

### 303. Peter Klason: Ueber die Constitution der Platinverbindungen.

(Eingegangen am 15. Juni.)

Gelegentlich des von Magnus 1828 unter der Leitung von Berzelius entdeckten »grünen Platinsalzes« äusserte Berzelius<sup>1)</sup> die Vermuthung, dass hier ein basisches Doppelsalz vorliege. Aber schon in der dritten Auflage seines Lehrbuches (1833) finden wir eine andere Meinung von ihm ausgesprochen, wonach die Metallammoniakverbindungen der Metallsalze mit Ammoniak sind, Verbindungen, welche Berzelius zum Unterschied von den Ammoniumsalzen Ammoniaksalze nannte. Diesem Gedanken gab C. Claus<sup>2)</sup> später (1854) eine bestimmtere Form, indem er sagte, dass Ammoniaksalze (Metallammoniak) zum Unterschiede von Ammoniumsalzen das Ammoniak mit dem Metall »gepaart« enthalten.

Im unitarischen Lager wieder redete man natürlich von den Metallammoniakverbindungen als Ammoniumsalzen, worin das Metall Wasserstoff im Ammonium substituirt. Graham<sup>3)</sup> hat sich zuerst (1840) in diesem Sinn ausgesprochen.

Als nun Platintetraammoniakverbindungen durch die Untersuchungen von Gros und von Reiset entdeckt wurden, welche alle Merkmale der wahren Ammoniumsalze zeigten, wurden sie von Berzelius zugleich als Amide und Ammoniumsalze aufgefasst, ein Gedanke, welchen er in der Weise zum Ausdruck brachte, dass er z. B. das Chlorid als Salmiak, worin das Ammonium mit Platinamid verbunden oder »gepaart« ist, erklärt, und ihm demnach die Formel  $(\text{NH}_2)_2\text{Pt} + 2 \text{NH}_4\text{Cl}$  zuertheilt.

Wenn nun die Anhänger der Substitutionstheorie oder die »Metalleptiker«, wie Berzelius sie nannte, ihre Position in dieser Sache fassen sollten, so geschah dies zuerst 1851 von Hofmann<sup>4)</sup>, welcher sich seiner Grundanschauung gemäss so äusserte, dass die Platintetraammoniakverbindungen Ammoniumsalze sein könnten, worin Wasserstoff sowohl durch Metall wie durch Ammonium ersetzt ist. Dem Chlorid sollte nach dieser Anschauung die Formel  $\text{Pt}(\text{NH}_2)(\text{NH}_4)\text{Cl}_2$  zukommen.

Da diese Formel in unitarischer Sprache genau dasselbe ausdrückte wie Berzelius' Formel in dualistischer, weil sie dieselben Radicale oder Constituenten, nämlich Amid und Ammonium, enthält, so blieb eine kurze Zeit zwischen den beiden Schulen keine

<sup>1)</sup> Berzelius, Jahresber. 1829, 161.

<sup>2)</sup> Beiträge zur Chemie der Platinmetalle, Dorpat 1854.

<sup>3)</sup> Elements of Chemistry, vergl. Jørgensen, Journ. pr. Chem. 1886, 489.

<sup>4)</sup> Phil. Trans. 2, 357.

Meinungsverschiedenheit in der Sache, nur in der Form. Mittlerweile trat Claus <sup>1)</sup> (1852) gegen die Annahme eines Ammoniums als Vertreter des Wasserstoffs in Ammonium selbst auf und verfocht die Meinung, dass auch in den Metallpolyammoniakten sämtliche Ammoniakmoleküle inactiv mit dem Metall gepaart seien. Wiltzien und Schiff wieder versuchten die von Hofmann nur als Vermuthung geäußerte Meinung auch auf die noch höheren Cobaltammoniakbasen anzuwenden.

Um in dieser Verwirrung wieder Ordnung zu schaffen, brachte Boedecker <sup>2)</sup> in Erinnerung, dass »die Möglichkeit auch vorlag, dass das Metall in dem substituierenden Ammonium sitzen könne«. Ebenso wie wir in den Platindiammoniakten ein Platanmonium,  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2$ , haben, liegt in den Tetraammoniakten ein Ammoniumplatanmonium  $\text{Pt}(\text{NH}_3\text{NH}_3)_2$  vor, dessen Chlorid also  $\text{Pt}(\text{NH}_3\text{NH}_3\text{Cl})_2$  wäre. Er zeigte weiter, dass diese Anschauung sich auch auf die höheren Metallammoniakte wie auch auf die Cyandoppelsalze anwenden lasse, wo natürlich Triammonium, Tricyan vorlägen. Da diese Anschauung einerseits das Ammonium in ausgedehnter Weise annahm, ohne doch das einfache Ammonium selbst als Substituenten zuzugeben, andererseits auch als Entwicklung der von Gerhardt <sup>3)</sup> aufgestellten Meinung, dass die Metallammoniakte polymere Ammoniakte wären, gelten konnte und sie zudem nicht gegen den Atomwerth des Platins, wie er in den Verbindungen  $\text{PtCl}_2$ ,  $\text{PtCl}_4$ ,  $\text{PtO}$  und  $\text{PtO}_2$  gegeben war, verstieß, war zu erwarten, dass sie ziemlich allgemeinen Beifall finden werde. Dies war auch in der That der Fall, aber erst nachdem Blomstrand <sup>4)</sup> denselben Gedanken laut der in der Zwischenzeit entstandenen Structurtheorie näher entwickelt hatte <sup>5)</sup>, und namentlich, nachdem Jörgensen <sup>6)</sup> 1886 gezeigt hatte, dass die von ihm dargestellten Platintetrapyridinverbindungen die Formel  $\text{Pt}(\text{NH}_2(\text{NH}_4)\text{Cl})_2$  unmöglich machen und dass »die von Blomstrand gegebene Constitution die alleinige war, welche mit ihrem ganzen Verhalten übereinstimmt«.

