

206. Peter Klason: Beiträge zur Constitution der Platinbasen.

(Eingegangen am 17. März 1904.)

Theoretischer Theil.

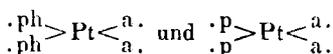
Es fehlt nicht an Versuchen, den Bau der Metallammoniake zu erklären. Sie ruhen alle auf einem typischen Grund, denn die Auffassung, nach welcher sämtliche Ammoniakmoleküle zwischen dem Metall und dem negativen Complex sitzen, ist nichts anderes, als eine Umschreibung der in der Mitte des vorigen Jahrhunderts gebräuchlichen typischen Formeln in Strukturformeln, und die Coordinationslehre ist nur eine neue Typentheorie. Während man bei den Kohlenstoffverbindungen längst von solchen artificiellen Systemen abgekommen war, ist man bei den Metallammoniakverbindungen dabei stehen geblieben, und neue Vorschläge nach systematischen Principien ähnlicher Art treten fortwährend hervor. Es scheint mir aber klar, dass ebensowenig wie z. B. das Linné'sche Sexualsystem eine dauernde Bedeutung für die Kenntniss der Pflanzen haben kann, ebensowenig ein typisches System für die chemischen Verbindungen, und zwar aus denselben Gründen. Sie können systematisch bisweilen sehr viel Nutzen schaffen, aber sie sind nicht entwicklungsfähig. Dennoch erhebt man den Anspruch, dass solche typischen Formeln nicht nur den inneren Ban der Verbindungen wiedergeben sollen, sondern sogar auch eine Erklärung für die Natur der Werthigkeit abgeben. In Werner's System ist der Grad der elektrolytischen Dissociation das Fundament. Aus dieser Dissociation lernt man die Ionen kennen, aber wenn man noch dazu fordert, dass sie über den Bau dieser Ionen uns Kenntniss geben soll oder noch mehr über den Bau der Nichtelektrolyten, dann hat man nichts anderes erworben, als was man sich leicht durch einen Circulus in demonstrando verschaffen kann.

Will man daher die chemische Constitution von additiven Verbindungen näher ergründen, so muss man meiner Meinung nach auf diesem Gebiete nach denselben Principien vorwärts gehen wie bei den Kohlenstoffverbindungen. Dies ist allerdings nur bei wenigen Metallen möglich. Nur wenige, vor allen die Platinbasen, haben dazu die nöthige Starrheit. Deswegen haben diese Basen auch eine hohe Bedeutung für die Erforschung der additiven Verbindungen; denn man hat grosse Veranlassung anzunehmen, dass die Sache wesentlich in derselben Weise bei anderen Metallen sich wiederholt.

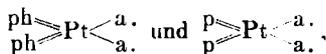
In ein paar früheren Arbeiten¹⁾ habe ich versucht, gestützt auf eingehende experimentelle Untersuchungen, den Bau der Platinbasen

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 67, 1, 41 [1903].

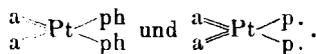
näher zu erforschen. Ebenso wie es bei den organischen Stickstoffverbindungen nöthig war, Reactionen aufzufinden, durch welche deutlich angegeben wurde, wann Stickstoff und Kohlenstoff einander direct binden oder nicht, war bei den Platinbasen eine Reaction nöthig, durch welche erwiesen werden konnte, wann das Hydroxyl, oder bei den Salzen der entsprechende negative Complex, direct an Platin oder an Stickstoff gebunden sei. Ich habe ein solches Reagens in den Mercaptanen gefunden. Die Reaction ist nämlich reversibel, wenn der Thioalkylcomplex an Stickstoff gebunden ist, was nicht der Fall ist, wenn genannter Complex beim Platin sitzt. Andererseits geben die Verhältnisse bei den gemischten additiven Platinverbindungen Anhaltspunkte für den Schluss, dass in den Platotetraammoniakverbindungen zwei Ammoniakcomplexe bei dem Platinatom anhydriisch, die zwei anderen amphotogen sitzen. Es wurde nämlich die Existenz von zwei isomeren Platodiammoniakditiäthylphosphinchlorüren nachgewiesen, während die entsprechenden Platodiammoniakdipyridinchlorüre identisch sind. Wäre nun der Bau der Kationen:



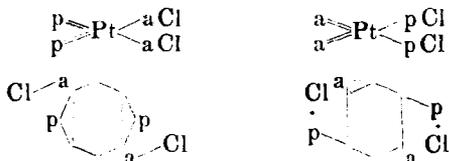
(ph = Triäthylphosphin, a = Ammoniak, p = Pyridin), so wäre keine Verschiedenheit möglich; ist ihre Structur aber:



so lassen sich offenbar zwei damit isomere denken:

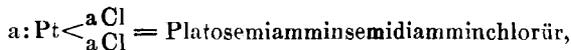
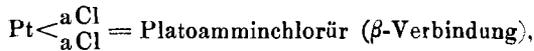
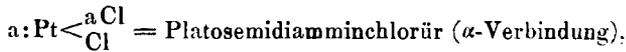
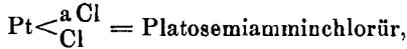


Dass bei den Ammoniakpyridinverbindungen nur eine Form existirt, wurde durch Tautomerie erklärt. Durch die Annahme, dass die Anziehungspunkte des Platinatoms nach den Ecken des Hexaëders vertheilt sind, wurde die Tautomerie geometrisch veranschaulicht. Die gegenseitige Lage kann nämlich dann durch eine reguläre, sechseckige Figur schematisch angegeben werden:



Wie man sieht, ist die Lage der Atome in beiden Verbindungen dieselbe, nur die Bindungen sind verschieden. Ueberhaupt werden durch Zuhilfenahme der Tautomerie die chemischen Verhältnisse bei den gemischten additiven Platinverbindungen einfach und klar.

