

Wir schlagen somit vor, sie bis auf Weiteres als Producte der Substitution von Alkoholradicalen an die Stelle von Wasserstoff im Orcin zu betrachten.

Wir wollen zum Schlusse noch eine Reaction kennen lehren, welche unter dem Gesichtspunkte der Constitution des Orcins Interesse hat. Läßt man zweifach-essigsäures Orcin auf die Natriumverbindung eines Alkohols einwirken, so erhält man den dem Alkohol entsprechenden Essigsäure-Aether und einen in Wasser löslichen Körper, welcher nicht Orcin zu sein scheint. Es bildet sich kein Product der Substitution des Radicals des angewendeten Alkohols.

Diese Versuche sind in dem Untersuchungs-Laboratorium der Faculté des sciences zu Paris ausgeführt worden.

---

## Ueber die Verbindungen des Aethylens und seiner Homologen mit dem Platinchlorür;

von *Karl Birnbaum.*

---

Die von Zeise \*) aus seinen Analysen abgeleiteten Formeln für die Verbindungen, welche er erhielt durch die Einwirkung von Alkohol auf Platinchlorid, wurden von Liebig \*\*) für unrichtig gehalten; während Zeise in diesen Verbindungen eine Combination von Platinchlorür mit ölbildendem Gase erkannte, glaubte Liebig, es könnte unter den gegebenen Verhältnissen nur ein sauerstoffhaltiges Radical mit dem Platinchlorür verbunden sein. Die meisten

---

\*) Poggend. Ann. XXI, 497; diese Annalen XXIII, 1.

\*\*) Diese Annalen IX, 3 und XXIII, 12.

Chemiker nahmen freilich die von Zeise aufgestellten Formeln an, diese sind z. B. in den Werken von Gerhardt und Kekulé angeführt; aber endgültig wurde die Frage noch nicht entschieden, wenn auch durch die Untersuchungen von Griefs und Martius \*) die Ansicht von Zeise sehr an Wahrscheinlichkeit gewonnen hatte.

Bei der Einwirkung des Alkohols auf Platinchlorid verläuft jedenfalls kein einfacher Proceß; bei der großen Anzahl von Körpern, die er dabei fand, konnte Zeise die Reaction sich nicht vollständig erklären. Sieht man von secundären Bildungen ab, so kann man, wie ich weiter unten angeben werde, eine einfache Reactionsgleichung aufstellen. Zwei Wege konnte man aber noch einschlagen, um die Constitution dieser Verbindungen festzustellen. Entweder konnte man die Combination in ihre Bestandtheile zerlegen und so nachweisen, daß sie aus Elayl und Platinchlorür bestehe, oder man konnte versuchen das ölbildende Gas direct mit Platinchlorür zu verbinden und so die Combination synthetisch zu bilden. Den ersten Weg schlugen Griefs und Martius ein; sie beobachteten in der That beim Erwärmen des Kaliumdoppelsalzes das Auftreten von Elaylgas, aber sie haben nicht bestimmt entschieden, ob die Verbindung sich in Aethylen und Platinchlorür zerlege, oder ob ersteres etwa ein Zersetzungsproduct der in dem Salz enthaltenen organischen Gruppe sei. Die Zersetzung der Verbindung beim Erwärmen ist jedenfalls nicht nur eine Spaltung in Platinchlorür und Elaylgas, es scheidet sich bei dieser Reaction auch viel metallisches Platin ab und mit diesem ein sehr kohlenstoffhaltiges Zersetzungsproduct. Das Stadium der Zersetzungsproducte der Zeise'schen Salze ist so sehr schwierig; ich habe daher die Synthese dieser Verbindungen versucht, und es ist mir

---

\*) Diese Annalen CXX, 324.

da nicht nur gelungen das Aethylen, sondern auch dessen Homologe mit Platinchlorür zu verbinden.