<sup>1)</sup> Journ. prakt. Chemie 63, 80.

<sup>2)</sup> Ammoniak- und Ammoniumverb. Göttingen 1862, Ann. d. Chem. 123, 56.      <sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 1850, 307.

<sup>4)</sup> Chemie der Jetztzeit 1869, 280. Vergl. auch Cleve: Ammoniakalische Platinverbindungen, Nova acta soc. scient. Ups. 1866, 115.

<sup>5)</sup> Blomstrand stützt sich dabei auf Berzelius, dessen »Formel  $\text{Pt}(\text{NH}_2\text{NH}_4\text{Cl})_2$  mit Anwendung des Gesetzes der Sättigungscapacität offenbar  $\text{Pt}(\text{NH}_3\text{NH}_3\text{Cl})_2$  geschrieben werden muss«. Berzelius schrieb aber immer  $(\text{NH}_2)_2\text{Pt} + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ . Diese Formel wurde zuerst von Otto 1849 in seinem Lehrbuch (2. Aufl., Bd. 2, 1338) in die von Blomstrand citirte Formel  $\text{Pt}(\text{NH}_2\text{NH}_4\text{Cl})_2$  verändert.

<sup>6)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 1886, 493.

Blomstrand nahm also ebenso wie Brödecker nicht nur ein Diammonium, sondern auch ein Tri-, ja sogar ein Tetraammonium an. Die Glieder waren nach Art der homologen Serien mit einander »gepaart«; die Paarung war durch eine eigenthümliche Kraft des schwach positiven Metalles veranlasst und durch Erhöhung des Atomwerths des Stickstoffs ermöglicht. In derselben Weise nahm er in gewissen Doppelsalzen drei Nitrosyle, drei Chloratome, vier Cyane an, welche in derselben Weise mit einander gepaart waren.

In angegebener Weise war es nun ermöglicht, eine grosse Menge Verbindungen systematisch zusammenzustellen. Das ganze war freilich nur ein artifizielles System, welches dringend die Erhärtung durch eingehende Experimentaluntersuchungen forderte. Solche allein konnten es beleben, entwicklungsfähig machen. Cleve<sup>1)</sup> und namentlich Jörgensen<sup>2)</sup> haben sich diese Aufgabe gestellt. Es lässt sich aber nicht leugnen, dass sie dabei a priori voraussetzen, was eigentlich a posteriori folgen sollte, nämlich die Zwei- resp. Vierwerthigkeit des Platins. Das ist eben, was bewiesen werden soll, und kann daher nicht als selbstverständlich hingestellt werden.

Wir haben ja doch nicht nur Platinchlorür,  $\text{PtCl}_2$ , und Platinchlorid,  $\text{PtCl}_4$ , sondern auch Wasserstoffplatinchlorür,  $\text{H}_2\text{PtCl}_4$ , und Wasserstoffplatinchlorid,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , und es ist schon deswegen klar, dass die leitenden Principien zur Aufstellung des Atomwerthes, welche speciell beim Kohlenstoff schliesslich einen so einfachen Ausdruck fanden, wo eben Verbindungen von den zwei letzt erwähnten Typen vermisst werden, hier nicht maassgebend sein können. Man darf nicht vergessen, dass erst eine sehr eingehende Kenntniss massenhafter Kohlenstoffverbindungen zur Aufstellung des Atomwerthes dieses Elementes führte. Wie konnte man hoffen, durch ein bequemeres Verfahren bei den übrigen Elementen sicher zum Ziele zu kommen? Der Atomwerth eines Elementes ist doch schliesslich nichts anderes als sein gesamntes chemisches Bindungsvermögen.

Dass die von Jörgensen beobachteten Thatsachen bei den gemischten Platinaminpyridinverbindungen nur schwierig mit der von ihm vertheidigten Anschauung vereinbar sind, hat Werner<sup>3)</sup> in der letzten Zeit gezeigt. Dieses neben anderen Thatsachen, welche nicht im Einklang mit den im Geiste obenstehender Anschauung aufgestellten Formeln sind, hat neben anderen Umständen Werner veranlasst, eine ganz neue Grundanschauung vorzulegen, wonach die Metallverbindungen überhaupt in der Art aufgebaut sind, dass rings um das Metall und in den Richtungen der Octaëderaxen bis sechs

1) Vet. akad. Handb. 10, 1872.

2) Journ. prakt. Chem. 1886 und mehrere andere Abhandlungen.

