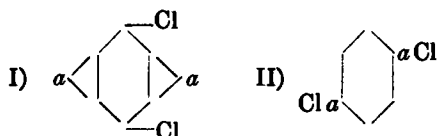


und ebenso Ammoniakplatinchlorür:



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, SC_2H_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 Jörgensen¹⁾ 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-

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 1886, 501.

platinchlorür mit Ammoniak behandelt, so entstand wider Erwarten eine und dieselbe gemischte Ammoniakpyridinverbindung, welche isomer mit der oben erwähnten war, und welche durch Kochen mit Säuren sowohl in Ammoniakplatinchlorür wie in Pyridinplatinchlorür übergang. Jörgensen erklärt diese Thatsachen in folgender Weise:

»Vereinigt sich Platosemidiaminchlorid, $\text{Pt} \left\langle \begin{array}{l} \text{a a Cl} \\ \text{Cl} \end{array} \right.$, mit 2 Mol. substituirtem Ammoniak, 2 S, so bildet sich $\text{Pt} \left\langle \begin{array}{l} \text{a a Cl} \\ \text{S S Cl} \end{array} \right.$; nimmt das Salz $\text{Pt} \left\langle \begin{array}{l} \text{S S Cl} \\ \text{Cl} \end{array} \right.$ 2 Mol. Ammoniak auf, so entsteht $\text{Pt} \left\langle \begin{array}{l} \text{S S Cl} \\ \text{a a Cl} \end{array} \right.$, folglich dieselbe Verbindung. Verliert letztere 2 Mol. Amin, so geschieht es, indem aus $\text{Pt} \left\langle \begin{array}{l} \text{S } \boxed{\text{S}} \text{ Cl} \\ \boxed{\text{a}} \text{ a Cl} \end{array} \right.$ die zwei eingeklammerten oder die zwei nicht eingeklammerten Amine weggehen. Es entsteht somit immer eine Verbindung, $\text{Pt} \left\langle \begin{array}{l} \text{a Cl} \\ \text{S Cl} \end{array} \right.$, die zwei verschiedene Amine enthält.

Nimmt Platosaminchlorid, $\text{Pt} \left\langle \begin{array}{l} \text{a Cl} \\ \text{a Cl} \end{array} \right.$, 2 S auf, so entsteht, indem die eintretenden Amine den Platz der weggegangenen einnehmen, die Verbindung $\text{Pt} \left\langle \begin{array}{l} \text{a } \boxed{\text{S}} \text{ Cl} \\ \boxed{\text{S}} \text{ a Cl} \end{array} \right.$; nimmt umgekehrt, $\text{Pt} \left\langle \begin{array}{l} \text{S Cl} \\ \text{S Cl} \end{array} \right.$, 2 a auf, so bildet

sich in gleicher Weise das Salz $\text{Pt} \left\langle \begin{array}{l} \text{S } \boxed{\text{a}} \text{ Cl} \\ \boxed{\text{a}} \text{ S Cl} \end{array} \right.$, mit dem vorigen identisch. Verliert eine solche Verbindung 2 Mol. Amin, so geschieht es wieder so, dass die zwei eingeklammerten oder die zwei nicht eingeklammerten Amine weggehen«.

Jörgensen nimmt somit eine Nothhypothese zu Hülfe, dass nämlich beim Uebergang einer Tetramin- in eine Diaminverbindung immer zwei Diamine kreuzweise austreten. Werner¹⁾, welcher, wie mir scheint mit Recht, die Schwäche dieser Annahme hervorhebt, holt in den von Jörgensen gefundenen Thatsachen seine beste Stütze dafür, dass man hier stereochemisch-isomere Verbindungen vor sich hat, wie ich in voriger Abhandlung erwähnt habe.

Eine nahe liegende Vermuthung, welche von den genannten Verfassern nicht in Betracht gezogen ist, wäre, dass bei diesen Reactionen Umlagerungen stattfinden können. Wäre das der Fall, so könnte man vielleicht erwarten, dass wenn die Reaction bei niedriger Temperatur verläuft, das Resultat anders werden würde. Das Experiment hat in der That diese Erwartung durchaus bestätigt.

¹⁾ Zeitschrift f. anorg. Chem. 3, 267.

Lässt man Pyridin auf Ammoniakplatinchlorür bei niedriger Temperatur (etwa 5°) mehrere Tage unter Zuhilfenahme eines Schüttelapparates einwirken und concentrirt darauf die Lösung im Vacuum, so krystallisirt allmählich beim Zusatz von Alkohol ein weisses Salz in kurzen, mikroskopischen, flachen Nadeln aus. Dieses Salz ist Ammoniakplatinpyridinchlorür, $(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{NCl})_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Das Salz verlor beim Erhitzen bis 108° 3.73 pCt. an Gewicht; ber. 3.78 pCt. Wasser.

Analyse: Bei 108° Ber. Procente: Pt 42.58, Cl 15.50.
Gef. » » 42.81, » 15.30.