Indem ich auf die bezügliche Abhandlung verweise, möchte ich hier der Terminologie wegen nur die benutzten Namen und Formeln der verschiedenen Platoammoniakchlorüre wiedergeben:



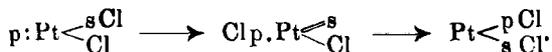
Die Versuche betreffend Isomerie und Tautomerie bei den gemischten additiven Platinverbindungen waren ausschliesslich bei den Tetraverbindungen ausgeführt. Es war daher nöthig, diesbezügliche Versuche auch bei den Tri- und Di-Verbindungen auszuführen.

Meinen Untersuchungen zufolge sind die beiden Platodiammoniakchlorüre structurisomer, und zwar repräsentirt die α -Verbindung die asymmetrische, die β -Verbindung die symmetrische Form. Da die α -Verbindung, $\text{a:Pt} \begin{array}{l} \text{a Cl} \\ \text{Cl} \end{array}$, demnach sozusagen nur ein halbes Platodiamminchlorür, $\text{a} \begin{array}{l} \text{a} \\ \text{a} \end{array} \text{Pt} \begin{array}{l} \text{a Cl} \\ \text{a Cl} \end{array}$ ist, so existirt wahrscheinlich eine wahre Tautomerie zwischen z. B. Platosemiamminpyridinchlorür, $\text{a:Pt} \begin{array}{l} \text{p Cl} \\ \text{Cl} \end{array}$, und Platosemipyridinamminchlorür, $\text{p:Pt} \begin{array}{l} \text{a Cl} \\ \text{Cl} \end{array}$, sodass scheinbar hier nur eine Verbindung vorliegt, welche aber mit Salzsäure sowohl Wasserstoffplatosemiamminchlorür, $\text{H} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{Cl} \end{array} \text{Pt} \begin{array}{l} \text{a Cl} \\ \text{Cl} \end{array}$, wie Wasserstoffplatosemipyridinchlorür, $\text{H} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{Cl} \end{array} \text{Pt} \begin{array}{l} \text{p Cl} \\ \text{Cl} \end{array}$, giebt. Ersetzen wir aber z. B. Ammoniak gegen Aethylsulfid (= s), so existiren möglicher Weise beide Formen: Platosemiäthylsulfidpyridinchlorür, $\text{s:Pt} \begin{array}{l} \text{p Cl} \\ \text{Cl} \end{array}$, und Platosemipyridinsemiäthylsulfinchlorür, $\text{p:Pt} \begin{array}{l} \text{s Cl} \\ \text{Cl} \end{array}$, wozu noch Platosemipyridinsemiäthylsulfinchlorür, $\text{Pt} \begin{array}{l} \text{p Cl} \\ \text{s Cl} \end{array}$, kommt, also zwei α - und eine β -Verbindung, während von den entsprechenden Pyridinamminverbindungen nur zwei isomere existiren, eine α - und eine β -Verbindung.

Es hat sich nun gezeigt, dass die Verhältnisse genau so sind, wie oben angenommen. Lässt man auf Kaliumplatosemiamminchlorür, $\text{K} \begin{array}{l} \text{K} \\ \text{Cl} \end{array} \text{Pt} \begin{array}{l} \text{a Cl} \\ \text{Cl} \end{array}$, Pyridin einwirken, so entsteht ein Diammin $\text{p:Pt} \begin{array}{l} \text{a Cl} \\ \text{Cl} \end{array}$,