3) Zeitschr. anorg. Chem. 3, 267.

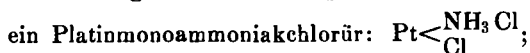
Moleküle (Ammoniak, Wasser etc.) resp. einwerthige Reste liegen können. Für die eigentlichen Salze liegen die positiven oder negativen Ionen ausserhalb dieser Sphäre und deren Anzahl ist gleich der Differenz der Valenz des Metallatoms und der einwerthigen Gruppen der ersten Sphäre. Vor Allem hat aber Werner experimentell gezeigt, dass die Platindiammoniakchlorüre, obwohl sie nach Jörgensen Ammoniumsalze sind, nicht, wie Jörgensen behauptet hat, sich wie quaternäre Ammoniumsalze verhalten.

Mir scheint es nun, dass, wenn man zu einer fester als bis jetzt begründeten Auffassung der Metallammoniakverbindungen gelangen will, es vor Allem nöthig ist, dass für ein typisches hierher gehörendes Metall, z. B. Platin, sichere Beweise geliefert werden, ob in seinen höheren Ammoniakverbindungen wirklich Stickstoff an Stickstoff gebunden ist oder nicht.

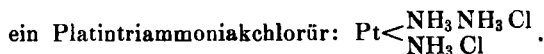
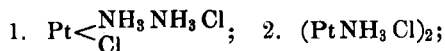
Dieser Aufgabe hatte ich mich schon vor dem Erscheinen des Aufsatzes von Werner unterzogen, habe sie dann aber liegen gelassen. Da ich aber Thatsachen von möglicher Weise theoretisch bedeutender Tragweite gefunden habe, habe ich die Sache wieder aufgenommen.

Zwar hat Jörgensen versucht, Beweise für die erste Auffassung der Platinammoniakverbindungen zu geben. Werner hat aber gezeigt, dass die von Jörgensen vorgebrachten Thatsachen eben so gut für seine Auffassung sprechen, wenn man eine stereometrische Isomerie annehmen will, wogegen ja a priori nichts vorzubringen sein kann. Mittlerweile ist, so viel ich sehen kann, von Werner noch keine Thatsache, wenigstens bei den Platinverbindungen, vorgebracht, welche die Auffassung von Jörgensen in der Formel unmöglich macht, und dahin muss es doch schliesslich gebracht werden, wenn eine definitive Entscheidung zu Stande kommen soll.

Nach der von Jörgensen vertheidigten Anschauung giebt es nur



zwei Platindiammoniakchlorüre:



Wie ich in dem experimentellen Theil zeigen will, giebt es aber thatsächlich wenigstens zwei Platintriammoniakchlorüre und in den Monoammoniaketen kann auch Ammoniak zwei verschiedene Stellungen einnehmen. Die erwähnte Auffassung von Jörgensen kann daher wenigstens für die Platinverbindungen nicht richtig sein.

Es kann nun beim Platin nichts anderes erwartet werden als bei den übrigen Elementen, nämlich dass seine sämtlichen Verbindungen Wiederholungen von wenigen Typen sind. Es kann nur die Frage

sein, welche Platinverbindungen als typische gelten sollen? Wenn nun Platinchlorür,  $\text{PtCl}_2$ , und Platinchlorid,  $\text{PtCl}_4$ , sich der erwähnten Thatsache gemäss als zu eng erwiesen haben, so muss man zu Wasserstoffplatinchlorür,  $\text{H}_2\text{PtCl}_4$ , und Wasserstoffplatinchlorid,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , greifen. Hierin liegt nichts neues. Platin gehört ja sogar im System zu den achtwerthigen Elementen.

Mehrere Verfasser <sup>1)</sup> haben auch für specielle Fälle Formeln benutzt, welche sich auf die Achtwerthigkeit des Platins stützen, aber durchgeführt liegt diese Anschauung nicht vor, noch weniger hierher gehörige Experimentaluntersuchungen.

In der That können sämtliche bekannten Platinverbindungen aus folgenden Typen entwickelt werden, wobei die erste Gruppe Platoso-, die zweite Plato-, die dritte Platinverbindungen wenigstens vorläufig genannt werden kann:

I.	II.	III.
Platosochlorür, $\text{PtCl}_2$	Wasserstoffplatosochlorür <sup>2)</sup> , $\text{HPtCl}_3$	Wasserstoffplatinchlorür, $\text{H}_2\text{PtCl}_4$
Platosochlorid, $\text{PtCl}_4$	Wasserstoffplatosochlorid, $\text{HPtCl}_5$	Wasserstoffplatinchlorid, $\text{H}_2\text{PtCl}_6$

Die entsprechenden Hydrate wären:

$\text{Pt}(\text{OH})_2$ , Platosohydrat.

$(\text{HO})_2\text{Pt}(\text{OH})_2$ , Hydroxyloplatosohydrat.

$\text{HPt}(\text{OH})_3$ , Wasserstoffplatonit, Platinige Säure.

$\text{H}(\text{HO})_2\text{Pt}(\text{OH})_3$ , Wasserstoffhydroxyloplatonit, Hydroxyloplatinige-säure.

