

305. Peter Klason: Beiträge zur Kenntniss der Platinäthylsulfidverbindungen.

(Eingegangen am 15. Juni.)

Die Verbindung zwischen Platinchlorür (1 Mol.) und Aethylsulfid (2 Mol.) existirt in zwei isomeren Formen, wie Blomstrand¹⁾ vor einigen Jahren gezeigt hat. Er nimmt an, dass die zuerst durch Einwirkung von Aethylsulfid auf Kaliumplatinchlorürlösung entstehende Verbindung (α -Form) in ihrem Bau mit Peyrone's Base übereinstimmt, also der Verbindung, welcher unter ähnlichen Umständen bei Einwirkung von Ammoniak oder Ammoniakbasen auf Kaliumplatinchlorür entsteht. Die andere Form (β -Form) wurde erhalten mittels derselben Methode, wodurch Peyrone's Chlorid in Reiset's zweites Chlorid übergeführt wird, also durch Schütteln der Verbindung mit Aethylsulfid und Wasser, aus welcher Lösung die β -Verbindung an der Luft sich allmählich ausschied. Blomstrand giebt den Schmelzpunkt des α -Chlorids zu 81° , des β -Chlorids zu 106° an.

Da ich für später zu erwähnende Untersuchungen diese Verbindungen und zwar in ganz reiner Form brauchte, habe ich zunächst die α -Verbindung dargestellt. Hierbei stiess ich aber auf ganz unerwartete Schwierigkeiten. Sei es, dass ich die Verbindung bei niedriger oder bei höherer Temperatur darstellte, sie hatte keinen scharfen Schmelzpunkt und dieser variirte noch dazu erheblich. Ich schüttelte nun das Präparat wiederholt mit kaltem Alkohol und bestimmte jedesmal die in Lösung übergegangene Menge und machte zugleich Schmelzpunktbestimmungen des Rückstandes. Die Löslichkeit des Rückstandes nahm dabei ab, der Schmelzpunkt aber nahm zu, bis er den Schmelzpunkt der β -Verbindung erreichte. Eine krystallographische Untersuchung zeigte aber, dass keine β - sondern α -Verbindung vorlag, was darauf hindeuten würde, dass die beiden Isomeren denselben Schmelzpunkt haben. Das ist auch in der That der Fall und Blomstrand's α -Verbindung war sehr mit β -Chlorid verunreinigt (etwa 20 pCt.).

Als allein zweckmässiges Lösungsmittel bei dieser Trennung habe ich concentrirten Aldehyd oder ein Gemisch von etwa gleichen Volumina von reinem Aldehyd und Alkohol gefunden. Wenn man das bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete und pulverisirte Rohmaterial (1 Theil) mit etwa 2 Theilen Aldehydgemisch bei gelinder Wärme digerirt, so bleibt die α -Verbindung in nahezu reiner Form zurück, während ein Gemisch der α - und β -Verbindung in Lösung geht. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels bei gewöhnlicher Temperatur kann die β -Verbindung durch Schütteln mit Silbersulfat und

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 1888, 352.

Wasser in wasserlösliches Sulfat übergeführt werden, während die α -Verbindung dabei nur spurenweise angegriffen wird. Zweckmässiger wird aber das Gemisch auf reine β -Verbindung verarbeitet. Zu diesem Zweck versetzt man es mit der berechneten Menge Aethylsulfid und darauf mit Wasser von etwa 80° und schüttelt, wobei das ganze schnell in Lösung geht. Die Lösung wird bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, wobei allmählich die β -Verbindung nahezu rein auskrystallisirt. Durch Aethylsulfid allein ohne Wasser kann die α -Verbindung nicht oder wenigstens nur theilweise in β -Verbindung übergeführt werden.