Das Platinchlorür, dessen ich mich bei diesen Untersuchungen bediente, stellte ich immer in der gewöhnlichen Art dar, indem ich Platinchlorid unter fortwährendem Umrühren längere Zeit auf etwa 250<sup>o</sup> erwärmte, bis bei dieser Temperatur kein Chlor mehr entwich. Der olivengrüne Rückstand wurde mit Wasser gewaschen, bis dieses farblos abließ, und dann in concentrirter Salzsäure unter Erwärmen gelöst.

Auf eine solche Lösung liefs ich nun zunächst ölbildendes Gas wirken. Zuerst merkte ich da keine Einwirkung, ein Strom des Gases schien unverändert durch die Flüssigkeit zu entweichen. Füllte man aber eine Flasche, auf deren Boden die Platinchlorürlösung sich befand, mit Elaylgas an und schüttelte dann das verschlossene Gefäß einige Zeit, so wurde der Stopfen fest angezogen, ein Zeichen, dafs eine Absorption eingetreten war. Um dieselbe zu befördern, liefs ich das Gas unter höherem Druck auf das Platinchlorür einwirken. Dazu vertheilte ich letzteres in eine Reihe kleiner Kolben, die so mit einander in Verbindung waren, dafs das Aethylengas von einem in den anderen durch die Flüssigkeit treten mußte, und leitete das Gas aus dem letzten Kolben in eine unten geschlossene Röhre, in der es den Druck von etwa 6 Zoll Quecksilber überwinden mußte. Um endlich jedem Einflufs des atmosphärischen Sauerstoffs zu begegnen, füllte ich den ganzen Apparat mit Kohlensäure und leitete erst dann das Elaylgas hindurch. Nachdem das Durchleiten einige Tage fortgesetzt war, war eine Wirkung des Gases auf das Platinchlorür zu bemerken. Die zuerst weinrothe, ganz klare Flüssigkeit war braunroth und etwas trübe geworden. Beim ruhigen Stehen schied sich aus der Lösung eine geringe Menge eines zarten schwarzen Pulvers ab, von

dem die Flüssigkeit abfiltrirt wurde. Dieses schwarze Pulver bestand zum größten Theil aus metallischem Platin, es nahm beim Reiben in einem Achatmörser Metallglanz an und löste sich fast ganz in Königswasser auf. Neben dem Platin enthielt es aber auch eine kohlenstoffreiche Substanz, die beim Glühen des Pulvers auf dem Platinblech mit lebhaftem Aufblitzen verbrannte. Die chemische Zusammensetzung dieses Niederschlages konnte ich wegen der zu geringen Menge, in der er auftrat, nicht näher studiren. Die davon abfiltrirte Lösung hinterließ auf einem Platinblech verdampft eine gummiartige braune Masse, die beim stärkeren Erhitzen stark aufschwoll und mit rufsender Flamme verbrannte, unter Zurücklassung von metallischem Platin. Das Platinchlorür hatte also bei der obigen Behandlung eine organische Substanz aufgenommen. Um zu constatiren, daß ich wirklich Zeise's Verbindung erhalten hatte, brachte ich festes Chlorkalium in die Lösung; gerade das Kaliumdoppelsalz beschrieb Zeise als schön krystallisirend. Die ganze Flüssigkeit gestand dabei zu einem gelbrothen Krystallbrei, der sich auf Zusatz von wenig Wasser leicht wieder löste. Beim Eindampfen dieser Lösung über Aetzkalk und Schwefelsäure kamen dann zuerst rothe Nadeln von Kaliumplatinchlorür, nachher aber große glänzende gelbe Krystalle, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kaltem Wasser gereinigt wurden. Die citronengelben Krystalle erwiesen sich nun durch ihre Form und ihr ganzes Verhalten als das von Zeise beschriebene Kaliumäthylenplatinchlorür. Das trockene Salz schwärzte sich bei längerem Liegen am Licht; es entwickelte beim Erhitzen ein mit rufsender Flamme brennendes Gas und hinterließ dabei ein Gemisch von metallischem Platin und Chlorkalium. Die wässerige Lösung trübte sich beim Kochen unter Abscheidung desselben schwarzen Pulvers, wie es bei der Bildung des Salzes sich abgelagert hatte. Mit Ammoniak gab

die Lösung einen gelben flockigen Niederschlag. Die Analyse endlich gab folgende Zahlen :