$\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_4$ , Wasserstoffplatinat, Platinsäure.

$\text{H}_2(\text{HO})_2\text{Pt}(\text{OH})_4$ , Wasserstoffhydroxyloplatinat, Hydroxyloplatinigsäure.

Ich habe in der Einleitung die Entwicklung der Ansichten über die Platinammoniakverbindungen dargestellt. In Structurformeln bekommen sie folgende Ausdrücke:

a) Platindiammoniakchlorüre:

$(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_2$  (Berzelius, Claus).

$\text{Pt}(\text{NH}_3\text{Cl})_2$  (Graham, Hofmann).

b) Platintetraammoniakchlorüre:

$\text{Pt}(\text{NH}_2[\text{NH}_4]\text{Cl})_2$ , (Berzelius, Hofmann).

$(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_2$  (Claus).

$\text{Pt}(\text{NH}_3\text{NH}_3\text{Cl})_2$  (Boedecker, Blomstrand, Cleve, Jörgensen).

<sup>1)</sup> Vergl. Michaelis, Handbuch der anorgan. Chem. 1889.

<sup>2)</sup> Diese Verbindung  $\text{HPtCl}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  entsteht nach L. F. Nilson (Chlorosalze des Platins: Acta Soc. scient. Ups. 1877, 46) beim Verdunsten des Wasserstoffplatinchlorürs im Vacuum. Michaelis (loc. cit.) sieht hierin ein basisches Wasserstoffplatinchlorür,  $\text{H}_2\text{PtOHCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , was a priori wenigstens keine Wahrscheinlichkeit hat.

Es giebt noch eine, aber nur eine Möglichkeit, die Sache bei den Tetraammoniakten structurehemisch zu entwickeln. Man könnte sich darin das Platammonium von Graham und Hofmann, welches mit Ammoniak den Ansichten von Claus gemäss gepaart wäre, denken. Es wäre eine Combination der beiden Grundanschauungen über die Diammoniake. Eine solche Auffassung war schon für Claus (a. a. O.) (1852) nicht fremd. Er acceptirte sie aber nicht. Sie führt zu folgender Structurformel  $(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\text{NH}_3\text{Cl})_2$ , welche somit einer Anhydroverbindung von Ammoniumplataminhydrat,  $(\text{NH}_4)_2\text{Pt}(\text{OH})_2(\text{NH}_3\text{OH})_2$  entspräche.

Meine Untersuchungen haben mich zur Wahrscheinlichkeit eben dieser Auffassung geführt und weiter zu folgenden Formeln der wichtigsten Platinammoniakverbindungen, welche demnach als Derivate der platinigen resp. Platinsäure aufzufassen wären.

$(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_2$ , Ammoniakplatinchlorür (Reiset's zweites Chlorid).

$\text{NH}_3\text{PtClNH}_3\text{Cl}$ , Ammoniakplatochloraminchlorür (Peyrone's Chlorid).

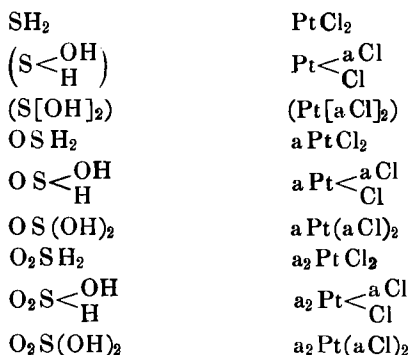
$(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\text{NH}_3\text{Cl})_2$ , Ammoniakplatinaminchlorür (Reiset's erstes Chlorid).

$\text{HPtCl}_2\text{NH}_3\text{Cl}$ , Wasserstoffplatochloraminchlorür (Säure von Cossa<sup>1)</sup>).

$\text{HPtCl} < \begin{matrix} \text{NH}_3\text{Cl} \\ \text{H}_2\text{OCl} \end{matrix}$ , Wasserstoffplatochloraminaquochlorür (Säure von mir dargestellt).

$(\text{NH}_3)_2(\text{ClNH}_3)_2\text{Pt}(\text{NH}_3\text{Cl})_2$ , Ammoniakchloraminoplatinaminchlorid (Salz von Drechsel<sup>2)</sup>).

Es besteht eine auffallende Analogie zwischen Platinammoniak- und Schwefelsauerstoffverbindungen, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht, wobei a Ammoniak bedeutet:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 2503; vergl. auch Werner (loc. cit. 280), wo ein hierher gehörendes Pyridinsalz von Anderson erwähnt wird.

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 1882, 277.

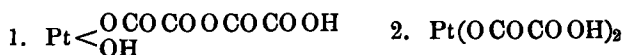
In das System können alle bekannten Platinverbindungen in un-  
gezwungener Weise eingesetzt werden. Ich will dieses an folgenden  
Körpern zeigen, deren Auffassung Schwierigkeiten geboten hat.

Das von Cleve <sup>1)</sup> dargestellte Diplatosemidiaminhydro-  
chlorid:  $\begin{array}{l} \text{ClPtNH}_3\text{NH}_3 \\ \text{ClPtNH}_3\text{NH}_3 \end{array} \rangle \text{O}$  ist offenbar Ammoniakplatoan-  
hydroaminchlorür:  $\begin{array}{l} \text{NH}_3\text{PtNH}_3\text{Cl} \\ \text{NH}_3\text{PtNH}_3\text{Cl} \end{array} \rangle \text{O}$ .

