cistriäthylphosphitanilinplatochlorid

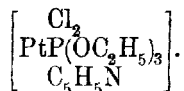


Die weiße stabile Verbindung entspricht dem Platosamminchlorid als Transtriäthylphosphitanilinplatochlorid



Beide Verbindungen müßten hiernach Nichtelektrolyte sein, doch liefs sich dies in wässriger Lösung wegen ihrer Unlöslichkeit experimentell nicht beweisen; in alkoholischer Lösung ist das Chlor in ihnen nicht ionisiert.

Die analogen beiden Verbindungen wurden bei Einwirkung von Toluidin und von Pyridin auf Triäthylphosphitplatochlorid erhalten; doch wurden nur die beiden Pyridinverbindungen eingehender untersucht. Hier führten die Analysen zu der Formel



Berechnet für  $\text{PtPtCl}_2\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{NO}_3$ :

Gefunden:

		gelbes Salz	weißes Salz
Pt:	37.55	37.10	37.55 %.
Cl:	14.03	13.86	13.79 „
P:	6.13	5.69	6.20 „
C:	26.09	25.80	25.70 „
H:	3.95	4.49	4.28 „

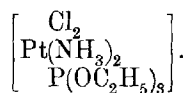
Auch hier sind beide Verbindungen sehr schön kristallisiert; ihre Eigenschaften entsprechen so vollständig den beschriebenen Anilinverbindungen, daß nicht weiter darauf eingegangen zu werden braucht.

Es dürfte nicht zweifelhaft sein, daß sich noch zahlreiche Verbindungen, die diesen beiden isomeren Reihen angehören, werden darstellen lassen.

Die Einwirkung von Ammoniak auf Trialkylphosphitplatochlorid führt nun merkwürdigerweise zu einer ganz anderen Klasse von Verbindungen, als die Einwirkung der organischen Basen.

Leitet man in eine Lösung des Triäthylphosphitplatochlorids in trockenem Benzol längere Zeit einen Strom trockenen Ammoniaks, so entfärbt sich die anfangs gelbe Lösung allmählich, wird trübe und scheidet endlich einen reichlichen weißen, sehr voluminösen Niederschlag ab, der sich nur schwer filtrieren läßt. Er löst sich leicht in Alkohol und in Wasser und läßt sich aus ersterem Lösungsmittel umkristallisieren.

Während die oben beschriebenen Verbindungen auf je ein Atom Platin ein Molekül der organischen Base enthalten, ergab hier die Analyse die Anwesenheit von je zwei Molekülen Ammoniak. Sie führte zu der empirischen Formel:



Berechnet für  $\text{PtCl}_2\text{PC}_6\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_3$ :

Gefunden.

Pt:	41.82	41.68 %.
Cl:	15.22	15.06 „
P:	6.66	6.26 „
C:	15.46	15.09 „
H:	4.54	4.79 „
NH <sub>3</sub> :	7.30	7.19 „

Diese Resultate stimmen mit den Beobachtungen SCHÜTZENBERGERS, der dieselbe Verbindung dargestellt hat, vollständig überein.

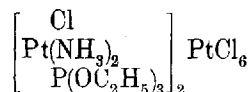
Während nun die Verbindungen organischer Basen, in Wasser vollständig unlöslich, sich wie Nichtelektrolyte verhalten und in ihrer Zusammensetzung der Koordinationshypothese sich einordnen, verhält sich diese, sehr leicht in Wasser lösliche Verbindung wie ein starker Elektrolyt. Es war zunächst daher die Möglichkeit zu erwägen, daß sie als das Chlorid eines einwertigen Kations aufzufassen

sei, nach der Formel  $\left[ \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{Pt}(\text{NH}_3)_2 \\ \text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 \end{array} \right] \text{Cl}$  und daß mithin eines der in ihr enthaltenen Chloratome ionisiert sei.