Beide Formen sind bei etwa 60° leicht löslich in Aldehydalkohol, beim Erkalten krystallisirt der grösste Theil wieder aus. In ganz trockener Form sind beide Formen zwar beständig, bis der Schmelzpunkt von 108° erreicht ist, aber in Lösung fangen sie bei viel niedrigerer Temperatur an in einander überzugehen. Man darf daher bei Lösungen eine Temperatur von etwa 60° kaum überschreiten. Hieraus erklärt sich auch der gleiche Schmelzpunkt beider Verbindungen. Es ist nicht der wahre Schmelzpunkt, welcher vorliegt, sondern die Temperatur, bei welcher sie in trockener Form in einander übergehen.

Wenn man eine alkoholische Lösung der reinen α -Verbindung mit alkoholischer Silbernitratlösung versetzt, so bleibt die Lösung einige Zeit ganz klar, trübt sich dann, worauf allmählich das Cblorsilber herausfällt. Wird die β -Verbindung in derselben Weise behandelt, so geht die Umsetzung anscheinend beinahe ebenso schnell vor sich, als wenn Silbernitrat zu Kochsalzlösung gesetzt wird. In dieser Weise kann die geringste Menge β -Verbindung neben der α -Form nachgewiesen werden.

Blomstrand meint, dass das Bromid und Jodid, welche nur in einer Form existiren, auch der β -Form angehören. Das dürfte aber nicht der Fall sein. Er stellte diese Verbindungen aus dem Sulfat dar. Directer und bequemer erhält man sie aus den Chloriden, wenn man dazu Lösungen von Bromkalium resp. Jodkalium zusetzt. Eine Umsetzung tritt dabei vollständig oder nahezu vollständig ein. Nach dem Umkrystallisiren fand ich den Schmelzpunkt beider Bromide bei 124° . Blomstrand giebt 118° an. In ihrer alkoholischen Lösung entstand mit Silbernitrat fast sofort eine schwache Trübung, welche sich dann allmählich verstärkte. Werden die beiden Bromide in der Kälte durch Chlorsilber in Chloride übergeführt, so erhält man in beiden Fällen beinahe reines α -Chlorid, was leicht durch Silbernitrat in erwähnter Weise gezeigt werden kann. Das Bromid (und Jodid) gehört somit der α -Reihe an. Diese Thatsachen stimmen auch mit den krystallographischen Untersuchungen von Weibull¹⁾ überein.

¹⁾ Zeitschrift für Krystallographie 1888, S. 116.

Sie sind nämlich isomorph mit dem α -Chlorid. Man kann somit beliebig α - in β -Form und umgekehrt verwandeln.

Die leichte Umwandlung der einen Form in die andere machte eine Moleculargewichtsbestimmung erwünscht, welche nach Raoult's Methode unter Benutzung von Eisessig als Lösungsmittel ausgeführt wurde. Die α -Form gab dabei:

Gewicht des Lösungsmittels	25.727 g
› der Substanz	1.03415 ›
Depression	0.34°

Moleculargewicht 461, ber. 448.

Die β -Form gab Zahlen, die allerdings zeigten, dass keine polymere Form vorlag. Sie müssen indessen durch neue Bestimmungen bestätigt werden.

Der bedeutende Unterschied in der Geschwindigkeit, womit die beiden Formen sich mit Silbernitrat umsetzen, machte eine Bestimmung des elektrischen Leitungsvermögens der beiden Formen erwünscht.

Die Bromide waren direct aus den Chloriden durch Zusatz von Bromkalium in alkoholischer Lösung erhalten und einmal aus Aldehydgemisch umkrystallisirt. Mein verehrter Freund, Prof. Arrhenius, hat gütigst die Untersuchungen vorgenommen und darüber Folgendes mitgetheilt:

Da die beiden Bromide auch bei geringen Zusätzen von Wasser zu einer alkoholischen Lösung ausfelen, so wurden der Vergleichbarkeit halber die Leitfähigkeiten von alkoholischen Lösungen bestimmt. Von den Chloriden wurden ausserdem durch Zusatz von gleich grossen Mengen Wasser 50procentige alkoholische Lösungen bereitet, welche auf ihre Leitfähigkeit untersucht wurden. Die Messungen wurden bei 18° C. nach Kohlrausch's Methode ausgeführt. Folgende Zahlen wurden gefunden:

α -Chlorid, 0.149 g in 50 ccm Alkohol (97 pCt.), gab gleich nach der Lösung das moleculare Leitvermögen 98.8×10^{-10} , nach 4 Tagen 250×10^{-10} . Dieselbe Lösung mit gleich viel Wasser verdünnt ergab $\mu = 266 \times 10^{-10}$.