0,3144 Grm. der lufttrockenen Substanz verloren im Vacuum über Schwefelsäure 0,0145 = 4,61 pC. Wasser. Dann mit Natriumcarbonat zusammengeschmolzen lieferte dieselbe Menge 0,1590 = 50,54 pC. Platin und 0,3484 Chlorsilber = 27,41 pC. Chlor.

0,421 Grm. verloren bei 100° 0,0195 = 4,62 pC. Wasser und lieferten dann bei der Verbrennung 0,0462 Wasser = 1,21 pC. Wasserstoff und 0,0925 Kohlensäure = 5,98 pC. Kohlenstoff.

Diese Zahlen entsprechen der von Zeise für das Kalium - Aethylenplatinchlorür gegebenen Formel :  $C_2H_4 . PtCl_2 . KCl + H_2O$ .

	Berechnet		Gefunden	
Pt	197,4	50,73	50,54	—
K	39,2	10,07	—	—
Cl <sub>3</sub>	106,5	27,37	27,41	—
C <sub>2</sub>	24	6,17	—	5,98
H <sub>4</sub>	4	1,03	—	1,21
H <sub>2</sub> O	18	4,63	4,61	4,62

100,00.

Ich versuchte nun, auch andere dem Aethylen homologe Kohlenwasserstoffe mit Platinchlorür zu combiniren. — Das Methylen ist in isolirtem Zustande nicht bekannt; um eine Verbindung dieses Kohlenwasserstoffs mit Platinchlorür zu erhalten, schlug ich daher den von Zeise zur Darstellung der Aethylenverbindung benutzten Weg ein und kochte eine Lösung von Platinchlorid in Methylalkohol. Das Platinchlorid wurde dadurch vollständig in Platinchlorür übergeführt, aber das Platinchlorür ging nicht mit einer organischen Substanz in Verbindung. Die Art der Wirkung des Platinchlorids auf Methylalkohol näher zu verfolgen, lag nicht in der Richtung meiner Versuche.

Zur Darstellung des *Propylens* benutzte ich die kürzlich von Morkownikoff \*) angegebene Vorschrift. Durch die

\*) Diese Annalen CXXXVIII, 364.

Einwirkung von Jod und Phosphor auf eine wässrige Lösung von Glycerin erhielt ich Propyljodür und durch Zersetzung dieser Verbindung durch eine alkoholische Kalilauge Propylengas. Dieses Gas fing ich in einem Gasometer über Wasser auf und drückte es in demselben Apparate, den ich bei der Darstellung der Aethylenverbindung benutzte, durch eine Lösung von Platinchlorür in Salzsäure. Statt der Röhre mit Quecksilber legte ich eine große mit Wasser gefüllte Flasche vor, aus der das Gas das Wasser herausdrücken konnte. So liefs ich auch das Propylen unter höherem Druck auf Platinchlorür wirken und gewann zugleich das nicht absorbirte Propylen wieder, so dafs ich dieses wiederholt durch die Platinchlorürlösung leiten konnte. Hierbei traten nun ganz dieselben Erscheinungen auf, wie ich sie oben bei der Wirkung von Aethylen auf Platinchlorür beschrieben habe; auch hier wurde die weinrothe Lösung allmähig braun und trübe unter Abscheidung eines schwarzen Pulvers u. s. w. Die mit Propylen gesättigte Lösung wurde mit Chlorkalium versetzt und es kamen dann zunächst wieder rothe Nadeln von Kaliumplatinchlorür, nachher aber gelbe tafelförmige Krystalle, die in ihrer Form und ihrem ganzen Verhalten der obigen Aethylenverbindung vollständig glichen. Die Analyse ergab Folgendes :

0,5600 Grm. verloren bei 100° 0,0260 = 4,64 pC. Wasser und lieferten 0,2714 = 48,5 pC. Platin und 0,6014 Chlorsilber = 26,5 pC. Chlor.

