

Correspondenzen.

202. C. W. Blomstrand aus Lund am 7. Juli.

In meiner letzten Correspondenz (Januar dieses Jahres) wird über einige Untersuchungen P. T. Cleve's über die Platinbasen Mittheilung gemacht. Im Auftrage des Verfassers habe ich zunächst eine Berichtigung dieser Mittheilung zu geben.

Als Produkt der Einwirkung von Anilin auf das Semidiamminchlorid $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{a. a. Cl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$ wurde der Körper $\text{Pt}^2 \text{a}^4 (\text{NC}^6 \text{H}^7)^5 \text{Cl}^4$ erwähnt.

Bei erneutem Versuche hat sich ergeben, dass das normal zu erwartende Derivat $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{a. a. Cl} \\ (\text{NC}^6 \text{H}^7)^2 \text{Cl} \end{smallmatrix}$, dem Produkte vom Platosammin $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{a. Cl} \\ \text{a. Cl} \end{smallmatrix}$ isomer, wirklich entsteht. Das früher analysirte Material enthält, wie es der Verfasser für wahrscheinlich hält, das Chlorid einer in reinem Zustande nicht bekannten Base $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{a. a. Cl} \\ (\text{NC}^6 \text{H}^7)^3 \text{Cl} \end{smallmatrix}$ beigemischt, und das erwähnte Sulfat $\text{Pt}^2 \text{a}^4 (\text{NC}^6 \text{H}^7)^5 \text{O}^4 \cdot 2 \text{SO}^2$ wäre ein entsprechendes Sulfat in partiell zersetztem Zustande gewesen. Vielleicht wäre es doch möglich, wie es mir auch von Anfang an vorgekommen ist, dass in diesen schwer zu erklärenden Körpern freies Anilinsalz zu suchen wäre.

Weil diese Berichtigung auf die hauptsächlichlichen Ergebnisse der Untersuchung von keinem wesentlichen Einflusse war, habe ich mich verleiten lassen, schon ziemlich lange Zeit dieselbe aufzuschieben, bis sich mir Gelegenheit bot, über die Arbeiten unserer Chemiker während der späteren Zeit eine einigermaßen vollständige Uebersicht zu liefern.

Ich mache den Anfang mit den fortgesetzten Untersuchungen P. T. Cleve's über die Platinbasen, worüber ich jetzt vom Verfasser nur einen gedrängten brieflichen Auszug aus seiner Mittheilung an die Akademie der Wissenschaften erhalten habe.

1) Ueber ein viertes Isomeres der Formel $\text{PtAk}^2 \text{Cl}^2$.

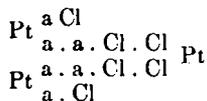
Als Körper dieser Zusammensetzung wären zu unterscheiden:

- a) Magnus' Salz $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{a. a. Cl} \\ \text{a. a. Cl} \end{smallmatrix} + \text{PtCl}^2$
- b) Reiset's 2tes Chlorid $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{a. Cl} \\ \text{a. Cl} \end{smallmatrix}$
- c) Peyron's gelbes Chlorid $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{a. a. Cl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$
- d) Peyron's rothes Chlorid $2 \text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{a. a. Cl} \\ \text{a. Cl} \end{smallmatrix} + \text{PtCl}^2$

Das letzte Chlorid entsteht in geringer Menge neben Magnus'

Salz bei Zusatz von Ammoniak zu einer sauren Lösung von Platinchlorür. Das einfache Chlorid findet sich auch in der Mutterlauge nach Bereitung des Semidiamminchlorides und giebt mit Platinchlorid das Doppelchlorid, das sich durch Auskochen mit Wasser vom Magnus' Salze abscheiden lässt und aus der heiss filtrirten Lösung in dünnen quadratischen, chamoisfarbigen Schuppen krystallisirt.

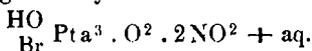
Das Doppelchlorid giebt mit Silbersalz Platinchlorürchlor Silber und das Nitrat der Base $Pt^{a^3} \cdot O^2 \cdot 2NO^2$, in weissen leichtlöslichen Krusten. Das Sulfat $Pt^{a^3} \cdot O^2 \cdot SO^2$ bildet weisse, undeutliche Krystalle, das Chlorid $Pt^{a^3} \cdot Cl^2$ tritt in farblosen Nadeln oder seidenglänzenden Schuppen auf und giebt mit $PtCl^2$ das erwähnte braunrothe Doppelsalz, oder, wie ich nach meiner Weise rationell schreiben sollte:



Von den entsprechenden Platinbasen sind dargestellt worden: das Chlorid $Cl^2 Pt^{a^3} Cl^2$ (durch Oxydation des Platonitrates mit Königswasser), lichtgelbe sechsseitige Tafeln; das Bromnitrat

