

sich damit begnügen, dass beide Grössen dasselbe Vorzeichen haben und von derselben Ordnung sind.

Heidelberg, Juli 1871.

**191. C. W. Blomstrand: Zur Frage über die Verbindungswerthe der Grundstoffe.**

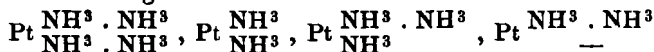
(Eingegangen am 9. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Ich habe früher (diese Ber. IV. Seite 40) meine Ansichten über die allgemeinen Verbindungsgesetze der Elemente, und zwar mit besonderem Hinblick auf die Ammoniakverbindungen der Metalle kurz mitgetheilt. Die interessanten Ergebnisse von Cleve's fortgesetzten Untersuchungen über die Platinbasen, worüber ich in nachfolgender Correspondenz Bericht erstatte, geben mir einen besonderen Anlass auf diese allgemeinen Fragen noch einmal zurückzukommen.

Eine theoretische Frage, worüber die Chemiker noch jetzt am schwierigsten sich verständigen zu können scheinen, ist die so oft besprochene: sind die Verbindungswerthe der Grundstoffe konstant und unveränderlich, wobei denn bisweilen einige mehr oder minder zufälliger Weise zum Theil unthätig, oder sind sie nach bestimmten Gesetzen wechselnd und veränderlich?

Um die letztere Ansicht, die mir als natürliche Folge aus der älteren chemischen Auffassung hervorzugehen schien, durch Gründe verschiedener Art zu bestätigen, wurde ich zuerst veranlasst, über die Constitution der Metall-Ammoniak- und ähnlicher Stickstoffverbindungen Betrachtungen anzustellen. Es schien mir von Anfang an als unabweisbare Thatsache, es gebe keine Möglichkeit, über diese Körper in's Reine zu kommen ohne Annahme eines besonderen 5 atomigen neben dem von Niemandem bezweifelten 3 atomigen Stickstoff.

Die von mir gegebenen Formeln für die seit lange bekannten Reiset'schen Basen haben sich allerdings durch diejenigen Basen, deren volle Erkennung wir erst Cleve's Untersuchungen verdanken, nur weiter bestätigt. Die vier Metall-Ammoniakradicale:



ergänzen sich, so zu sagen, gegenseitig. Sind jene gegeben, ist auch die Möglichkeit der letzteren zu erwarten. Mit Zugrundelegung des Diammins als Grenzscheide fehlt nur noch das Semiammin,  $\text{Pt} \begin{array}{l} \text{NH}^3 \\ \text{—} \end{array}$ , um die im Voraus denkbaren Fälle der einfachen Platinbasen zu erschöpfen. Die Berechtigung der Annahme eines 5 atomigen Stickstoffs hat sich hier wie in so manchen anderen Fällen vollständig bewährt.

Aber, dachte ich, nicht nur für den Stickstoff, auch für das Metall selbst könnte das Studium der Metall-Ammoniake in fraglicher Hinsicht von Bedeutung sein. Liesse sich daraus folgern, dass z. B. das Platin ebenso entschieden 2 als 4 atomig wirkt, so wäre ein Fall gewonnen, demjenigen des Stickstoff gerade entgegengesetzt, d. h. in dem nicht der höhere, sondern der niedere Verbindungswerth in Zweifel gezogen wird.

Und allerdings bewährt sich in unzweideutigster Weise auch bei den Ammoniakbasen des Platins die Verschiedenheit der beiden seit alter Zeit bekannten Verbindungsreihen des Metalls. Sämmtliche oben genannten vier Basen geben mit Chlor und Brom höher gesättigte Verbindungen, zu welchen sie sich ganz so verhalten, wie das Oxydul und Chlorür des einfachen Metalles,  $PtO$  und  $PtCl^2$ , zu dem Oxyde und Chloride  $PtO^2$  und  $PtCl^4$ .