Diese Zahlen zeigen, dafs die Verbindung *Kalium-Propylenplatinchlorür* war mit der Formel:  $C_3H_6 \cdot PtCl_2 \cdot KCl + H_2O$ .

	Berechnet		Gefunden
Pt	197,4	48,97	48,50
K	39,2	9,72	—
Cl <sub>3</sub>	106,5	26,42	26,50
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	42	10,42	—
H <sub>2</sub> O	18	4,47	4,64
		<hr/> 100,00.	

Von den höheren Homologen des Aethylens suchte ich noch das Amylen mit Platinchlorür zu verbinden. Zuerst wandte ich wieder eine Lösung von Platinchlorür in wässriger Salzsäure an und schüttelte diese mit Amylen, das ich durch Destillation von Amylalkohol mit Chlorzink mir dargestellt hatte. Die beiden Flüssigkeiten wirkten aber nicht auf einander, selbst nicht, als ich sie in zugeschmolzenen Röhren auf 100° erhitzte; die beiden Flüssigkeitsschichten mischten sich nicht mit einander. Um eine solche homogene Mischung zu erzielen, löste ich das Platinchlorür in alkoholischer Salzsäure und brachte dann Amylen hinzu. Das Gemisch wurde in einer verschlossenen Flasche einige Zeit im Wasserbade erhitzt, und als da die zuerst weinrothe Farbe einer braunrothen gewichen war, mit einer concentrirten Lösung von Chlorkalium geschüttelt. Das überschüssige Amylen schied sich dabei ab und wurde von der wässrigen Lösung getrennt. Diese hinterließ nun beim Eindampfen einen braunen mit rufsender Flamme brennenden Rückstand, mit Ammoniak gab sie einen gelben flockigen Niederschlag. Diese Beobachtungen beweisen, dafs nicht reines Kaliumplatinchlorür in der Lösung war, sondern eine dem Aethylensalz entsprechende Amylenverbindung. Beim Eindampfen über Schwefelsäure und Kalk lieferte die Flüssigkeit warzenförmige braungelbe Krystalle, die aber schon an der Luft zu einem rothen Pulver zerfielen und beim Umkrystallisiren nur rothe Nadeln von Kaliumplatinchlorür gaben. Es scheint sich so das Amylen direct zu dem Platinchlorür zu addiren, die Verbindung ist aber eine sehr lockere. Es fragte sich, ob ich nicht bei Anwendung von Zeise's Methode zu einem besseren Resultate käme. Platinchlorid wurde in Amylalkohol gelöst und diese Lösung zuerst längere Zeit in einer Retorte gekocht, die mit einem aufsteigenden Kühler in Verbindung war, nachher aber der überschüssige Amylalkohol abdestillirt, bis