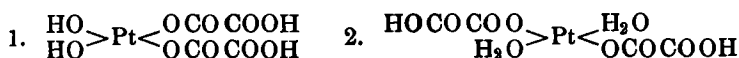
Die ebenfalls von Cleve <sup>2)</sup> dargestellte Diplatinidiamin-  
verbindung, welche durch Einwirkung von Ammoniak auf Am-  
moniakjodoplatinaminnitrat entsteht, ist offenbar Ammoniakjod-  
imidoplatinanhydroaminnitrat,  $(\text{NH}_3)_2 \text{J NH Pt NH}_3 \text{NO}_3$ ,  
welches durch Salpetersäure in Ammoniakjodamidoplatininnitrat-  
aminnitrat,  $(\text{NH}_3)_2 \text{JNH}_2 \text{Pt NO}_3 \text{NH}_3 \text{NO}_3$ , übergeht.

Das von E. von Meyer <sup>1)</sup> näher untersuchte Tetrachlorknall-  
platin wäre Wasserstoffchloramidoplatinanhydrosäure,  
 $\text{H}_2\text{ClNH}_2\text{PtO(OH)}$ .

Die von Söderbaum <sup>2)</sup> entdeckten isomeren Platooxalsäuren  
wurden von ihm in folgender Weise geschrieben:



Werner (loc. cit.) fasst ihre Constitution stereometrisch auf:



Diese Auffassung wird aber hinfällig, da wie Söderbaum <sup>3)</sup> ge-  
zeigt hat, die Isomerie auch ohne das Krystallwasser besteht. Nach  
obenstehender Auffassung wären sie Derivate der Platinsäure, aus  
welcher sie auch direct dargestellt worden sind, nämlich Wasser-  
stoffplatinoxalsäureanhydrid,  $\text{H}_2\text{Pt} \left\langle \begin{array}{l} \text{OCO} \\ \text{OCO} \end{array} \right\rangle_2$ , und eine poly-  
mere Form davon. Dass die eine Modification eine polymere Form  
der anderen ausmacht, ist eine Auffassung, welche Söderbaum nicht  
fremd gewesen ist, da das ganze Verhalten der Verbindungen sehr dafür  
spricht.

G. Wallin <sup>4)</sup> hat neulich eine Verbindung zwischen Glycocoll und  
Platin dargestellt, welche von ihm Platoglycin genannt worden ist  
und deren Formel er in folgender Weise schreibt:  $(\text{HOCOCH}_2\text{NH})_2\text{Pt}$ .  
Wenn diese Verbindung ätherificirt wird, kann sie als Ester nicht

<sup>1)</sup> Vergl. Michaelis: Handb. d. anorg. Chem., IV. Abth.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 19, 203. <sup>3)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. 1895, 45.

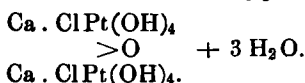
<sup>4)</sup> Oefversigt af Vet. akad. Forh. 1892, 21.

existiren, ohne dabei 2 Mol. Chlorwasserstoff aufzunehmen, während das Platoglycin gegen Basen indifferent ist, aber leicht 2 Mol. Chlorwasserstoff aufnimmt. Das ganze Verhalten dieser Verbindungen findet in folgenden Formeln seinen Ausdruck. Das chlorwasserstoffsaure Platoglycin ist Glycinplatinchlorür,  $(\text{HOCOCH}_2\text{NH}_2)_2\text{PtCl}_2$ , welches durch Alkohol in Aethylglycinplatinchlorür,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCOCH}_2\text{NH}_2)_2\text{PtCl}_2$  übergeht. Das Platoglycin selbst wieder ist Glycinplatinanhydrid,  $(\text{COCH}_2\text{NH}_2)_2\text{PtO}_2$ .

Das von Zeise<sup>1)</sup> und Birnbaum<sup>2)</sup> untersuchte Aethylenplatinchlorür ist offenbar Platosäthylchlorid,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{PtCl}_2$ , welches mit Salzsäure Wasserstoffäthylplatochlorid,  $\text{H} \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{PtCl}_3$ , giebt, welches durch Ammoniak in Ammoniakäthylplatochlorid,  $\text{NH}_3\text{C}_2\text{H}_4\text{PtCl}_2$ , übergeführt wird.

Ebenso das von Foerster und Mylius<sup>3)</sup> in der letzten Zeit näher untersuchte Kohlenoxydplatinchlorid von Schützenberger, welches auch durch Salzsäure in Wasserstoffkohlenoxydplatochlorid,  $\text{HCOPtCl}_3$ , übergeht, welches seinerseits in Pyridinkohlenoxydplatochlorid,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{NC}_2\text{H}_4\text{PtCl}_2$ , übergeführt werden konnte.