Das Salz hat somit genau dieselbe Zusammensetzung wie das von Jörgensen dargestellte, aber es ist doch nicht damit identisch. Es ist erstens viel leichter löslich in Wasser (von dem isomeren Salz löst sich 1 Th. in 11.4 Th. Wasser von etwa 18°). Es krystallisirt nur langsam und unvollständig aus, wenn die concentrirte Lösung mit Alkohol versetzt wird, während das isomere sogleich herausfällt.

Wenn man wieder Pyridinplatinchlorür in genau derselben eben erwähnten Weise (niedrige Temperatur) behandelt, so erhält man das von Jörgensen aus beiden Verbindungen dargestellte Pyridinplatinaminchlorür, $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{Pt}(\text{NH}_3\text{Cl})_2 + \text{H}_2\text{O}$, mit genau den von ihm beschriebenen Eigenschaften.

Ammoniakplatinpyridinchlorür giebt:

1. Mit Kaliumplatinchlorür: allmählich auskrystallisirende Körner von unregelmässigem Umfang. Dieses Salz ist Ammoniakplatinpyridinplatinchlorür, $(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{PtCl}_4$.

Analyse: Ber. Procente: Pt 53.86.
Gef. » » 54.01.

2. Mit Wasserstoffplatinchlorid: sogleich ein gelbes krystallinisches Pulver.

3. Mit Bromwasserstoffsäure: einen körnigen Niederschlag.

4. Mit Jodkalium in der Kälte: gelbe Krystallkörner.

Pyridinplatinaminchlorür dagegen giebt:

1. Mit Kaliumplatinchlorür: feine lange verfilzte Nadeln, aus Pyridinplatinaminplatinchlorür, $(\text{C}_5\text{H}_7\text{N})_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_4$, bestehend.

2. Mit Wasserstoffplatinchlorid: blassgelbe, farrenkrautähnliche Krystallaggregate.

3. Mit Bromwasserstoffsäure: weisse, besenförmig angeordnete Nadeln.

4. Mit Jodkalium in der Kälte: weisse Nadeln, welche nicht Krystallaggregate bilden.

Die beiden Salze sind somit durchgängig von einander sehr verschieden. Durch die erwähnten Reactionen war es auch leicht zu

zeigen, dass das erhaltene Ammoniakplatinpyridinchlorür kaum von Spuren der isomeren Verbindung verunreinigt war. Bei 100° in trockenem Zustande geht es leicht und vollständig in das isomere über, und wenn man die wässrige Lösung auf dem Wasserbad erwärmt, kann man mit den erwähnten Reagentien den allmählich eintretenden Uebergang in das isomere Salz sehr schön verfolgen. Die vollständige Umwandlung geht jedoch nicht gar zu leicht von Statten. In der Regel habe ich daher auch etwas von dem Salz erhalten, wenn Ammoniakplatinchlorür mit wässrigem Pyridin in gelinder Wärme behandelt wurde. Es blieb dabei in der Mutterlauge beim Zusatz von Alkohol und konnte mit Kaliumplatinchlorür leicht als solches erkannt werden. Ich habe sogar das Salz in dieser Weise wenn auch in unreiner Form zuerst dargestellt.

Ammoniakplatinpyridinchlorür kann somit leicht in Pyridinplatinchlorür umgelagert werden, aber nicht umgekehrt. Ob die umgekehrte Umlagerung in wässriger Lösung vielleicht doch spurenweise vor sich geht, lasse ich dahingestellt, dass sie aber bei Anwesenheit von Salzsäure in der Wärme stattfindet, folgt aus dem Versuch von Jörgensen. Er erhielt dabei nämlich ein Gemisch von Pyridinplatinchlorür und Ammoniakplatinchlorür, die erste Verbindung in etwas grösserer Menge. Ich kann dies völlig bestätigen (Jörgensen erhielt ein Gemisch mit 49.53—50.06 pCt. Platin, ich erhielt 51.12 pCt. Platin).

Ob nun ähnliche Umlagerungen in den von Jörgensen erwähnten analogen Fällen, wo Pyridin gegen andere Aminbasen ersetzt war, constatirt werden können, wäre gewiss von Interesse zu erfahren, für die Theorie hat es aber keine Bedeutung. Ich werde bei Gelegenheit zeigen, dass es Fälle giebt, wo eine ähnliche Umlagerung unzweifelhaft vor sich geht, ohne dass man, auch wenn die Reaction bei niedriger Temperatur verläuft, die labile Form erhalten kann.

Die obenstehenden Versuche lehren, dass wenn man die Constitution der Metallammoniake erforschen will, man mit sehr sanfter Hand eingreifen muss und ungeachtet dessen nicht sicher ist, nicht irreführt zu werden.

Ich habe auch Ammoniakplatochloraminchlorür mit Pyridin und Pyridinplatochlorpyridinchlorür mit Ammoniak in der Kälte behandelt, habe aber noch kein sicheres Resultat bekommen können.