#### 74 *Birnbaum, über die Verbindungen des Aethylens*

etwa noch  $\frac{1}{6}$  der ursprünglichen Flüssigkeit in der Retorte war. Es hatte sich dabei nur wenig Platin abgeschieden; der Inhalt der Retorte war klar und braun, enthielt aber kein Platinchlorid mehr und gab mit Ammoniak einen gelben flockigen Niederschlag. Durch Schütteln mit einer concentrirten Lösung von Chlorkalium wurde aus der Flüssigkeit der noch darin enthaltene Amylalkohol abgeschieden. Dieser sammelte sich in einer Schicht über der wässerigen Lösung; an der Grenze zwischen beiden schied sich aber eine krystallinische Masse ab, die in möglichst wenig warmem Wasser gelöst aus der filtrirten Flüssigkeit beim Erkalten sich wieder abschied in Form von glänzenden gelben Blättchen, dem Jodblei ähnlich. Größere Krystalle von dieser Verbindung zu erhalten, ist mir nicht gelungen; sie ist in Wasser ungewein leicht löslich und eine solche Lösung gesteht beim Eindampfen schliesslich zu einem Brei von Krystallblättchen. Diese zeigen unter dem Mikroskop ganz dieselbe Form, wie das Aethylensalz, und verhalten sich auch in chemischer Beziehung ganz wie dieses, nur wird die Verbindung durch längeres Kochen der wässerigen Lösung in der Weise zersetzt, dafs alles Amylen austritt und eine rothe Lösung von Platinchlorür und Chlorkalium zurückbleibt; von dem schwarzen Pulver scheidet sich hier gar Nichts ab, offenbar auch ein Zeichen, dafs die Verbindung des Platinchlorürs mit Amylen eine weniger feste ist, als die mit Aethylen und Propylen. Die Analyse ergab folgende Zahlen :

0,454 Grm. gaben 0,207 = 45,81 pC. Platin und 0,457 Chlorsilber = 24,88 pC. Chlor.

1,410 Grm. gaben 0,060 Wasser bei 100° = 4,25 pC., 0,649 = 46,03 pC. Platin und 0,251 Chlorkalium = 9,34 pC. Kalium.

0,1641 Grm. verloren über Schwefelsäure im Vacuum 0,0073 = 4,42 pC. Wasser und gaben bei der Verbrennung 0,0440 Wasser = 2,98 pC. Wasserstoff und 0,082 Kohlensäure = 13,65 pC. C.

Das Kalium-Amylenplatinchlorür mit der Formel  $C_5H_{10} \cdot PtCl_2 \cdot KCl + H_2O$  verlangt

			gefunden		
Pt	197,4	45,79	45,81	46,03	—
K	39,2	9,10	—	9,34	—
Cl <sub>2</sub>	106,5	24,71	24,88	—	—
C <sub>5</sub>	60	13,92	—	—	13,65
H <sub>10</sub>	10	2,32	—	—	2,98
H <sub>2</sub> O	18	4,16	—	4,25	4,42
		100,00.			

Nachdem es so gelungen ist, das Aethylenplatinchlorür synthetisch zu bilden und zugleich die Existenz der Verbindungen des Platinchlorürs mit den homologen Kohlenwasserstoffen zu beweisen, kann über die Richtigkeit von Zeise's Ansicht wohl kein Zweifel mehr sein. Die Constitution dieser Salze ist auch eine sehr einfache. Das Platin mit dem Wirkungswerthe 197,4 muß man als vieratomig ansehen; dann aber ist das Platinchlorür eine ungesättigte Verbindung, in ihm sind noch zwei Einheiten des Platins offen. Diese beiden Verwandtschaftseinheiten sind nun in meinen Verbindungen durch die zweiwerthigen Kohlenwasserstoffe gesättigt und die Combinationen des Platinchlorürs mit den Kohlenwasserstoffen bilden Doppelsalze mit Chlorkalium.

Was die Bildung dieser Verbindungen durch die Einwirkung von Platinchlorid auf die Alkohole betrifft, so läßt sich der Vorgang nach der einfachen Gleichung denken :



Schon Zeise beobachtete an dem Destillate den Geruch nach Aldehyd; mir ist es wiederholt gelungen, namentlich als ich Amylalkohol mit Platinchlorid behandelte, den entsprechenden Aldehyd mit großer Schärfe nachzuweisen, sowohl durch die reducirende Wirkung desselben auf Silbernitrat, als durch die für die Aldehyde so charakteristische Verbindung mit

den sauren Sulfiten der Alkalimetalle. Dafs bei einem Ueberschufs des betreffenden Alkohols durch die Salzsäure noch chlorhaltige secundäre Producte entstehen, ist nicht auffallend.