Dass der durch Metall ersetzbare Wasserstoff der Platinsäure direct an dem Metall sitzt, ist offenbar, da ja die platinsäuren Salze direct aus Wasserstoffplatinchlorid dargestellt werden. Das best bekannte von diesen Salzen, Calciumchloroplatinat,  $2\text{CaO} \cdot \text{Pt}_2\text{O}_3\text{Cl}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ , ist offenbar Calciumchlorooxyplatinat,



Die oben gegebenen Formeln der Platinammoniakverbindungen sind Ausdrücke thatsächlich bestehender Isomerieverhältnisse und insofern von jeder theoretischen Auffassung unabhängig. Will man sie weiter entwickeln, so muss man von der Ebene in den Raum gehen, wie Werner gethan hat. Es fragt sich nun, in wiefern die Thatsachen sich leicht und natürlich gerade in die von ihm angenommene Octäederform des Platinatoms einfügen lassen.

Es ist zunächst klar, dass, wenn man überhaupt zu einer geometrischen Anschauung übergehen will, solche Isomerien vorliegen müssen, welche nicht in anderer Weise klargelegt werden können, Werner behauptet nun, dass geometrische Isomerie vorliegt:

- 1) in den beiden Platooxalsäuren,
- 2) » » » Platodipyridindiammoniakchlorüren,
- 3) » » » Platodiammoniakchlorüren.

<sup>1)</sup> Berzelius, Jahresb. 1827, 131.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 145, 69.

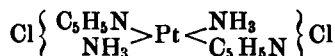
<sup>3)</sup> Diese Berichte, 24, 2434, 3751.



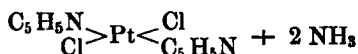
Dass in dem ersten Fall keine geometrische Isomerie vorhanden ist, habe ich schon erwähnt und ist schon von Söderbaum (loc. cit.) nachgewiesen.

Die Entwicklung von Werner in zweiten Fall gründet sich auf die von Jörgensen (loc. cit.) beobachtete Thatsache, dass Ammoniakplatinchlorür mit Pyridin dieselbe Verbindung giebt, wie Pyridinplatinchlorür mit Ammoniak. Diese Thatsache und einige analoge Fälle, wo Pyridin durch andere Aminbasen ersetzt war, suchte Jörgensen durch die Annahme zu erklären, dass die Ammoniakmoleküle kreuzweise aus dem Complex austreten.

Diesem an und für sich wenig wahrscheinlichen Verlauf der Dinge begegnet aber Werner durch den Nachweis, dass die von Jörgensen gefundenen Thatsachen eine klare Folgerung seiner stereometrischen Anschauung seien, denn beide Verbindungen haben ein und dieselbe Formel:



sei es dass sie nun aus:



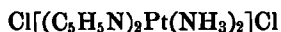
oder aus:



dargestellt worden sind. Ebenso müssen die mit den erwähnten Diaminverbindungen geometrisch isomeren



eine und dieselbe, mit obenstehender Tetraaminverbindung isomere Verbindung

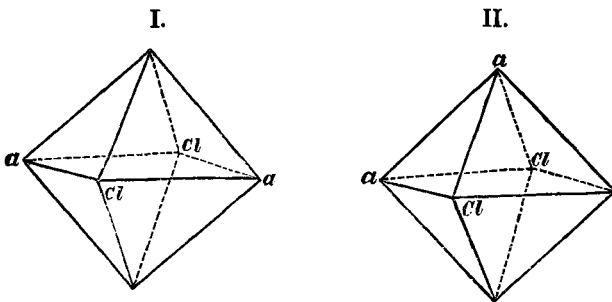


geben, was auch Jörgensen festgestellt hatte.

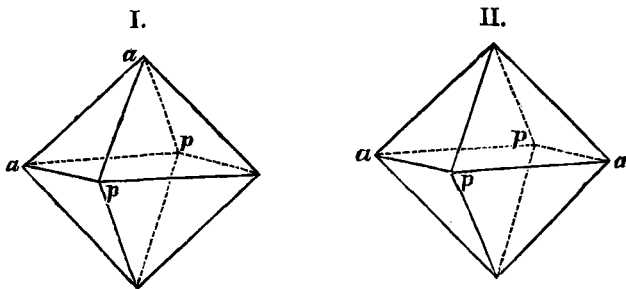
Nun verhalten sich die Thatsachen im Grunde nicht so, wie Jörgensen gefunden hat, dass nämlich Ammoniakplatinchlorür mit Pyridin dieselbe Verbindung giebt, wie Pyridinplatinchlorür mit Ammoniak. Es verhält sich in der That gerade entgegengesetzt. Sie geben zwei verschiedene und jede für sich wohl charakterisirte Verbindungen, nur muss man dann bei niedriger Temperatur arbeiten, weil bei höherer die erste Form in die zweite übergeht.

Die Auseinandersetzung von Werner ist somit nicht mit den Thatsachen übereinstimmend. Man konnte sich freilich denken, dass die an Platin liegenden Moleküle und Atome nicht nur in einem, sondern in allen drei Hauptschnitten liegen. Es wären dann fünf Platindiaminchlorüre möglich, nämlich zwei mit diagonalen Stellung der Chloratome und drei mit Kantenstellung derselben.