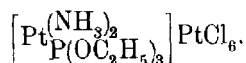
Die folgenden analytischen Versuche zeigten jedoch, daß entgegen dieser Annahme beide Chloratome ionisiert waren. Es wurde zu dieser Bestimmung das Salz in Eiswasser gelöst und sofort der Chlorgehalt durch Titration nach MOHR festgestellt in der Erwartung, daß auf diese Weise nur das primär ionisierte Chlor bestimmbar würde. Die folgenden Resultate zeigen jedoch, daß sämtliches Chlor ionisiert ist.

Berechnet für:		Gefunden:	
Cl	Cl <sub>2</sub>		
7.61	15.23	15.08	14.42 %.

Zu demselben Ergebnis führten die Versuche, das ionisierte Chlor durch andere mehrwertige Anionen zu ersetzen. Gut kristallisierende Salze wurden bei diesen Versuchen mit den einfachen Mineralsäuren bisher nicht erhalten — bei Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf die Ammoniakverbindung wurde alle Salzsäure ausgetrieben und eine geringe Menge eines kristallisierenden Körpers erhalten; doch genügte diese nicht zur Analyse — dagegen wurden mit Platinchloridchlorwasserstoffsäure ausgezeichnete Resultate erhalten. Wurde zur wässrigen Lösung des Chlorids  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  zugesetzt, so schied sich in fast quantitativer Ausbeute ein in schönen gelben, dem Ammoniumplatinchlorid ähnlichen Nadeln kristallisierender Körper ab. Diese Verbindung mußte nun, wenn obige Annahme richtig war und ein einwertiges Kation vorlag, die Zusammensetzung

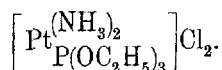


haben. Die folgende Analyse ergab aber mit unzweifelhafter Deutlichkeit, daß das komplexe Kation zweiwertig ist und führte demgemäß zu der Formel

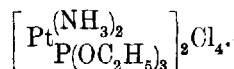


Berechnet für		Gefunden:
$\text{Pt}_3\text{Cl}_8\text{P}_2\text{C}_{12}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_6$ :	$\text{Pt}_2\text{Cl}_6\text{PC}_6\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_3$ :	
Pt: 50.04	48.70	48.12 %
Cl: 24.26	26.50	26.33 „
P: 5.33	3.87	3.86 „

Aus diesen Tatsachen muß man nur folgern, daß auch das Chlorid mindestens ein zweiwertiges complexes Kation enthält und daher folgendermaßen zu formulieren ist:



In dieser Formel ist nun aber wiederum die Koordinationszahl des zweiwertigen Platinatoms nicht befriedigend, da im komplexen Kation nur drei Atomgruppen mit dem Platin vereinigt sind. Es ist daher mehr wie wahrscheinlich, daß diese Verbindung ebenso wie ihre Muttersubstanz  $\left[ \text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{Cl}_2 \\ \text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 \end{smallmatrix} \right]_2$ , für welche die Molekularformel in der I. Mitteilung experimentell scharf bewiesen ist, bimolekular ist und daher als das Chlorid eines vierwertigen Kations anzusprechen ist:



Zum Beweise dieser Formel konnten naturgemäß bei den complexierten Dissoziationsverhältnissen der Verbindung Molekulargewichtsbestimmungen nicht dienen. Zudem bewiesen die folgenden Leitfähigkeitsmessungen, daß die elektrolytische Dissociation vollständig anormal verläuft und offenbar sehr schnell hydrolytische Zersetzung eintritt. Die Werte beziehen sich auf molekularnormale Lösungen der Verbindung, die angefertigt waren unter Annahme der monomolekularen Formel  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]\text{Cl}_2$ .

$$t = 25^\circ$$

$v$ :	32	64	128	256	512
$\mu$ :	155.9	160.8	160.4	160.0	162.3.

Die Konstanz und die anfängliche Höhe dieser Werte für  $\mu$  ist nur verständlich, wenn man annimmt, daß sie auf die Bildung der durch Hydrolyse entstandenen freien Salzsäure zurückzuführen sind. Tatsächlich zeigen nun wässrige Lösungen der Verbindungen gegen alle Indikatoren sofort eine, mit der Zeit noch etwas zunehmende, stark saure Reaktion.