Aber es liess sich nicht verkennen, dass hier ein Fall vorlag, wobei die unverkennbare Thatsache in mehr als einer Weise sich erklären liess. Die Existenz eines Platosums neben dem Platinium, sei es im Chlorüre neben dem Chloride des Metalles oder in dem Chloride  $PtAk^4Cl^2$  neben  $PtAk^4Cl^4$ , nöthigt allerdings nicht unbedingt zur Annahme eines 2atomigen Metalles. Die grössere Einfachheit derselben ist ja kein Beweis für ihre Richtigkeit.

Am Schlusse meiner oben citirten Mittheilung machte ich beiläufig die Bemerkung, dass noch nicht beendete Versuche Cleve's „eine Andeutung davon zu geben scheinen, dass vielleicht die Formel des Plato-Semidiammins verdoppelt werden muss.“ Ich sah es sehr wohl ein, als ich diese Worte niederschrieb, dass, wenn wirklich dem so wäre, wichtige Gründe gegen die 2-Atomigkeit des Metalles zu erwarten sein könnten. Die nöthig befundene Verdoppelung der Formel jener Base konnte vielleicht Andere zur Verdoppelung der übrigen Platosumbasen nöthigen, und die Platinammoniake würden so vielleicht, statt die besonderen Verbindungswerthe des Metalles zu bestätigen, der vielfach ausgesprochenen Ansicht zur besonderen Stütze dienen, dass nämlich die nach der gewöhnlichen Schreibweise 2atomigen Metallverbindungen nicht 2-, sondern 4-atomig seien, z. B. Eisenchlorür nicht  $FeCl^2$  ( $Fe = 56$ ) sondern  $Fe^2Cl^4$ , das Platinchlorür nicht  $PtCl^2$  sondern  $Pt^2Cl^4$  u. s. f. Es wären Verbindungen hier wie in den Chloriden von entschieden 4atomigen Metallen, und zwar in derselben Weise wie z. B. das Aethylen  $C^2H^4$  vollständig gesättigt ist, indem sich die Atome mit 2 und 2 Einheiten an einander binden.

Ich wartete deshalb mit besonderem Interesse die weiteren Mittheilungen Cleve's über diesen Gegenstand ab.

Wie jetzt die Ergebnisse der Untersuchung weiter fortgeführt vorliegen, ist der Stand der Dinge ein wesentlich anderer geworden.

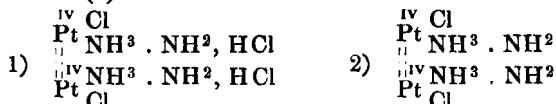
Die Wageschale hat sich wiederum zum Vortheile der besonderen 2-Atomigkeit des Platins geneigt.

Die Entdeckung der Diplatinbase konnte zur Entscheidung der Frage in keiner Weise beitragen. Man ging von einem 4atomigen Platin aus. Dass  $Pt^2$  hier aus derselben Ursache 6atomig wirkte, wie  $C^2$  im Aethylchloride  $C^2H^5Cl$ , war über jeden Zweifel erhaben.

Ganz anders ist es der in jeder Hinsicht höchst interessanten Diplatosumbase, worüber ich in nachfolgender Correspondenz die bisherigen Erfahrungen Cleve's kurz erwähne. Ich gebe dort auch die vorzüglicheren Gründe an, weshalb ich die Constitution des Körpers in wesentlich anderer Weise aufzufassen geneigt bin, als in der vom Verfasser selbst vorgeschlagenen.

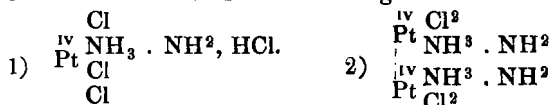
Möge die eine oder die andere Formel der von uns gegebenen die richtigere sein, jedenfalls scheint mir die Existenz dieser merkwürdigen Base sehr entschieden gegen die Annahme zu sprechen, dass, was wir Platosum nennen, überhaupt ein kombinirtes  $Pt^2$  ausmache.