β -Chlorid, 0.1098 g in 50 ccm Alkohol gab $\mu = 817 \times 10^{-10}$, nach 4 Tagen $\mu = 1630 \times 10^{-10}$, mit gleich viel Wasser verdünnt $\mu = 3480 \times 10^{-10}$.

α -Bromid, 0.1233 g in 50 ccm Alkohol gab $\mu = 200 \times 10^{-10}$, nach 4 Tagen $\mu = 703 \times 10^{-10}$.

β -Bromid gab die Ziffern $\mu = 114 \times 10^{-10}$, nach 4 Tagen 397×10^{-10} .

Eigenthümlich ist das für alle vier Salze beobachtete starke Ansteigen der Leitfähigkeit mit der Zeit, welches auf eine sehr langsam vor sich gehende Umlagerung nach der Auflösung deutet. Da

nun weiter die anfangs bei dem α -Chlorid und bei den Bromiden beobachtete Leitfähigkeit nur einen geringen Bruchtheil von der (in den Ziffern abgezogenen) Leitfähigkeit des Lösungsmittels (2.49×10^{-10}) beträgt, so kann es sehr wohl als möglich, oder sogar als wahrscheinlich angesehen werden, dass diese Körper bei der Auflösung vollkommene Nichtleiter sind. Dasselbe gilt auch für das α -Chlorid in 50procentiger alkoholischer Lösung, welche unmittelbar nach der Bereitung untersucht wurde.

Anders sind die Verhältnisse beim β -Chlorid, welches sich auch gleich nach der Bereitung als ein Leiter erweist. Am meisten bedeutungsvoll ist die Ziffer für 50procentige alkoholische Lösung. Obgleich das β -Chlorid bedeutend schlechter als die Alkalisalze leitet, ist dasselbe doch entschieden als ein Leiter zu bezeichnen.

Lässt man auf die α -Form, welche der Theorie nach Aethylsulfid-Platochloräthylsulfinchlorür, $(C_2H_5)_2S Pt Cl (C_2H_5)_2S Cl$, darstellt, in Chloroform gelöst, trocknes Ammoniakgas einwirken, so verschwindet die gelbe Farbe allmählich und das Ganze gesteht nach und nach zu einer Krystallmasse eines in Nadeln krystallisirenden Salzes. Wenn man das Gemisch nach dem Sättigen mit Ammoniakgas 12 Stunden sich selbst überlässt und es dann noch nach Ammoniak riecht, ist keine Substanz mehr in der Lösung. Das Chloroform wird nun abgesaugt und man lässt das schneeweiße Salz an der Luft liegen, bis das Chloroform verdunstet ist. Es ist nun genau nach der empirischen Formel $Pt(NH_3)_3(C_2H_5)_2S Cl_2 + H_2O$ zusammengesetzt.

Analyse:		Berechnet	Gefunden:
Pt	195	45.88	46.00 pCt.
C ₄	48	11.30	11.25 »
H ₂₁	21	4.94	4.97 »
S	32	7.53	7.58 »
N ₃	42	9.88	9.80 »
Cl ₂	71	16.71	16.92 »