Das Verhalten der Ammine und des Ammoniaks gegen Alkylphosphitplatochlorid unterscheidet sich also folgendermaßen:

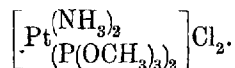
1. Organische Ammine spalten die bimolekulare Verbindung

$\left[ \text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{Cl}_2 \\ \text{P}(\text{OAlk})_3 \end{smallmatrix} \right]_2$  in zwei monomolekulare Moleküle  $\left[ \text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{Cl}_2 \\ \text{P}(\text{OAlk})_3 \\ \text{AlkNH}_2 \end{smallmatrix} \right]$  ohne die Funktion einer der im Komplex enthaltenen Gruppen zu ändern.

2. Ammoniak tritt in die bimolekulare Verbindung  $\left[ \text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{Cl}_2 \\ \text{P}(\text{OAlk})_3 \end{smallmatrix} \right]_2$  an Stelle des Chlors ein und veranlaßt dadurch die Ionisierung desselben.

Hypothesen über den Grund dieses verschiedenartigen Verhaltens aufzusuchen, erscheint uns müßig.

Ganz analog verhält sich übrigens das Ammoniak gegen Diphosphorigsäureesterplatochlorid. Löst man die Verbindung  $\left[ \text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{Cl}_2 \\ \text{P}(\text{OCH}_3)_3 \end{smallmatrix} \right]_2$  in wässrigem Ammoniak, so erhält man beim Stehen über Schwefelsäure weißse, sehr leicht in Wasser lösliche Kristalle der Verbindung



Berechnet:	Gefunden:
Pt: 35.58	35.53 %
Cl: 12.96	13.25 „
P: 11.31	11.14 „
NH <sub>3</sub> 6.21	6.93 „

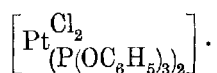
Auch hier sind beide Chloratome ionisiert und durch Ammoniak aus dem Komplex verdrängt.

Versuche, die unternommen wurden, um bei den Diphosphorigsäureesterplatochloriden  $\left[ \text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{Cl}_2 \\ \text{P}(\text{OAlk})_3 \end{smallmatrix} \right]$  Cis- und Transisomerien



aufzufinden, die den oben beschriebenen entsprechen mußten, verliefen, wie schon anfangs erwähnt, resultatlos. Theoretisch müssen diese Isomere existieren, ihre praktische Auffindung scheiterte möglicherweise an der außerordentlich großen Löslichkeit der meisten dieser Verbindungen in allen anwendbaren Lösungsmitteln.

Um eine möglichst schwer lösliche Verbindung dieser Gruppe zu erhalten, wurde das bisher noch unbekannte Diphosphorigsäurephenylesterplatochlorid dargestellt. Durch Einwirkung von Triphenylphosphit auf Platochlorid und Umkristallisation aus heißem Alkohol wurde die Substanz in schönen weissen Kristallen erhalten. Sm. 155°. Die Analyse führte zu der Formel



Berechnet:	Gefunden:	
Pt: 22.01	22.05	22.08 %
Cl: 8.01	8.22	%
P: 7.00	7.53	„
C: 48.76	48.62	„
H: 3.38	3.77	„

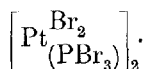
Trotzdem diese Substanz nun in Alkohol schwer löslich war, konnten sichere Beweise für die Existenz zweier Isomeren auch hier bisher nicht gefunden werden.

## 2. Platinphosphorbromverbindungen.

Um die bei den Platinphosphorchlorverbindungen gemachten Beobachtungen noch weiter zu bestätigen, und vor allem um die Analogie dieser Stoffe mit den Platosamminen weiter zu verfolgen, wurden einige der bisher noch unbekannten Einwirkungsprodukte von Phosphorpentabromid auf Platin dargestellt und ihre Derivate untersucht.