Vergleichen wir zunächst das Chlorid der fraglichen Base — nach Cleve's Auffassung geschrieben (2) — mit demjenigen des Platosemidiammins, woraus sie unter Verlust von Chlor entsteht, aber — statt  $Pt \begin{array}{c} NH^3 \\ Cl \end{array} NH^3 Cl$ , so geschrieben, wie die soeben berührte Ansicht es fordert (1) —.



Es wären Körper, sowohl rücksichtlich des Platins wie des Stickstoffs, ganz desselben Baues, nur, was kaum zu begreifen wäre, darin verschieden, dass der letztere in keiner Weise  $HCl$  an  $NH^2$  aufzunehmen vermag. Und doch weichen die Eigenschaften höchst wesentlich von einander ab. Jener gelb, in Wasser löslich, dieser schwarz, unlöslich, u. s. w. Jedenfalls können die Formeln nicht beide richtig sein, wohl aber beide unrichtig.

Mit Chlor geben beide wie gewöhnlich höher gesättigte Verbindungen. Sie wären nach derselben Weise geschrieben:



Wäre wirklich die zuerst angeführte dieser Verbindungen, sowie die früher bekannten Platindiammin- oder Platinammin-Complexe, wie es hier angenommen wird, aus vorherigen Diplatinverbindungen (mit  $Pt^2$ ) entstanden, so wäre es schwierig zu verstehen, warum man bei Einwirkung von Chlor auf diese anfänglichen Körper nie die Zwischenstufe angetroffen hat, worin wie in jener Verbindung (2) oder in dem



platinsemidiammins  $\text{Pt}^2 (\text{a. a})^2 \text{Cl}^6$ , endlich dasjenige des gewöhnlichen Platinsemidiammins  $\text{Pt a. a Cl}^4$ .

Dass diese Ueberführung, wie es die bis jetzt angeführten Versuche anzuzeigen scheinen, wenigstens nicht ohne Schwierigkeit gelingen möchte, stimmt ganz gut mit der kaum verkennbaren Erfahrung, dass die Bindung zweier Atome desselben Körpers besonders dann eine grössere Festigkeit anzeigt, wenn dabei auch die Angriffspunkte theilhaftig sind, die der niederen Sättigungsstufe angehören oder die ich mit anderen Worten auch als intraradicale bezeichnet habe, wie z. B. der Kohlenstoff  $\overset{\text{IV}}{\text{C}} = \overset{\text{IV}}{\text{C}}$  in den Phenylkörpern, das Chlor  $\overset{\text{III}}{\text{Cl}} = \overset{\text{III}}{\text{Cl}}$  in den Doppelchloriden, der condensirte Stickstoff  $\overset{\text{III}}{\text{N}} = \overset{\text{III}}{\text{N}}$ , welcher eine grosse Beständigkeit zeigt, während  $\overset{\text{III}}{\text{N}} - \overset{\text{III}}{\text{N}}$  leicht zersplittert wird u. s. w.

Die Bedeutung der wechselnden Sättigungs- Capacität spricht sich, meiner Ansicht nach, besonders darin aus, dass die intraradicalen Angriffspunkte chemisch anders wirken, als die extraradicalen oder dass, wie es mir sehr natürlich scheint, die Verbindungskraft sich in anderer Weise äussert, wenn sie in wenigen Punkten thätig ist oder sich auf mehrere vertheilt (z. B. in  $\overset{\text{II}}{\text{Mn}}$  mehr entschieden positiv als in  $\overset{\text{IV}}{\text{Mn}}$ , in  $\overset{\text{II}}{\text{S}}$  mehr negativ als in  $\overset{\text{IV}}{\text{S}}$  u. s. w.).

Wie ich schon früher bemerkt habe (gelegentlich der Frage über die Nomenclatur der Platinbasen), lassen sich auch in dieser Hinsicht aus dem Studium der Platinbasen wichtige Schlüsse ziehen in Bezug auf die Verbindungswerthe des Metalles. Wollte man, wie es jetzt gewöhnlich geschieht, den Angriffspunkten des mehratomigen Elementes eine in keiner Weise verschiedene Wirkungsart anrechnen, so wäre es schwierig zu verstehen, weshalb es noch nicht geglückt ist, den Stickstoff des Ammoniaks an andere Punkte des Platins zu binden als an diejenigen zwei, welche im Platinchlorüre thätig sind, und doch kennen wir schon, diejenigen auf der höheren Verbindungsstufe mitgerechnet, etwa ein Dutzend verschiedener Platinbasen.