Das Salz verliert nicht sein Krystallwasser beim Stehen über Phosphorsäureanhydrid. In trockner Luft hält es sich völlig unverändert, in gewöhnlicher scheint allmählich eine Zersetzung einzutreten, wobei es nach Aethylsulfid riecht. Es löst sich sehr leicht in Wasser und kann daraus wieder durch Alkohol und nachherigen Zusatz von Aether gefällt werden. Wird es in Wasser gelöst mit Jodkalium versetzt, so geht es unter Entwicklung von Ammoniak und Aethylsulfid in Ammoniakplatinjodür über, und zwar bei niedriger sowohl wie bei höherer Temperatur. Mit concentrirter Salzsäure erwärmt, geht es vollständig in Ammoniakplatinchlorür über. Das Salz giebt mit Bromwasserstoffsäure allmählich auskrystallisirende, sternförmig verbundene, gelbliche, flache, zugespitzte Nadeln. Mit Kaliumplatinchlorür entstehen allmählich auskrystallisirende Nadeln, dann

grosse Blätter. Wird es in trockener Form auf 108° erhitzt, so verliert es etwa 27 pCt. seines Gewichtes. Der Rückstand besteht aus Ammoniakplatinchlorür und dem von Cleve dargestellten Platintriammoniakchlorür.

Wenn man nun Ammoniak auf das β -Chlorid, welches wahrscheinlich Aethylsulfidplatinchlorür, $(C_4H_{10}S)_2PtCl_2$, ist, in genau derselben Weise einwirken lässt, so sind die Erscheinungen wesentlich dieselben, nur verläuft die Reaction schneller. Das vom Chloroform abgesaugte und an der Luft getrocknete Salz hat auch dieselbe Zusammensetzung, $PtC_4H_{10}S_3NH_3Cl_2 + H_2O$, und kann im Aeusseren kaum von dem vorigen unterschieden werden.

Analyse:	Berechnet:	Gefunden:
Pt 195	45.88	45.59 pCt.
C ₄ 48	11.30	11.58 »
H ₃₁ 21	4.94	4.87 »
N ₃ 42	9.88	9.81 »

Zu Jodkalium und zu Salzsäure verhält es sich genau in derselben Weise wie das schon erwähnte Salz. Dass es aber damit nicht identisch ist, geht zur Genüge aus folgenden Reactionen hervor. Mit Bromwasserstoffsäure giebt es allmählich hervortretende Körner, mit Kaliumplatinchlorür kleine Bündel von farrenkrautähnlichen Kryställchen. In trockener Form bei 100° im Vacuum erhitzt, verliert es etwa 25 pCt. seines Gewichtes. Im Rückstande befindet sich Ammoniakplatinchlorür und ein Platintriammoniakchlorür, welches isomer ist mit dem schon erwähnten, zuerst von Cleve dargestellten Salz. Ich werde demnächst diese zwei Platintriammoniakchlorüre, welche für die Theorie wichtig sind, ausführlich behandeln.

Wenn man α - oder β -Chlorür in alkoholischer Lösung mit Aethylsulfhydrat versetzt und das Ganze bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt, so bildet sich allmählich ein gelblicher, schleimiger Niederschlag, welcher nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur beim Erhitzen auf 108° etwa 5 pCt. Aethylsulfid verliert und in Platinmercaptid übergeht. Das Aethylsulfid geht somit grösstentheils weg, wenn das Chlor gegen Thioäthyl vertauscht wird. Lässt man dagegen Phenylsulfhydrat auf die Chloride unter den erwähnten Umständen reagieren, so wird die Lösung zuerst prachtvoll goldgelb. Allmählich bildet sich ein Niederschlag von mikroskopischen Nadeln. Die so gebildete Verbindung ist im Anfang in Alkohol löslich. Sie repräsentirt Aethylsulfidplatothiophenyl, $C_4H_{10}SPt(SC_6H_5)_2$. Sie kann aber nicht in trockene Form ohne Verlust von etwa 3 bis 4 pCt. Aethylsulfid gebracht werden, welches fortwährend aber langsam weggeht, bis nur etwa 8—9 pCt. zurückbleiben. Das Präparat wird

dabei theilweise in Alkohol unlöslich. Bei 108° geht alles Aethylsulfid weg und reines Platosothiophenyl bleibt zurück.

Aethylsulfidplatothioäthylchlorür, $(C_2H_5)_2S Pt S C_2H_5 Cl$.