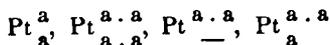


leicht lösliche, goldgelbe Krystallkrusten und das Oxybromnitrat



lichtgelbes, ziemlich lösliches Krystallpulver:

Durch die Ergebnisse dieser Untersuchung, welche besonders durch Mangel an Material erschwert wurde, haben sich die im Voraus zu erwartenden einfachen Platinbasen in erfreulichster Weise completirt. Nach der früher von mir vorgeschlagenen Nomenclatur wäre natürlich die jetzt von Cleve entdeckte Base mit dem Namen Platomonodiammin zu bezeichnen; gewissermassen das Analogon des Roscobaltiaktes als Ditriammin aufgefasst. Wir hätten also jetzt vier Basen des Platosums zu unterscheiden; nämlich:



Platosammin, Platodiammin, Platosemidiammin und Platomonodiammin mit den vier entsprechenden Platinbasen: Platinammin bis Platinmonodiammin. Es fehlt nur noch das Semiammin Pt^a .

2. Ueber Nitrite der beiden Platinbasen Pt^{a^2} .

Ich bezeichne der Kürze wegen, wie ich es früher gethan habe, das Nitrosyl NO durch n (gleichwie Ak mit a).

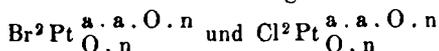
Das Nitrit des Platosammins $Pt^a \cdot O \cdot n_a \cdot O \cdot n$ giebt unter Aufnahme von Brom das Bromnitrit $Br^2 Pt^{a^2} \cdot O^2 \cdot n^2$ als schwerlösliche,

citronengelbe Tafeln. Salpetersäure erzeugt das entsprechende Nitritnitrat $(\text{NO}^2)^2 \cdot \text{O}^2 \cdot \text{Pta}^2 \cdot \text{O}^2 \cdot \text{n}^2$, leichtlösliche, ziemlich grosse, farblose Krystalle. Mit HCl giebt dieses Nitrat $\text{NO}^2 \overset{\text{Cl}}{\text{O}} \text{Pta}^2 \cdot \text{O}^2 \cdot \text{n}^2$ oder $\text{Cl}^2 \text{Pta}^2 \cdot \text{O}^2 \cdot \text{n}^2$; beide farblose oder schwach gelbe rhombische Tafeln. Das letztere Chlorid giebt mit $\text{Aq} \cdot \text{O} \cdot \text{n}$, das in Wasser lösliche, chlor- und silberhaltige Doppelnitrit $\text{Cl}^2 \text{Pt} \overset{\text{a} \cdot \text{O} \cdot \text{n} \cdot \text{n} \cdot \text{O}}{\text{a} \cdot \text{O} \cdot \text{n} \cdot \text{n} \cdot \text{O}} \cdot \text{Ag}$.

Dieses interessante Salz dient zur besonderen Bestätigung meiner Auffassung der Doppelsalze der salpetrigen Säure als gepaarte Nitrosyl-complexe, entsprechend den Paarungen des Ammoniaks und des Cyans (Ch. d. Jetztzeit 351 ff., diese Ber. II. 202, IV. 45). Der ganze übrige Complex verhält sich gegen das positive Metall als gemeinschaftlich wirkendes Säureradical.

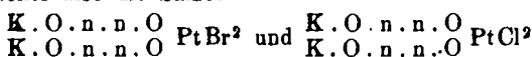
Schweflige Säure in die Lösung des Platosamminnitrites eingeleitet, giebt Schwefelsäure und $\text{Pta}^2 \cdot \text{O}^2 \cdot \text{So} + \text{aq}$, also das neutrale Sulfit der Base.

Das Nitrit des Platosemidiammins $\text{Pt} \overset{\text{a} \cdot \text{a} \cdot \text{O} \cdot \text{n}}{\text{O} \cdot \text{n}}$ giebt mit Brom und Chlor die zuerst von mir dargestellten Additionsprodukte:



Um die ähnliche Constitution der Doppelnitrite mit derjenigen der Metallammoniake und der Cyandoppelsalze zu bestätigen, war es mir (bei Abfassung der oben erwähnten Arbeit l. c.) besonders angelegen, die ähnliche Additionsfähigkeit bei Einwirkung des Broms und Chlors nachzuweisen.