Ebenso wie Phosphorpentachlorid reagiert das Pentabromid mit Platinmoor, nur ist die Ausbeute an dem entstehenden Produkte wegen der geringeren Beständigkeit des Pentabromids weniger quantitativ. Erwärmte man in einem kurzen Rohre aus dickem, schwer schmelzbaren Glase äquimolekulare Mengen von Platin und Phosphorbromid, so trat eine starke Bromwasserstoff- und Bromentwicklung ein; bei ungefähr 170° schmilzt die Masse und bei 212°

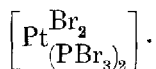
siedet sie. Hat man eine halbe Stunde auf ca. 200° erhitzt, so ist die Einwirkung beendet, und die Masse ist dann rotbraun, bisweilen durch unverändertes Platin etwas dunkler gefärbt. Darauf läßt man das Platin in der Schmelze möglichst absitzen und gießt noch flüssig in eine Porzellanschale oder zwecks Analyse direkt in ein Wägegglas ab. Da sich nämlich das Bromid nicht analog dem Chlorid in Benzol löst, und sich ebensowenig aus Toluol, Xylol, Tetrachlorkohlenstoff umkristallisieren läßt, ist eine weitere Reinigung unmöglich.



Berechnet:	Gefunden:
Pt: 31.16	31.21 %
Br: 63.89	61.90 „
P: 4.95	4.54 „

Man erhält dieselbe Verbindung etwas weniger rein auch direkt aus den Komponenten, wenn man Platinbromür mit äquimolekularen Mengen Phosphortribromid im Schiefsrohr drei Stunden lang auf 200° erhitzt. In der dunklen Masse des unveränderten Platinbromürs liegen die rotbraunen Kristalle der Verbindung eingebettet.

Zur Darstellung von Diphosphorbromürplatobromid wurde die nach der oben geschilderten Methode erhaltene Schmelze von Phosphorbromürplatobromid, fein gepulvert und in einem Rundkölbchen mit einem Überschusse von Phosphorbromür unter Rückfluskkühlung ohne Anwendung eines Lösungsmittels erhitzt. Die rotbraune Masse wird, ohne sich zu lösen, allmählich braun, dann heller und sobald sie dauernd eine hellgelbe Farbe angenommen hat, wird die Reaktion unterbrochen. Die Substanz wurde abfiltriert und mit Benzol gewaschen; sie raucht auch im trockenen Zustande stark an der Luft, und muß daher sehr schnell analysiert werden.

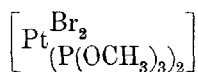


Berechnet:	Gefunden: <sup>1</sup>
Pt: 21.74	23.43 %
Br: 71.35	68.15 „
P: 6.91	8.68 „

<sup>1</sup> Die unbefriedigenden Analysenwerte sind bei der Unmöglichkeit die Substanz zu reinigen leicht erklärlich.

Sehr eigenartig und abweichend von den bisher beobachteten Erscheinungen verläuft die Einwirkung von Methylalkohol auf Phosphorbromürplatobromid. Die Reaktion ist so stürmisch, daß unter Eiskühlung gearbeitet werden muß; die Lösung wird unter Abscheidung geringer Mengen Platin farblos und es kristallisieren dann sofort weißse durchsichtige Plättchen aus, die aus siedendem Methylalkohol umkristallisiert bei 136° schmelzen.

Während man nun hätte erwarten sollen, daß durch Einwirkung von Methylalkohol auf  $\left[ \text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{Br}_2 \\ \text{PBr}_3 \end{smallmatrix} \right]_2$  die dem gelben Ester  $\left[ \text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{Cl}_2 \\ \text{P}(\text{OCH}_3)_3 \end{smallmatrix} \right]_2$  analoge Bromverbindung entstehen sollte, hatte sich hier eine Ester der Diphosphorbromürplatobromidreihe gebildet. Dieses Resultat stimmt mit einer früher nebenbei gemachten Beobachtung (I. Mitteilung, S. 402, Fußnote) überein, nur daß damals infolge einer falschen Brombestimmung die Formel irrtümlich ausgelegt wurde.