Die zwei Verbindungen mit diagonaler Stellung der Chloratome wären:



Den Thatsachen gemäss sollte die erste Form dem Pyridinplatinchlorür, die zweite dem in genau derselben Weise dargestellten Ammoniakplatinchlorür angehören. Mit Pyridin sollte die letzte Verbindung dann ein Platindiamindipyridinchlorür von der Form I geben, welches sich dann in die Form II umlagern würde:



Diese zweite Form spaltet nun sowohl Ammoniakplatinchlorür wie Pyridinplatinchlorür ab. Das in dieser Weise entstandene labile Ammoniakplatinchlorür würde sich dann wieder in die erst erwähnte stabile Form umlagern. Man kann sich weiter leicht überzeugen, dass die Sachlage noch grössere Schwierigkeiten böte, wenn man annehmen wollte, dass Ammoniakplatinchlorür die Chloratome in Kantenstellung hätte.

Es liegt auf der Hand, dass die Sache sich viel einfacher erklären lässt, wenn man annehmen wollte, dass Ammoniakplatinchlorür und Pyridinplatinchlorür genau denselben geometrischen Bau (I) hätten, dass aber das daraus entstandene Platindiamindipyridinchlorür in der einen Form die Chloratome an Ammoniak in der zweiten Form an Pyridin gebunden hätte. Dann ist aber die Isomerie keine geometrische.

Werner bemerkt, dass die geometrische Isomerie des Ammoniakplatinchlorürs und Ammoniakplatochloraminchlorürs daraus deutlich hervorgeht, dass in beiden Verbindungen die Chloratome keine Ionen sind und in Folge dessen beide direct an Platin sitzen. Es ist

auch eine allgemeine Annahme, welche schon sehr früh gemacht wurde, dass, wenn ein Chloratom in den Metallammoniakverbindungen direct an Metall sitzt, es nicht oder nur allmählich von Silbernitrat gefällt wird, auch kein Doppelsalz mit Kaliumplatinchlorür giebt und keinen Chlorwasserstoff mit conc. Schwefelsäure entwickelt. Nun haben Werner und Miolati<sup>1)</sup> gefunden, dass, während das äquivalente Leitungsvermögen des Platintetraammoniakchlorürs etwa dasselbe wie dasjenige des Salmiaks ist, die Platindiammoniakchlorüre ein sehr viel niedrigeres Leitungsvermögen haben. Die meiner Meinung nach einzige völlig berechtigte Folgerung hieraus wäre, dass Platintetraammoniakchlorür chemisch dem Salmiak völlig an die Seite gestellt werden kann, was aber nicht der Fall sein kann mit den Platindiammoniakchlorüren. Ob Werner und Miolati mit Recht sagen können, dass die Platindiammoniakchlorüre keine Elektrolyte sind, lasse ich dahingestellt.

Das Leitungsvermögen haben sie zu etwa 1.2—19 pCt. von demjenigen des Salmiaks bei gleicher Verdünnung gefunden. Wenn man nun deswegen sagen wollte, dass sie keine Elektrolyte, keine Salze seien, so wäre das dasselbe, wie zu sagen, dass Quecksilberchlorid kein Elektrolyt, kein Salz sei, dass Essigsäure und die übrigen fetten Säuren, deren Leitungsvermögen ja sogar nur etwa 0.4 pCt. von demjenigen der Salzsäure ist, keine Elektrolyte, keine wahren Säuren seien. Darauf kann gewiss kein Chemiker eingehen. Wenn ich Werner und Miolati recht verstanden habe, hegen sie die Ansicht, dass nur diejenigen Körper als Elektrolyte aufzufassen sind, bei denen die elektrolytische Dissociation in Lösung vollständig oder nahezu vollständig ist. Zu dieser Annahme haben wir heute aber eigentlich gar keine Veranlassung.

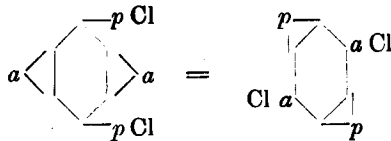
Die Ursache eines niedrigen Leitungsvermögens ist ja, wie Arrhenius gezeigt hat, eine geringe elektrolytische Dissociation. Diese hängt, wie Ostwald wieder nachgewiesen hat, sehr von den Substituenten ab. Ich gebe gern zu, dass es a priori wahrscheinlicher wäre, dass ein Körper mit der Formel  $\text{NH}_3\text{PtClNH}_3\text{Cl}$  ein grösseres Leitungsvermögen besitzen sollte als einer mit der Formel  $(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_2$ . Wenn wir aber bedenken, dass die erste Verbindung ein substituierter Salmiak ist, dessen Substituent,  $\text{NH}_3\text{PtCl}$ , die elektrolytische Dissociation wahrscheinlich erniedrigt, die zweite aber Platinchlorür, dessen Addend  $(\text{NH}_3)_2$  wahrscheinlich die elektrolytische Dissociation erhöht, so finden sich eigentlich gar keine Vergleichspunkte.

Gegen die geometrische Isomerie der beiden Platindiammoniakchlorüre spricht, dass sie sich so grundverschieden gegen Alkylsulf-

<sup>1)</sup> Zeitschr. für physikal. Chem. 12, 35.