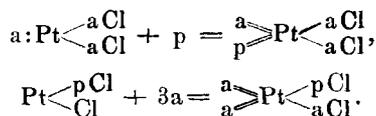
welches sich chemisch und physikalisch genau so verhält, wie die Verbindung $a:Pt\left\langle\begin{smallmatrix} p \\ Cl \end{smallmatrix}Cl\right\rangle$, die durch Einwirkung von Ammoniak auf Kaliumplatosemipyridinchlorür, $\left\langle\begin{smallmatrix} K \\ Cl \end{smallmatrix}Pt\left\langle\begin{smallmatrix} p \\ Cl \end{smallmatrix}Cl\right\rangle\right\rangle$, entsteht. Beide sind α -Verbindungen, denn durch Salzsäure erhält man, genau wie die Tautomerie fordert, sowohl Ammoniumplatosemipyridinchlorür, $\left\langle\begin{smallmatrix} NH_4 \\ Cl \end{smallmatrix}Pt\left\langle\begin{smallmatrix} p \\ Cl \end{smallmatrix}Cl\right\rangle\right\rangle$, wie Pyridiniumplatosemipyridinchlorür, $\left\langle\begin{smallmatrix} C_5H_6N \\ Cl \end{smallmatrix}Pt\left\langle\begin{smallmatrix} a \\ Cl \end{smallmatrix}Cl\right\rangle\right\rangle$. Ersetzen wir aber das Ammoniak gegen Aethylsulfid, so zeigen sich ganz andere Thatsachen. Lassen wir zunächst Aethylsulfid auf Kaliumplatosemipyridinchlorür einwirken, so entsteht Platosemiäthylsulfidpyridinchlorür, $s:Pt\left\langle\begin{smallmatrix} p \\ Cl \end{smallmatrix}Cl\right\rangle$. Beim Erhitzen mit Salzsäure wird die Verbindung primär in Platosemidipyridinchlorür übergeführt; durch diese Reaction, die vielfach bei intermediären Verbindungen vorkommt, wird sie als α -Verbindung gekennzeichnet. Secundär wird die erste Verbindung in Pyridiniumplatosemipyridinchlorür übergeführt, $\left\langle\begin{smallmatrix} C_5H_6N \\ Cl \end{smallmatrix}Pt\left\langle\begin{smallmatrix} p \\ Cl \end{smallmatrix}Cl\right\rangle\right\rangle$. An sich ist die Verbindung aber bei dem Schmp. 160° beständig. Lassen wir darnach Pyridin auf Platosemiäthylsulfinchlorür, $Pt\left\langle\begin{smallmatrix} s \\ Cl \end{smallmatrix}Cl\right\rangle$, einwirken, so entsteht Platosemipyridinäthylsulfinchlorür, $p:Pt\left\langle\begin{smallmatrix} s \\ Cl \end{smallmatrix}Cl\right\rangle$, welches ganz andere Eigenschaften hat. Während die letzte Verbindung physikalisch sehr an das entsprechende Platodiäthylsulfinchlorür, $s:Pt\left\langle\begin{smallmatrix} s \\ Cl \end{smallmatrix}Cl\right\rangle$, erinnert — sie haben fast denselben Schmelzpunkt und sehr ähnliche Löslichkeitsverhältnisse — ist die erste mehr dem Platodipyridinchlorür, $p:Pt\left\langle\begin{smallmatrix} p \\ Cl \end{smallmatrix}Cl\right\rangle$, ähnlich; wird aber Platosemipyridinäthylsulfinchlorür kurze Zeit auf 100° erhitzt, so geht es quantitativ in das isomere Platosemiäthylsulfinyridinchlorür über. Die letzte Verbindung repräsentirt somit die bevorzugtere Lage. Schliesslich kann die Verbindung $s:Pt\left\langle\begin{smallmatrix} p \\ Cl \end{smallmatrix}Cl\right\rangle$ in $Pt\left\langle\begin{smallmatrix} p \\ s \\ Cl \end{smallmatrix}Cl\right\rangle$ übergeführt werden. Schon Blomstrand hat gezeigt, dass von den Platodiäthylsulfen-Sulfaten oder -Nitraten nur eine Form existirt, und zwar die β -Form. Es war nun wahrscheinlich, dass die Verbindung $s:Pt\left\langle\begin{smallmatrix} p \\ Cl \end{smallmatrix}Cl\right\rangle$ sich ebenso verhalten sollte, sodass, wenn wir sie z. B. erst in ein Nitrat und dieses dann wieder in ein Chlorid überführen, dieses Chlorid dann die dritte isomere Form — Platosemipyridinsemiäthylsulfinchlorür, $Pt\left\langle\begin{smallmatrix} p \\ s \\ Cl \end{smallmatrix}Cl\right\rangle$ — darstellt. Genau so verhält es sich auch. Dieses

Chlorid ist sehr beständig, wird sehr wenig von Salzsäure bei 100° angegriffen, hat einen höheren Schmelzpunkt als die Isomeren und, wie alle β -Chloride, eine viel hellere Farbe. Die Isomerisation geht somit nach folgendem Schema:



Früher ist gezeigt worden, dass in dem α -Platodiammoniakchlorür das eine Chloratom beim Platin, das andere beim Stickstoff sitzt. Durch die hier erwähnten Thatsachen ist noch ein Beweis dafür gegeben; denn ich habe zwei isomere α -Verbindungen dargestellt, was ohne Asymmetrie unmöglich wäre. Auch finden wir, dass die Werner'sche Annahme, welche nur zwei nicht strukturverschiedene Formen zugeibt, zu eng ist. Umgekehrt spricht alles für den symmetrischen Bau des β -Platodiammoniakchlorürs; denn sowohl von β -Platoammoniakpyridinchlorür wie von Platopyridinäthylsulfinchlorür ist nur eine Form bekannt, und im β -Platodiammoniakchlorür sind beide Chloratome an Stickstoff gebunden, wie ich früher gezeigt habe.