	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II. <sup>1</sup>
Pt:	32.32	32.49	32.63 32.73 %
Br:	26.53	26.04 26.56	—
P:	10.28	9.94	10.51 %
C:	11.65	11.56	12.13 „
H:	2.91	2.56	3.14 „

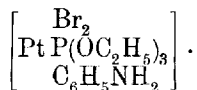
Bestätigt wurde die Richtigkeit dieser Analysen dadurch, daß derselbe, bei 136° schmelzende Stoff, durch Einwirkung von Methylalkohol auf Diphosphorbromürplatobromid erhalten wurde, wobei er ohne Abscheidung von Platin entsteht.

Für dieses merkwürdige Verhalten des Methylalkohols bei dieser Reaktion fehlt eine Erklärung um so mehr, als die Einwirkung von Äthylalkohol offenbar ganz normal verläuft. Man erhält hier als Einwirkungsprodukt auf Phosphorbromürplatobromid eine tiefgelbe Lösung, aus der durch Wasser ein gelbes nicht kristallisierendes Öl ausfällt. Dieses Öl ist offenbar das Triäthylphosphitplatobromid

---

<sup>1</sup> Z. anorg. Chem. 37, 402.

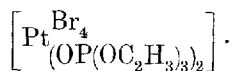
$\left[ \text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{Br}_2 \\ \text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 \end{smallmatrix} \right]_2$ , denn setzt man hierzu Anilin, so erhält man ganz analog, wie bei der Einwirkung von Anilin auf die entsprechende Chlorverbindung zwei Isomere, eine tiefgelbe und eine weiße Verbindung. Die Analyse erwies die Richtigkeit dieser Annahme; weiter wurde diese Reaktion bei der vollständigen Analogie der Erscheinungen nicht untersucht.



Berechnet:	Gefunden:
Pt: 31.76	30.55 %
Br: 26.01	27.80 „
P: 5.04	4.12 „

Auch die Einwirkung von Halogenen auf diese Platinbromphosphorverbindungen verlief, wie es für die analogen Chlorverbindungen in der I. Mitteilung nachgewiesen ist, unter Übergang des Phosphors in die Fünfwertigkeit und des Platins in die Vierwertigkeit.

Die Verbindung  $\left[ \text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{Br}_2 \\ \text{P}(\text{OCH}_3)_3 \end{smallmatrix} \right]$  wurde in ganz trockenem Benzol suspendiert und eine Lösung von Brom in Benzol hinzugefügt. Es schied sich direkt ein orangeroter Körper ab, der im Gegensatz zu den Additionsprodukten des Platinchlorürmonophosphorigsäureesters luftbeständig ist und daher abfiltriert und mit Benzol gewaschen werden konnte. Er schmilzt bei  $155^\circ$  unter Platinabscheidung und Bromentwicklung. Seine Analyse ergab die erwartete Formel:



Berechnet für:		Gefunden:
$\left[ \text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{Br}_4 \\ \text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 \end{smallmatrix} \right]$	$\left[ \text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{Br}_4 \\ (\text{OP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3)_2 \end{smallmatrix} \right]$	
Pt: 25.56	24.53	24.23 %
Br: 41.94	40.25	39.94 „
P: 8.13	7.97	8.16 „
C: 9.44	9.06	9.45 „
H: 2.36	2.26	2.45 „
O: 12.59	16.11	15.77 „

Die wichtigsten der aus dem Verhalten der Phosphorchlorürplatochloridverbindungen gezogenen Folgerungen finden also durch diese Beobachtungen bei den analogen Bromverbindungen ihre volle Bestätigung.