Bei den oben genannten Versuchen werden beide Chloratome durch den Thioalkylcomplex ersetzt. Lässt man die Reaction in Chloroformlösung vor sich gehen, so wird nur das eine Chloratom ersetzt, aber das ist schon genügend, um das eine Molekül Aethylsulfid zum Entweichen zu veranlassen. Die Reaction verläuft ganz gleich bei beiden Formen, nur etwas schneller bei der β -Form. Sobald das Aethylsulfhydrat zugesetzt ist, fängt sich Chlorwasserstoff an zu entwickeln. Nach dem Verdunsten des Chloroforms bei gewöhnlicher Temperatur bleibt als Rückstand ein syrupöser Körper, welcher allmählich fest wird. Man löst in Chloroform und setzt vorsichtig Alkohol zu, bis die Verbindung auskrystallisirt. In reiner Form bildet die Verbindung schöne gelbe Krystalle, welche in Chloroform und Schwefelkohlenstoff sehr leicht, in kochendem Alkohol einigermassen, in kaltem schwierig löslich sind. Aldehydalkohol ist ein zweckmässiges Krystallisationsmittel. Die Verbindung schmilzt bei 124°. Geschmolzen hält sie sich lange Zeit in flüssiger Form.

Analyse:		Berechnet:	Gefunden:
Pt	195	51.12	50.86.
C ₆	72	18.87	18.54.
H ₁₅	15	3.98	4.12.
S ₂	64	16.77	16.33.
Cl	35.5	9.31	9.38.

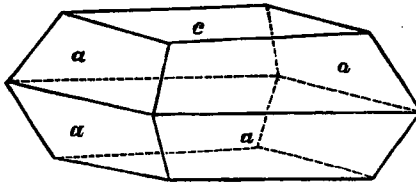
Wenn man die Verbindung in Aethylsulfid löst und mit grossen Mengen warmen Wassers schüttelt, so kann man sie in Lösung bringen. Wird diese Lösung bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, so krystallisirt dieselbe Verbindung wieder aus. Durch Zusatz von Brom- resp. Jodkalium zur alkoholischen Lösung erhält man das Bromid und das Jodid in schönen Krystallen, welche aber noch nicht näher untersucht sind.

Wenn man zu der in Chloroform gelösten Verbindung die berechnete Menge Brom mit Chloroform verdünnt zusetzt, so fällt das Aethylsulfidbromoplatothioäthylchlorid, $C_4H_{10}SBr_2PtSC_2H_5Cl$, als ein in Chloroform fast unlösliches rothes Krystallpulver aus.

Analyse: Ber. Procente: Pt	36.01.
Gef. » »	36.22.

Man erhält dasselbe Aethylsulfidplatothioäthylchlorür, wenn man von der α - oder β -Form ausgeht. Um hierüber sicher zu sein, habe ich Hrn. A. Hamburgh veranlasst, krystallographische Untersuchungen auszuführen.

Er hat gütigst darüber Folgendes mitgetheilt:



Strohgelbe Krystalle.

Krystallsystem: Rhombisch.

$a : b : c = 0.901 : 1 : 1.352$.

Beobachtete Ebenen (Fig. 1) $c = (001) OP$ und $0 = (111) P$.

	Gemessen	Berechnet
$(111) : (001)$	$63^\circ 40'$	$63^\circ 40\frac{1}{2}'$
$(\bar{1}\bar{1}1) : (111)$	$74^\circ 1'$	$73^\circ 43'$
$(\bar{1}\bar{1}1) : (111)$	$83^\circ 48\frac{1}{2}'$	$83^\circ 31'$

Wie oben gesagt, enthält das Reactionsproduct zwischen Aethylsulfid und Kaliumplatinchlorür (Blomstrand's α -Chlorid) viel von der β -Verbindung. Die Ursache davon wird klar, wenn zu einer Lösung von Platintetraäthylsulfidchlorür Kaliumplatinchlorür zugesetzt wird. Es fällt dann sogleich ein pflasterähnlicher Körper nieder, welcher allmählich erhärtet und aus beiden Formen zu etwa gleichen Theilen besteht.