Nach Jörgensen entsteht eine und dieselbe Verbindung sowohl durch Behandlung von Platotriammoniakchlorür mit Pyridin wie von Platosemipyridinchlorür mit Ammoniak. Eigentlich sollten dabei zwei verschiedene Verbindungen entstehen:



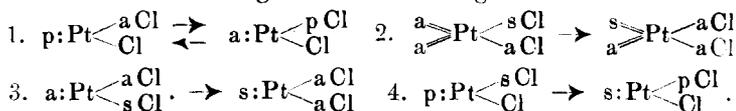
Die Verbindung reagirt aber gleichzeitig nach beiden Formeln, d. h. verliert durch geeignete Behandlung mit Säuren sowohl $a + p$ wie $a + a$ und giebt somit sowohl $Pt \begin{array}{l} \leftarrow aCl \\ \leftarrow aCl \end{array}$ wie $Pt \begin{array}{l} \leftarrow pCl \\ \leftarrow aCl \end{array}$, wodurch die Tautomerie deutlich zu erkennen ist.

Wie ist es nun, wenn drei Ammoniake und ein Sulfid vorhanden sind? Ich habe schon früher eine solche Verbindung beschrieben: Platosemidiamminsemiäthylsulfidamminchlorür, $\begin{array}{l} a \\ s \end{array} \gg Pt \begin{array}{l} \leftarrow aCl \\ \leftarrow aCl \end{array}$. Ein damit isomeres Platosemidiamminsemiammoniakäthylsulfinchlorür, $\begin{array}{l} a \\ a \end{array} \gg Pt \begin{array}{l} \leftarrow aCl \\ \leftarrow sCl \end{array}$, sollte nach der Formel $Pt \begin{array}{l} \leftarrow sCl \\ \leftarrow Cl \end{array} + 3a = \begin{array}{l} a \\ a \end{array} \gg Pt \begin{array}{l} \leftarrow sCl \\ \leftarrow aCl \end{array}$, entstehen. Man erhält aber ein mit dem Ersten identisches. Eine wahre Tautomerie liegt jedoch hier nicht vor, denn beide Verbindungen reagiren nur wie $\begin{array}{l} a \\ s \end{array} \gg Pt \begin{array}{l} \leftarrow aCl \\ \leftarrow aCl \end{array}$ (sie geben mit Jodkalium ausschliesslich $Pt \begin{array}{l} \leftarrow a_j \\ \leftarrow a_j \end{array}$ und mit Mercaptanen nur $Pt \begin{array}{l} \leftarrow asR \\ \leftarrow asR \end{array}$). Die eine

von den desmotropen Formen geht somit schon bei gewöhnlicher Temperatur in die andere über.

Bei den Triamminverbindungen ist die Tautomerie schwieriger zu zeigen, da keine solche durch einfache Synthese erhalten werden kann. Wird aber in den Triamminen ein Mol. Ammoniak gegen Aethylsulfid ersetzt, so existiren zwei isomere Verbindungen: Platosemiamminsemiäthylsulfidamminchlorür, $s:Pt \begin{matrix} \leftarrow aCl \\ \leftarrow aCl \end{matrix}$, und Platosemiäthylsulfidamminchlorür, $a:Pt \begin{matrix} \leftarrow aCl \\ \leftarrow sCl \end{matrix}$. Die Erste habe ich schon früher durch Wegnahme von einem Mol. Ammoniak aus $a \begin{matrix} \rightarrow \\ \rightarrow \end{matrix} Pt \begin{matrix} \leftarrow aCl \\ \leftarrow aCl \end{matrix}$ dargestellt¹⁾. Die Verbindung verliert leicht Aethylsulfid und geht in $Pt \begin{matrix} \leftarrow aCl \\ \leftarrow aCl \end{matrix}$ über. Umgekehrt darf man erwarten, dass $Pt \begin{matrix} \leftarrow aCl \\ \leftarrow aCl \end{matrix}$ unter geeigneten Bedingungen Aethylsulfid aufnehme und in $s:Pt \begin{matrix} \leftarrow aCl \\ \leftarrow aCl \end{matrix}$ übergehe; dies ist auch in der That der Fall. Andererseits ist zu erwarten, dass $a:Pt \begin{matrix} \leftarrow aCl \\ \leftarrow sCl \end{matrix}$ durch Behandlung mit Aethylsulfid in $a:Pt \begin{matrix} \leftarrow aCl \\ \leftarrow sCl \end{matrix}$ übergehe. Auch dieses trifft zu. Wird die Lösung einige Zeit bei etwa 40° erhitzt, so geht die Verbindung in das isomere $s:Pt \begin{matrix} \leftarrow aCl \\ \leftarrow aCl \end{matrix}$ über.

Wir haben somit folgende Umwandlungen:



Die Erste stellt eine wahre Tautomerie dar, denn immer sind beide Formen gleichzeitig vorhanden; die Zweite ist eine einseitige Desmotropie, bei der also nur die eine von den beiden Formen existenzfähig ist. Die Dritte und Vierte repräsentiren Umlagerungen, die nur bei höherer Temperatur vor sich gehen; hier sind also beide Formen existenzfähig.

Experimenteller Theil.

1. Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf Kaliumplatosemiamminchlorür, $K \begin{matrix} \rightarrow \\ \rightarrow \end{matrix} Pt \begin{matrix} \leftarrow aCl \\ \leftarrow Cl \end{matrix}$. Wie ich früher gezeigt habe, entsteht immer in kleiner Menge Platosemiamminchlorür, $Pt \begin{matrix} \leftarrow aCl \\ \leftarrow Cl \end{matrix}$, bei der Einwirkung von Ammoniak auf Kaliumplatinchlorür in wässriger Lösung. Es wird daraus deutlich, dass diese

¹⁾ loc. cit. S. 34.

Verbindung das erste Product hierbei ist, und dass das α -Platodi-ammoniakchlorür, $a:Pt \left\langle \begin{smallmatrix} a \\ Cl \end{smallmatrix} \right.$, eigentlich durch Einwirkung von Ammoniak auf Kaliumplatosemiamminchlorür entstanden ist. Ein directer Versuch zeigte auch, dass Kaliumplatosemiamminchlorür in kalter, wässriger Lösung durch Zusatz von 1 Mol. Ammoniak in Platodi-ammoniakchlorür übergeht¹⁾.

Das erhaltene Chlorür gab bei der Analyse 65.06 pCt Pt; ber. 65.00 pCt. Die Löslichkeit bei gewöhnlicher Temperatur war 1 Theil in 390 Theilen Wasser.

2. Ueber die Einwirkung von Pyridin auf Kaliumplatosemiamminchlorür. Darstellung von α -Platopyridinaminchlorür, $p:Pt \left\langle \begin{smallmatrix} a \\ Cl \end{smallmatrix} \right.$. 40 g des Salzes werden in 600 ccm Wasser gelöst. Sobald die Lösung auf etwa 10° abgekühlt ist, wird ein Mol.-Gew. Pyridin in 100 ccm Wasser zugesetzt. Es fängt sogleich die Bildung eines Niederschlages an. Dieser ist aber zu unrein, um auf die gesuchte Verbindung verarbeitet zu werden. Erst was sich des Tags nachher und bei der bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommenen Concentration als körnige Masse absetzt, wird dazu benutzt. Das aus der Lösung zuletzt Abgesetzte ist auch zu unrein. Die mittlere Fraction also, welche aus einem gelben, sandigen Pulver besteht, wird nun fein gepulvert und mit kaltem Wasser wiederholt ausgeschüttelt, bis die Löslichkeit bei gewöhnlicher Temperatur auf 1 Theil in etwa 200 Theilen Wasser gestiegen ist. Zuletzt wird aus lauwarmem Wasser umkrystallisirt, wobei das am schwersten Lösliche beseitigt wird. Die Ausbeute reducirt sich in dieser Weise auf wenige Gramm.

Die Verbindung krystallisirt in deutlichen, gelben Prismen. 1 Theil löst sich in 240 Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur.

0.2225 g Sbst.: 0.1195 g. Pt — 0.278 g Sbst.: 17.8 ccm N (15°, 762 mm).

Pt C₆ H₈ N₂ Cl₂. Ber. Pt 53.86, N 7.74.

Gef. » 53.70, » 7.70.

1.82 g dieses Salzes wurden mit etwa 75 ccm *n.*-Salzsäure 12 Stunden auf 100° im zugeschmolzenen Rohr erhitzt. Es blieben 0.2 g zurück; dieser Rückstand wurde von Salzsäure nicht mehr angegriffen und bestand aus der isomeren Verbindung $Pt \left\langle \begin{smallmatrix} a \\ p \\ Cl \end{smallmatrix} \right.$, welche durch Umlagerung entstanden war.

Die Lösung wurde nach Concentration mit Platotetraammoniakchlorür versetzt. Der dabei entstandene Niederschlag wurde in heissem Wasser gelöst, wobei etwas grünes Salz von Magnus zurückblieb. Aus der Lösung krystalli-

¹⁾ Dieselbe Beobachtung hat schon Cossa gemacht. Diese Berichte 23, 2508 [1890].

sirte ein Gemisch von etwa 2 Mol. $\text{Pt}_4\text{Cl}_2 + 2\text{Pt}_2\text{Cl}_2$ und 1 Mol. $\text{Pt}_4\text{Cl}_2 + 2\text{Pt}_2\text{Cl}_2$. $\text{Pt} = 62.36$ pCt. Da das grüne Salz von Magnus durch Bildung von H_2PtCl_4 aus HPtCl_3 bedingt wurde, kann angenommen werden, dass primär HPtCl_3 und H_2PtCl_4 zu etwa gleichen Molekülzahlen bei der Einwirkung von Salzsäure entstehen.

3. Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf Kaliumsemipyridinchlorür. Darstellung von α -Platoammoniakpyridinchlorür, $\alpha: \text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{pCl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$. Der Versuch wurde genau so ausgeführt wie der vorige. Ein Niederschlag entsteht aber hier nur sehr allmählich. Auch hier wird der in den ersten 12 Stunden entstandene Niederschlag, welcher, der Analyse nach, wahrscheinlich kein oder doch wenig Ammoniak enthält, beseitigt. Mit dem darauf folgenden Krystallisationsproduct wird genau so wie früher angegeben verfahren. In Löslichkeit, Krystallisation und dem Verhalten zur Salzsäure gleichen die Verbindungen einander völlig.