### 3. Phosphorchlorürdiplatochlorid.

Neben den beiden zuerst von SCHÜTZENBERGER beschriebenen Verbindungen  $\text{PtCl}_2(\text{PCl}_3)$  und  $\text{PtCl}_2(\text{PCl}_3)_2$  will COCHIN<sup>1</sup> noch eine dritte  $(\text{PtCl}_2)_2\text{PCl}_3$  erhalten haben. Er fügte zur Darstellung der Verbindung zu einer Schmelze von  $\text{PtCl}_2(\text{PCl}_3)$  Platinchlorür hinzu, dabei sollte sich die Temperatur steigern und die erstarrte Schmelze in Alkohol gelöst eine tiefrote Lösung geben, aus der direkt nichts auskristallisierte, dagegen auf Zusatz von Anilin zuerst  $\text{PtCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2$ , später  $\text{PtCl}_2\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  sich ausschied.

Nachdem nun im vorstehenden die vollständige Analogie der Phosphorhalogenplatoverbindungen mit den Platosamminen nachgewiesen war, mußte die Existenz einer derartigen Verbindung mehr als zweifelhaft erscheinen. Da in diesen Verbindungen Phosphortrihalogenid dem Ammoniak in den Platosamminen entspricht, so hätte wohl im Komplex die Zahl der Phosphorhalogenidmoleküle, berechnet auf ein Atom Platin, für zweiwertiges Platin auf vier, für vierwertiges auf sechs steigen können, wie man nach der Koordinationshypothese theoretisch folgern konnte; daß aber die Anzahl der Platinatome die der Phosphorhalogenmoleküle im Komplex übersteigen würde, war sehr unwahrscheinlich.

Eine Kontrolle der Angabe von COCHIN bestätigte diese Annahme. Weder konnte beim Zusatz von Platinchlorür zur Schmelze von  $[\text{PtCl}_2(\text{PCl}_3)]_2$  eine Temperaturerhöhung wahrgenommen werden, noch erhielt man durch Lösen der erstarrten Masse, die freilich ein einheitliches Aussehen hatte, eine klare Lösung, sondern es blieb Platinchlorür zurück und es kristallisierte aus dem Filtrat nach längerem Stehen der gelbe Elster  $[\text{PtCl}_2\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]_2$  aus. Man kann also hieraus folgern, daß die Verbindung  $(\text{PtCl}_2)_2\text{PCl}_3$  nicht existiert und aus der Literatur zu streichen ist.

### 4. Zusammenfassung.

1. Durch Einwirkung von organischen Aminen auf Phosphorigsäureesterplatochlorid erhält man zwei Reihen isomerer Verbindungen

<sup>1</sup> *Bull. Soc. Chim.* [2] **31**, 499.

der Zusammensetzung  $\left[ \begin{array}{c} \text{Cl}_3 \\ \text{Pt P}(\text{OAlk})_3 \\ \text{RNH}_2 \end{array} \right]$ . Die stabile Reihe entspricht in ihrer Konstitution wahrscheinlich dem Platosamminchlorid, die labile dem Platosemidiamminchlorid.

2. Ammoniak gibt bei der Einwirkung auf  $\left[ \text{Pt} \begin{array}{c} \text{Cl}_2 \\ \text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 \end{array} \right]_2$  eine Verbindung, die sich von den vorigen durchaus unterscheidet und als das Chlorid eines komplexen vierwertigen Kations aufzufassen ist  $\left[ \text{Pt} \begin{array}{c} (\text{NH}_3)_2 \\ \text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 \end{array} \right]_2 \text{Cl}_4$ .

3. Die Phosphorbromürplatobromverbindungen verhalten sich in den wichtigsten Reaktionen ganz analog wie die entsprechenden Chlorverbindungen.

4. Das von COCHIN beschriebene Phosphorchlorürdiplatochlorid existiert nicht.

Diese Ergebnisse verdienen ein besonderes Interesse deshalb, weil durch sie experimentell der Nachweis geführt ist, daß ganz heterogene Stoffe wie Phosphorhalogenverbindungen und Säureester vollständig analog in komplexen Ionen sich verhalten wie Ammoniak, Ammine und die ihnen verwandten Stoffe, eine Forderung, die theoretisch durch die Koordinationslehre schon längst gestellt ist.

*Berlin N, Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium, 20. Oktober 1904*

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Oktober 1904.