Die Ergebnisse von Cleve's Untersuchungen sind besonders deshalb von vorzüglichem Interesse, weil sie einen entschiedenen Beweis liefern, dass das Platin in einer an den Kohlenstoff erinnernden Weise die Fähigkeit besitzt, mit combinirten Atomen oder, um so zu sagen, an sich selbst gepaart aufzutreten. Ich habe durch diese Bemerkungen andeuten wollen, dass daraus keinesweges mit Nothwendigkeit zu folgern ist, dass auch diejenigen Verbindungen, die wir gewohnt sind als ungesättigte Verbindungen des einfachen Metalles zu betrachten, in derselben Weise Condensationsproducte sein müssen. Die neu entdeckten Thatsachen erklären sich nicht nur am einfachsten, sondern, wie es mir scheint, auch nach unserer bis jetzt gewonnenen Erfahrung am angemessensten, wenn wir, kurz gesagt, noch wie

früher das Platinoxydul eher mit dem Kohlenoxyd CO, als mit dem Aethylen  $C^2H^4$  vergleichen.

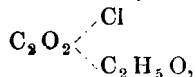
Uebrigens braucht kaum erwähnt zu werden, dass sich auch die Aethylentheorie, um diesen Ausdruck zu benutzen, auf die neuerkannnten Basen konsequent durchführen lässt. Man braucht nur die Formeln zu verdoppeln. Schreibt man z. B. das Peyron'sche Chlorid  $Pt^2(aa)^2Cl^2$ , so würde dessen schwarzes Derivat (nach meiner Ansicht von der Bindung der Chloratome)  $Pt^4(aa)^4Cl^4$  sein. Es wäre, etwa dem Diacetylen entsprechend, eine 4atomig wirkende geschlossene Kette von 4 Platinatomen mit abwechselnd doppelter und einfacher Bindung u. s. w. Allerdings würden dabei die Zahlenwerthe ziemlich hoch, besonders wenn von denjenigen Condensationsproducten gesprochen wird, in denen nach der älteren Schreibweise 4,8 oder mehr Platinatome angenommen werden müssen.

Würde es gelingen, z. B. von den Reiset'schen Basen Salze darzustellen, wie es mit der Gros'schen so leicht gelingt, die auf einmal 3 bis 4 einbasische oder neben einer zweibasischen 1 bis 2 einbasische Säuren erhalten, so wäre allerdings gegen die von mir vertretene Ansicht ein positiver Beweis geliefert.

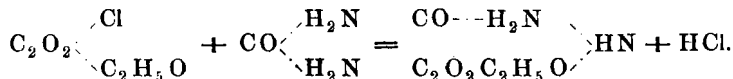
### 192. L. Henry: Synthese der Oxalursäure.

(Eingegangen am 10. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

In meiner Notiz über das Aethyloxyoxalylchlorid,



(d. Ber. IV. S. 599) sprach ich die Hoffnung aus, dass bei der Einwirkung dieses Körpers auf Harnstoff Oxalursäure entstehen würde:



Der Versuch hat meine Hoffnung vollständig bestätigt.

Das Aethyloxyoxalylchlorid reagirt auf den Harnstoff wie die Säurechloride im Allgemeinen.

Die Einwirkung findet schon bei gewöhnlicher Temperatur statt, sie ist sehr energisch und von starker Wärmeentwicklung begleitet. Es entwickelt sich keine Salzsäure, denn dieselbe bleibt mit dem Harnstoff verbunden; man muss daher das doppelte der theoretischen Menge anwenden, sonst bleibt ein Theil des Aethyloxyoxalylchlorids unzersetzt. Man erhält bei diesem Versuch eine krystallinische harte Masse, welche man nach dem Erkalten mit Wasser oder Alkohol be-