0.9435 g Sbst.: 0.5055 g Pt.

$\text{PtC}_5\text{H}_8\text{N}_2\text{Cl}_2$. Ber. Pt 53.86. Gef. Pt 53.57.

Das durch Einwirkung von Salzsäure entstandene Platosemiamminchlorür gab mit Platotetraammoniakchlorür ein Doppelsalz mit $\text{Pt} = 62.22$ pCt.

4. Ueber die Einwirkung von Pyridin auf Platosemiäthylsulfinchlorür, $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{sCl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$, Herstellung von Platosemipyridinäthylsulfinchlorür, $\text{p}: \text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{sCl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$. Man übergießt 50 g von dieser Verbindung mit etwa 400 g Wasser und setzt 1 Mol.-Gew. Pyridin zu. Hierauf wird wenigstens 24 Stunden geschüttelt oder bis der Pyridingeruch fast verschwunden ist. Man filtrirt, wonach der bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Rückstand mit Chloroform extrahirt wird. Nachdem das Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet ist, wird aus lauwarmem Methylalkohol umkrystallisirt. Nach jeder Umkrystallisation wird mit kaltem Methylalkohol gewaschen, bis der Schmelzpunkt auf 96° gestiegen ist.

0.4081 g Sbst.: 0.1818 g Pt, 0.2195 g BaSO_4 — 0.3316 g Sbst.: 0.1481 g Pt, 0.221 g AgCl , 0.1845 g BaSO_4 .

$\text{PtC}_9\text{H}_{15}\text{SNCl}_2$. Ber. Pt 44.83, S 7.34, Cl 16.33.

Gef. » 44.67, 44.66, » 7.38, 7.64, » 16.49.

Die Verbindung gleicht im Aeusseren sehr dem α -Platodiäthylsulfinchlorür, ist aber viel leichter löslich in Alkohol als dieses. Was diese Verbindung besonders charakterisirt, ist, dass sie schon bei ihrem Schmelzpunkt allmählich in die Folgende übergeht. Die eigenthümliche Erscheinung tritt derart hervor, dass die Verbindung erst

vollständig und klar bei 97° schmilzt, aber, wenn man sie kurze Zeit bei dieser Temperatur hält, sich zu trüben anfängt, allmählich fest wird und nun erst bei 160° schmilzt. Die Ausbeute ist weniger gut. Es bilden sich nämlich auch gemischte Pyridinsulfverbindungen, die in Wasser löslich sind. Auch das in Chloroform Unlösliche enthält gemischte Verbindungen. Rein habe ich aber diese Verbindungen nicht erhalten.

5. Ueber die Einwirkung von Aethylsulfid auf Kaliumplatosemipyridinchlorür. Herstellung von Platosemiäthylsulfidpyridinchlorür, $s:Pt \begin{matrix} p \\ \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{matrix}$. Man löst 50 g vom Salz in 600 ccm Wasser, setzt etwas Alkohol zu und danach 1 Mol.-Gew. Aethylsulfid. Allmählich bildet sich eine gelbe, körnige Krystallkruste auf dem Glas. Diese wird zerrieben und mit kaltem Chloroform ausgelaut, welches etwas α -Platodiäthylsulfinchlorür löst. Die Verbindung ist nun analysenrein. Sie ist in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln so schwer löslich, dass sie nicht mit Vortheil umkrystallisirt werden kann. Bei 160° schmilzt die Verbindung ohne Zersetzung.

0.3124 g Sbst.: 0.1535 g Pt, 0.1805 g BaSO₄, 0.231 g AgCl.

PtC₉H₁₅SNCl₂. Ber. Pt 44.83, S 7.34, Cl 16.33.

Gef. » 44.83, » 7.24, » 16.66.

0.638 g dieses Salzes wurden mit 15 ccm *n*-Salzsäure 12 Stunden im zugeschmolzenen Rohr bei 100° erhitzt. Aus dem Rückstand wurden 0.247 g Pt₂Cl₂ mit Chloroform extrahirt. Die Lösung enthielt HPt₂Cl₃, entstanden durch die Einwirkung der Säure auf primär gebildetes $p:Pt \begin{matrix} p \\ \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{matrix}$ und gab mit Pt₄Cl₂ das Doppelsalz Pt₄Cl₂ + 2Pt₂Cl₂.

6. Darstellung von Platosemipyridinsemiäthylsulfinchlorür, $Pt \begin{matrix} p \\ \text{Cl} \\ s \\ \text{Cl} \end{matrix}$. Die vorige Verbindung wird mit Wasser und 2 Mol.-Gew. Silbernitrat bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt bis zu völliger Umsetzung. Zum Filtrat wird eine Salmiaklösung zugesetzt, worauf die gesuchte Verbindung allmählich auskrystallisirt. Die Substanz ist sehr schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und krystallisirt aus siedendem Alkohol oder Chloroform in fast farblosen Nadeln. Um sie völlig von der Isomeren zu reinigen, erhitzt man sie einige Stunden mit *n*-Salzsäure bei 100° und wäscht darauf mit Chloroform. Sie schmilzt bei 165° unter Zersetzung und wird bei 100° von Salzsäure sehr wenig angegriffen.