Ich stellte also die Salze:

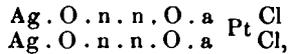


dar, und zu gleicher Zeit, da es bei diesen Versuchen sehr nahe auf der Hand lag, die Reaction von Lang mittelst Ammoniak auf Kaliumplatonitril auszuführen, auch die oben erwähnten ammoniakhaltigen Verbindungen. Weil ich aber zu der irrigen Vorstellung gekommen war, dass sich das Ammoniak zum Nitril ohne Verschiebung der Atome einfach addirte und demnach z. B. das Bromprodukt als Bromid einer eigenthümlichen nitrosylhaltigen Base $\overset{\text{a} \cdot \text{n} \cdot \text{O}}{\text{a} \cdot \text{n} \cdot \text{O}} \text{Pt} \cdot \text{Br}^2$ unfichtig auffasste, beschränkte ich mich für den Augenblick zum Nachweise durch qualitative Versuche, dass Silbersulfat unter Fällung von Bromsilber ein neues Salz entstehen lässt, dem aller Wahrscheinlichkeit nach die Formel $\overset{\text{a} \cdot \text{n} \cdot \text{O}}{\text{a} \cdot \text{n} \cdot \text{O}} \text{Pt} \cdot \text{O}^2 \cdot \text{SO}^2$ zukommt. Ueber die wahre Natur des früher ganz allein stehenden Lang'schen Körpers als normales Nitrit des Semidiammins ist kein Zweifel mehr (vergl. diese

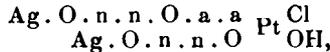
Ber. IV. 73), und bei Kenntniss des soeben erwähnten Verhaltens der Brom- und Chlorplatosammnitrite gegen Silbersalz ist es sogar im Voraus zu erwarten, dass die entsprechenden Derivate des isomeren Nitrites in irgend einer Weise sich so verhalten müssen, wie es aus den jetzt fraglichen Untersuchungen Cleve's hervorgeht.

Es hat sich nämlich gezeigt, dass Silbersalze allerdings Brom- (oder Chlor-)silber, aber nur zur halben Menge, abscheiden. Silbernitrat giebt neben Chlorsilber das Salz $\text{Pt}^{\text{a. a. O. n.}} \begin{matrix} \text{HO} \\ \text{Cl} \end{matrix} \text{O n}$; mit Silbersulfat bleibt auch die Hälfte des Chlors (oder Broms) zurück, ebenso mit dem Nitrite Ag. O. n. , wobei neben Chlorsilber ein silber- und chlorhaltiges, nicht analysirtes Salz, erhalten wurde.

Ich kann nicht umhin, in diesen bemerkenswerthen Verschiedenheiten den Einfluss der electrochemischen Beziehungen zu sehen. Es könnte heissen: wenn der Complex, wie im Platosammine an beiden, im Semidiammine nur an dem einen Angriffspunkte des Metalles Ammoniak enthält, so hat er, um negativ zu wirken, die Anbindung des Chlors in höherem Grade nöthig. Es entsteht mit Silbernitrat in jenem Falle:



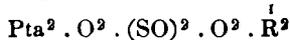
in diesem wahrscheinlich:



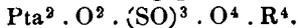
Mit SO^2 giebt das Semidiamminnitrit einen grünen, sauren, leichtlöslichen Körper von unsicherer Zusammensetzung.

3. Sulfite der isomeren Basen Pta^2 .

Das Platodiammin giebt Doppelsalze von der allgemeinen Formel:



Das Platosemidiammin dagegen Salze von der Formel:



Der Verfasser bemerkt hierbei, dass sich die freie (an Ak nicht gebundene) Verwandtschaftseinheit des Platins sich wie in Linnon-Schnedermaun's und Lang's Sulfiten zu verhalten scheint, und giebt demnach Formeln, die mit den von mir (Ch. d. Jetztzeit s. 355) gegebenen übereinstimmen.

Wie überhaupt Säuren auf einer niederen Sättigungstufe, glaubte ich (l. c.), möchte auch die schweflige Säure gepaart auftreten können, d. h. neben den normalen Doppelsalzen (weil hier die Säure an sich zweibasisch ist) möchte es auch solche geben, die gleich wie diejenigen der salpetrigen Säure auf einer Polymerisirung des Radicals beruhen. Als Beispiele derselben Sulfite, besonders fester Bindung, wählte ich eben die erwähnten von Lang. Es zeigt sich nun, dass nur das Platin

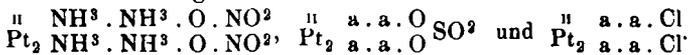
Der Entdecker dieses interessanten Körpers nimmt also hier Amid NH^2 als einatomiges Radical, oder mit anderen Worten, den nach aussen liegenden Stickstoff als unbedingt dreiatomig an. Die Verbindungen entsprächen, seiner Ansicht nach, dem Quecksilberprecipitate, als $\overset{\text{II}}{\text{Hg}} \overset{\text{II}}{\text{Cl}}$ aufgefasst.

Bis weitere Beweise vorliegen, möchte ich doch meinerseits einer anderen, wie es mir scheint, weniger gezwungenen und unserer sonst gewonnenen Erfahrung besser entsprechenden Ansicht den Vorzug geben.