Das schwarze Pulver, das sich bei der Wirkung von Alkohol auf Platinchlorid und überhaupt beim Kochen einer Lösung der Aethylenplatinverbindungen abscheidet, ist entschieden ein Zersetzungsproduct dieser Combinationen. Es besteht zum grōfsten Theil aus metallischem Platin. Die Abscheidung desselben bei der Entstehung der Verbindung, also aus einer Flüssigkeit, die eine so reducirende Substanz wie den Aldehyd enthält, kann nicht auffallen. Berücksichtigt man aber, mit welcher Leichtigkeit das Platin metallisch aus seinen Lösungen durch Wasserstoffgas gefällt wird, so liegt die Vermuthung nahe, dafs bei der Zersetzung der Aethylenplatinchlorürverbindungen durch Erhitzen ihrer Lösungen auch von dem Aethylen, das dabei zum grōfsten Theil unverändert entweicht, Wasserstoff an das Chlor des Platinchlorürs tritt und dafs der kohlenstoffreichere Rest mit dem metallischen Platin niederfällt. In der That zeigt eine wässrige Lösung von Kalium-Aethylenplatinchlorür, die frisch bereitet kaum sauer reagirt, nachdem in ihr durch Kochen der schwarze Niederschlag erzeugt wurde, eine stark saure Reaction, ein Zeichen, dafs bei der Zersetzung Salzsäure gebildet wurde. Bedenkt man ferner, wie grofs die absorbirende Kraft des metallischen Platins für Sauerstoff ist, so ist es auch erklärlich, dafs beim Erhitzen des an der Luft getrockneten schwarzen Pulvers etwa darin enthaltene kohlenstoffhaltige Zersetzungsproducte unter hellem Aufflammen verbrennen.

Die Darstellung des Platinchlorürs auf dem oben angegebenen Wege ist immer mit einem geringen Verlust an Platin verknüpft; bei noch so vorsichtigem Umrühren der

Masse wird durch das entweichende Chlorgas immer etwas von dem trockenen Pulver mitgerissen. Deshalb versuchte ich das auf anderem Wege leicht zu erhaltende Kaliumplatinchlorür zur Darstellung der besprochenen Verbindungen zu benutzen. In eine Lösung von Kaliumplatinchlorür leitete ich ölbildendes Gas, aber es bildete sich dabei keine Spur von der Aethylenverbindung; die Lösung lieferte nachher nur wieder unverändertes Kaliumplatinchlorür. Nach dieser Beobachtung scheinen die beiden Molecule Chlorkalium in dem Kaliumplatinchlorür verschiedene Rollen zu spielen. Die beiden Einheiten des Platins, die durch Chlor nicht gesättigt sind, werden durch ein Molecul Chlorkalium neutralisirt und die Verbindung  $PtCl_2 \cdot KCl$  bildet dann mit dem zweiten Molecul Chlorkalium ein Doppelsalz. Ich werde Versuche anstellen, um die Combination  $PtCl_2 \cdot KCl$  zu erhalten.

Ein negatives Resultat erhielt ich, als ich versuchte, das dem ölbildenden Gase analoge Kohlenoxyd mit Platinchlorür zu verbinden. Ebenso führten Versuche nicht zum Ziele, die ich anstellte, um von dem ebenfalls vieratomigen Zinn ähnliche Verbindungen wie von dem Platin zu erhalten. Zinnchlorür in schwach salzsaurer Lösung absorbirt ölbildendes Gas nicht, dem Zinnchlorid wird aber durch anhaltendes Kochen mit Alkohol kein Chlor entzogen.

Carlsruhe, chem. Laboratorium des Polytechnicums,  
Juli 1867.

---