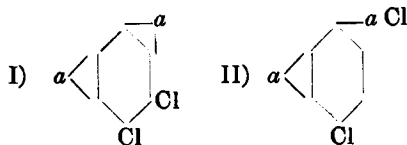
hydrate verhalten. Wenn man ein Chloratom gegen Thioäthyl ersetzt, so wird in Peyrone's Chlorid das zweite Chloratom ionisirt, in Reiset's zweitem Chlorid aber nicht. Wenn beide Chloratome gegen Thioäthyl ersetzt werden, bleibt im ersten Fall höchstens ein Mol. Ammoniak noch zurück. Im zweiten Fall bleiben aber alle beide Ammoniakmoleküle in dem Derivat stehen. Schliesslich ist in den entsprechenden Platinäthylsulfverbindungen die eine Form entschieden ein Elektrolyt, die andere nicht oder kaum.

Es wäre allerdings dennoch eine Möglichkeit, dass die beiden Platindiammoniakchlorüre geometrisch isomer wären. Um diese Isomerie zur Anschauung zu bringen, muss nothwendiger Weise ein Modell gewählt werden. Werner hat zu Gunsten des Octaëders die Valenzlehre aufgegeben und kann dennoch nicht erklären, was er damit erklären wollte: das Krystallwasser, von dessen Vorhandensein man beim Durchsehen der Platinverbindungen Beispiele in Menge findet. Ich wähle daher lieber die doppelte hexagonale Pyramide oder das Rhomboëder. Man hätte dann sechs unter sich ähnliche Angriffspunkte und zwei davon verschiedene, was der jetzigen Erfahrung wenigstens nicht widerspricht. Die gegenseitige Lage der sechs ähnlichen Angriffspunkte könnte dann durch Benutzen einer regulären sechseckigen Figur zur Anschauung gebracht werden. Denken wir uns dann die schon angedeutete Umlagerung von Ammoniakplatinpyridinchlorür in Pyridinplatinaminchlorür:

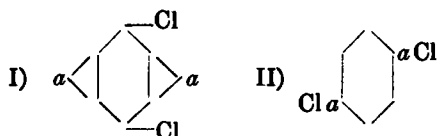


so ist leicht einzusehen, dass diese Umlagerung nicht bei nur einem Ammoniak und einem Pyridin vor sich gehen kann, ohne dass dieselbe Umlagerung auch bei den zwei anderen Gruppen vor sich geht, oder mit anderen Worten: die gemischten Tetraminverbindungen, welche aus Ammoniakplatin- und Ammoniakplatinaminverbindungen entstehen, können nicht in einander übergehen, was die Erfahrung auch bestätigt.

Man könnte nun in Uebereinstimmung hiermit annehmen, dass Ammoniakplatinchloraminchlorür in zwei tautomeren Formen existirt



und ebenso Ammoniakplatinchlorür:



von welchen I die krystallisirte Form vorstellen sollte, welche in Lösung theilweise in Form II übergeht. Man könnte so eine geometrische Erklärung finden für die von Werner und Miolati gefundene allmähliche Steigerung des Leitungsvermögens, ein Verhältniss, welches auch bei den entsprechenden Platindiäthylsulfidverbindungen wiederkehrt. Unter geeigneten Bedingungen kann, wie schon erwähnt wurde, in Ammoniakplatochloraminchlorür ein Chloratom durch Thioäthyl,  $\text{SC}_2\text{H}_5$ , ersetzt werden, wodurch ein sehr leicht lösliches Salz, welches auch auf ganz andere Weise erhalten werden kann, entsteht. Dieses giebt nun mit Kaliumplatinchlorür eine mit Magnus' grünem Salz analoge Verbindung; das Chlor wird auch augenblicklich von Silbernitrat gefällt, mithin verhält es sich genau wie Platintetraammoniakchlorür. Entweder muss man annehmen, dass durch die Substitution von Chlor durch Thioäthyl der chemische Charakter (das elektrische Leitungsvermögen) verändert wird oder es geht dabei Form I in Form II über.

Ich meinestheils lege kein besonderes Gewicht auf diese Erklärungsversuche. Sie können zu nichts Anderem dienen als zur Anleitung bei Experimentaluntersuchungen.

In den folgenden Abhandlungen werde ich einen Theil der experimentellen Grundlagen für die hier entwickelte Auffassung der Platinverbindungen niederlegen.

Stockholm, Technische Hochschule.

### 304. Peter Klason: Ueber Platindiammoniakdipyridinverbindungen.

(Eingegangen am 15. Juni.)

Nach Jörgensen<sup>1)</sup> entsteht beim Behandeln von Ammoniakplatochloraminchlorür,  $\text{NH}_3\text{PtClNH}_3\text{Cl}$ , mit Pyridin und von Pyridinplatochlorpyridinchlorür mit Ammoniak eine und dieselbe gemischte Ammoniakpyridinverbindung. Diese giebt beim Kochen mit Säuren Ammoniakpyridinplatinchlorür,  $\text{NH}_3\text{C}_5\text{H}_5\text{NPtCl}_2$ . Wurde in derselben Weise Ammoniakplatinchlorür mit Pyridin behandelt und Pyridin-

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 1886, 501.