Es scheint mir nämlich weniger wahrscheinlich, dass, wie es von Cleve angenommen wird, die Fähigkeit, sich mit Säuren zu vereinigen, einem Ammoniake vollständig abgeht, worin der Substituent für Wasserstoff ein Metall, wie das Platin, ist, und zwar ein Metall, wovon wir eine ganze Reihe von Stickstoffverbindungen kennen, die sich ganz normal dem Ammoniumtypus, d. h. den Verbindungen des fünfatomigen Stickstoffs unterordnen lassen.

Um die fraglichen Körper mit den Salzen der früher bekannten Platinbasen in Einklang zu bringen, brauchen wir nur die Gegenwart von noch 2 Atomen Wasserstoff anzunehmen, was jedenfalls durch die Ergebnisse der Analyse nicht verhindert wird, weil ohne Rücksicht auf den Wassergehalt und die schwierige Reindarstellung, ein Zuschuss von H^2 , den gefundenen Wasserstoff nur um etwa $\frac{1}{2}$ pCt. vermehren sollte.

Die bei Einwirkung von Säuren auf das anfängliche Produkt entstehenden Verbindungen liessen sich demnach schreiben:



Sie wären also normale Diamminverbindungen, entsprechend der ersten Base Reiset's, aber statt Platiosum $\overset{\text{II}}{\text{Pt}}$ wäre das Metall ein ebenfalls zweiatomiges Diplatosum $\overset{\text{II}}{\text{Pt}}$ oder $\overset{\text{II}}{\text{Pt}} = \overset{\text{II}}{\text{Pt}}$.

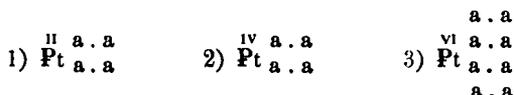
Wie bei der Entstehung des Diplatindiammins aus 2 Mol. Platindiamminjodid 2 Atome Jod ohne Ersatz weggenommen werden indem, sich 2 Atome $\overset{\text{IV}}{\text{Pt}}$ zu einem neuen Ganzen verbinden, so würden in ganz derselben Weise 2 Mol. $\overset{\text{II}}{\text{Pt}} \overset{\text{II}}{\text{a. a. Cl}}$ 2 Atome Cl unter Zusammenschliessung der beiden $\overset{\text{II}}{\text{Pt}}$ verlieren. Gleichzeitig wirkt das Alkali in gewöhnlicher Weise ein, weshalb, wie es aus dem angegebenen Verhältnisse des Salzsäureproduktes erhellt, ein Gemisch der einfachen und der condensirten Base entsteht; z. B. wenn sich von 2 Mol. von jener 1 Mol. der letzteren bildet, wäre das gemischte Produkt $\text{Pt}^2 \text{Ak}^4 \text{Cl}^3 \frac{1}{2}$.

Wirkt nun Königswasser auf das Chlorid der condensirten Base

ein, so werden die Angriffspunkte des 4atomigen Metalls zur Thätigkeit erregt, die Bindung wird doppelt und aus



Es würde bei dieser Auffassung sich keine Schwierigkeit bieten, für die drei bis jetzt durch Cleve's Untersuchungen bekannten Basen des verdoppelten Platins, gemäss meiner früher (diese Ber. VI. 50) besprochenen Principien, einfache Benennungen zu finden. Den Formeln



entsprechen die Namen: 1) Diplatodiammin; 2) Diplatosindiammin; 3) Diplatindiammin. Die Base 2 bildet den natürlichen Uebergang zwischen 1 und 3, was auch in dem vorgeschlagenen Namen angedeutet wird. Das Metall tritt gesättigt als Pt^{IV} auf, aber die Verwandtschaftseinheit von Pt^{II} , die in 1 wirkt, trägt noch zur gegenseitigen Bindung der beiden Atome bei.

Es ist kaum nöthig zu bemerken, dass durch die Darstellung dieser Basen auch zur Erzielung anderer und zwar höher condensirter Platinbasen der Weg angezeigt wird. Ich hoffe später über die in dieser Richtung fortgesetzten Versuche Cleve's berichten zu können.

Ich erlaube mir in Bezug auf gewisse theoretisch nicht unwichtige Consequenzen, die sich aus dem über die fraglichen Condensationsprodukte schon jetzt Bekannten ziehen lassen, in einer besonderen Mittheilung (cf. S. 639) einige Bemerkungen zuzufügen, und werde, wie oben, weil es sich um Fragen handelt, die mich schon lange beschäftigt haben, auch dann nicht umhin können, dem einfachen Referat, rücksichtlich der Beurtheilung der Thatsachen, ebenfalls meine eigenen Ansichten beizufügen.

Weil aber zufolge der Wichtigkeit des Gegenstandes diese Mittheilung einen grösseren Raum in Anspruch nimmt, als von Anfang an berechnet, finde ich es am angemessensten, dieselbe bis zu einer nächsten Correspondenz über andere chemische Leistungen aufzuschieben.