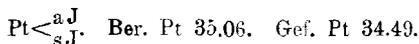
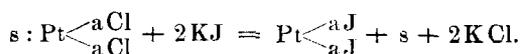
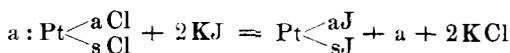
0.3149 g Sbst.: 0.1403 g Pt. — 0.3267 g Sbst.: 0.1460 g Pt, 0.209 g AgCl
0.1725 g BaSO₄.

PtC₉H₁₅SNCl₂. Ber. Pt 44.83, S 7.34, Cl 16.33.

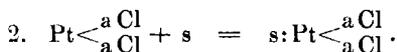
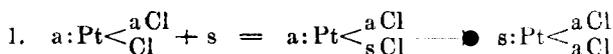
Gef. » 44.55, 44.69, » 7.22, » 15.82.

7. Ueber die Einwirkung von Pyridin auf α - und β -Platoäthylsulfinchlorür. Man löste 10 g von jedem Chlorür in etwa 100 ccm Chloroform und setzte je 1 Mol.-Gew. Pyridin zu. Die Lösungen wurden nach Verlauf von etwa 14 Tagen bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Der Rückstand wurde mit kaltem Wasser geschüttelt. Es blieb ein gelbweisses Pulver zurück, das gereinigt bei 160° schmolz und aus Platosemiäthylsulfidsemipyridinchlorür. $s: \text{Pt} \left\langle \begin{smallmatrix} \text{pCl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} \right.$, bestand (ber. Pt 44.83, gef. Pt 44.78). Die alkoholische Lösung wurde bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet und der Rückstand durch Krystallisation und Waschen mit Methylalkohol gereinigt, bis der Schmelzpunkt 97° erreicht war. Die Verbindung ist Platosemipyridinäthylsulfinchlorür, $p: \text{Pt} \left\langle \begin{smallmatrix} \text{sCl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} \right.$. Bei 100° ging es in das bei 160° schmelzende Isomere über. Es wurde von der niedriger schmelzenden Verbindung in beiden Fällen viel mehr als von der höher schmelzenden erhalten. Die Verbindungen lassen sich in dieser Weise am bequemsten darstellen.

8. Ueber die Einwirkung von Aethylsulfid auf α -Platodiammoniakchlorür. Darstellung von Platosemiäthylsulfidsemidiamminchlorür, $a: \text{Pt} \left\langle \begin{smallmatrix} \text{aCl} \\ \text{sCl} \end{smallmatrix} \right.$. 10 g wurden mit 100 ccm Wasser, etwas Alkohol und 1 Mol.-Gew. Aethylsulfid versetzt, wonach mehrere Tage geschüttelt wurde. Das Chlorid ging allmählich, aber doch nicht vollständig in Lösung über. Die Lösung wurde nun bei gewöhnlicher Temperatur concentrirt. Das Salz konnte aber nicht in krystallinischer Form erhalten werden, auch nicht durch Zusatz von Alkohol und Aether. Lässt man aber die Lösung einige Zeit bei $40-50^{\circ}$ stehen, so geht das zuerst entstandene Platosemiäthylsulfidsemidiamminchlorür, $a: \text{Pt} \left\langle \begin{smallmatrix} \text{aCl} \\ \text{sCl} \end{smallmatrix} \right.$, theilweise in das isomere Platosemiamminsemiäthylsulfidamminchlorür, $s: \text{Pt} \left\langle \begin{smallmatrix} \text{aCl} \\ \text{aCl} \end{smallmatrix} \right.$, über. Dieses kann durch Alkohol und Aether als Krystallmasse ausgefällt werden. Es zeigt genau die charakteristischen Eigenschaften, die ich früher für dieses Salz angegeben habe. Mit Jodkalium reagiren die isomeren Verbindungen wie folgt:



9. Ueber die Einwirkung von Aethylsulfid auf β -Platodiammoniakchlorür. Darstellung von Platosemiamminsemiäthylsulfidamminchlorür, $s:Pt \left\langle \begin{smallmatrix} a \\ a \end{smallmatrix} Cl \right\rangle$. 10 g des Salzes wurden mit 100 ccm Wasser, etwas Alkohol und 1 Mol.-Gew. Aethylsulfid längere Zeit geschüttelt. Das β -Chlorür löst sich dabei etwas leichter als das α -Chlorür. Nach Concentration bei gewöhnlicher Temperatur wurde durch Zusatz von Alkohol und Aether das gesuchte Salz als Krystallmasse erhalten. Wie ich schon früher angegeben habe¹⁾, zerfällt es leicht in Aethylsulfid und β -Platodiamminchlorür. Wir haben somit folgende Reactionen:

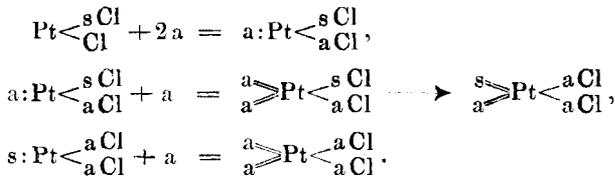


10. Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf Platosemiäthylsulfinchlorür. 5.334 g $Pt \left\langle \begin{smallmatrix} s \\ Cl \end{smallmatrix} \right\rangle$ wurden mit 10 ccm Wasser und 1 Mol.-Gew. Ammoniak versetzt. Nachdem man das Schütteln einige Stunden fortgesetzt hatte, war das Ammoniak gebunden. Das rückständige $Pt \left\langle \begin{smallmatrix} s \\ Cl \end{smallmatrix} \right\rangle$ wog 2.55 g. Es war also ein Salz Pt_2sCl_2 in Lösung gegangen. Da dieses Salz nach Concentration nicht zur Krystallisation durch Zusatz von Alkohol und Aether gebracht werden konnte, ist es das früher erwähnte $a:P \left\langle \begin{smallmatrix} a \\ s \end{smallmatrix} Cl \right\rangle$, was auch bestätigt werden konnte durch theilweise Ueberführung in die isomere Verbindung $s:Pt \left\langle \begin{smallmatrix} a \\ a \end{smallmatrix} Cl \right\rangle$.

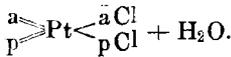
Wird $Pt \left\langle \begin{smallmatrix} s \\ Cl \end{smallmatrix} \right\rangle$ mit 3 Mol. Ammoniak oder $a:Pt \left\langle \begin{smallmatrix} a \\ s \end{smallmatrix} Cl \right\rangle$ und $s:Pt \left\langle \begin{smallmatrix} a \\ a \end{smallmatrix} Cl \right\rangle$ jedes mit 1 Mol. Ammoniak behandelt, so erhält man ein und dasselbe Salz: $\begin{smallmatrix} a \\ s \end{smallmatrix} \rightleftharpoons Pt \left\langle \begin{smallmatrix} a \\ a \end{smallmatrix} Cl \right\rangle + H_2O$, welches ich früher beschrieben habe²⁾. Da nun $a:Pt \left\langle \begin{smallmatrix} a \\ s \end{smallmatrix} Cl \right\rangle$ primär $\begin{smallmatrix} a \\ a \end{smallmatrix} \rightleftharpoons Pt \left\langle \begin{smallmatrix} a \\ s \end{smallmatrix} Cl \right\rangle$ geben muss, geht folglich die letztere Verbindung schon bei gewöhnlicher Temperatur in die erste über. Man hat somit folgende Reactionen:

¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 67, 33 [1903].

²⁾ Diese Berichte 25, 1497 [1895]; Journ. prakt. Chem. [2] 67, 39 [1903].



11. Ueber die Zusammensetzung von Platosemidiamminsemidipyridinchlorür. Dieses Salz wurde von Jörgensen¹⁾ durch Lösen von α -Platodiammoniakchlorür in Pyridin oder α -Platodipyridinchlorür in Ammoniak erhalten, aber nicht in fester Form dargestellt. Das Salz, von mir in letzterer Weise dargestellt, krystallisirt schwierig in blumenkohllartigen Massen und ist in Wasser sehr leicht löslich. Das lufttrockne Salz hat die Zusammensetzung:



0.7339 g Sbst.: 0.0262 g H₂O, 0.3092 g Pt.

PtCl₁₀H₁₆N₄Cl₂ + H₂O. Ber. Pt 40.96, H₂O 3.57.

Gef. » 42.13, » 3.78.

Platotetraammoniakchlorür wie alle analysirten Salze von diesem Typus enthalten 1 Mol. Krystallwasser.

207. Peter Klason: Zur Darstellung von Kaliumplatinchlorür.

(Eingegangen am 17. März 1904.)

Nach einer Privatmittheilung von Heraeus wird dieses Salz in der Technik gewöhnlich in folgender Weise dargestellt: Krystallisiertes Wasserstoffplatinchlorid wird in dem doppelten Gewicht Wasser gelöst. In diese auf dem Wasserbade erhitzte Lösung wird schweflige Säure eingeleitet, bis herausgenommene Proben mit Chlorkalium keinen Platinsalmiak mehr absetzen. Es wird nun eine heisse Lösung von fast der doppelten berechneten Menge Chlorkalium in seinem doppelten Gewicht Wasser unter Umrühren zugesetzt. Das dabei ausgeschiedene Kaliumplatinchlorür wird abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur unter Lichtabschluss getrocknet. Man erhielt etwa 93 pCt. der berechneten Menge. Die Methode wird weniger zweckmässig, wenn man als Rohmaterial Kaliumplatinchlorid benutzt, wie dies in den chemischen Laboratorien gewöhnlich der Fall ist, denn erstens reducirt die schweflige Säure viel langsamer Kalium- als Wasserstoff-Platinchlorid, und zweitens kann eine saure

¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 33, 510 [1886].