Durch Erhitzen des Sulfinchlorids mit Kaliumplatinchlorürlösung erhielt Blomstrand ein unlösliches gelbes Pulver, welches als Doppelsalz zwischen β -Form und Platinchlorür aufgefasst wurde. Da nach meiner Auffassung ein solches Doppelsalz kaum existiren kann, habe ich die Sache näher untersucht. Ich habe die Verbindung aus beiden Formen durch längeres Digeriren mit der berechneten Menge Kaliumplatinchlorür in wässriger Lösung bei höchstens 30° dargestellt. Wird das trockene Reactionsproduct mit Chloroform übergossen und der Einwirkung von Aethylsulfhydrat unterworfen, so geht es allmählich unter Entwicklung von Chlorwasserstoff in Lösung und diese Lösung enthält nun das oben erwähnte Aethylsulfidplatothioäthylchlorür. Diese Reaction kann am besten in der Weise gedeutet werden, dass die vorliegende Substanz Aethylsulfidplatochlorür, $C_4H_{10}SPtCl_2$, wäre. Die nur allmähliche Entstehung derselben spricht auch nicht für das Vorhandensein eines Doppelsalzes.

Wird das Aethylsulfidplatothioäthylchlorür in Chloroform gelöst und darauf trockenes Ammoniakgas eingeleitet, so bildet sich allmählich ein in Chloroform unlösliches Salz. Wenn die Reaction zu Ende ist, wird das Chloroform abgesaugt und das im Salze Rückständige an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Das

Salz ist Ammoniakplatothioäthylaminchlorür, $\text{NH}_3\text{Pt} \begin{matrix} \text{NH}_3\text{Cl} \\ \text{SC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$, in unreiner Form. Zur Reinigung wird es in wenig Wasser gelöst, filtrirt, mit Alkohol versetzt, darauf fractionirt und mit Aether gefällt. Die ersten rein weissen Fractionen sind das reine Salz, welches, in dieser Weise erhalten, in kleinen sternförmig angeordneten Nadeln krystallisirt.

Analyse.		Berechnet:	Gefunden:
Pt	195	59.91	59.89 pCt.
S	32	9.83	9.79 »
Na	28	8.60	8.52 »

In trockenem Zustande verliert das Salz bei 108° nicht an Gewicht. Es ist in Wasser äusserst leicht löslich. Beim Stehen oder nur gelinden Erwärmen trübt sich die Lösung, es bilden sich amorphe Substanzen, welche sich nicht mehr in Wasser lösen. Versetzt man die Lösung des Salzes mit Jodkalium, so krystallisirt in kurzer Zeit das gebildete Jodid in langen, besenförmig geordneten Nadeln von schöner, weisser Farbe; wird nun gekocht, so schlägt die Farbe in Gelb um, unter Entwicklung von Ammoniak. Wird die Lösung des Salzes mit Kaliumplatinchlorür versetzt, so krystallisirt sogleich eine dem Magnus'schen Salz analoge Verbindung in gelblichen Krystallkörnern aus, welche Ammoniakplatothioäthylaminplatinchlorür, $(\text{NH}_3\text{PtSC}_2\text{H}_5)_2\text{PtCl}_4$, ist.

Analyse.		Berechnet:	Gefunden:
Pt ₃	585	63.80	63.68 pCt.
Cl ₄	142	15.49	15.21 »

Das Ammoniakplatothioäthylaminchlorür verhält sich somit genau wie Ammoniakplatinaminchlorür, nur dass es einbasisch ist. Nun kann man das Ammoniakplatothioäthylaminchlorür auch direct aus Peyrone's Chlorid durch Substitution eines Chloratoms gegen Thioäthyl erhalten. Es ist somit deutlich, dass dieser letzten Verbindung entweder die Formel $\text{NH}_3\text{PtClNH}_3\text{Cl}$ zukommt oder dass bei dieser Reaction eine Umlagerung stattfindet.

Das Ammoniakplatothioäthylaminchlorür hat hier in theoretischer Beziehung sehr interessante Derivate gegeben. Ich hoffe daher auf dieses Salz zurückzukommen.