

0.1233 g Sbst.: 0.0342 g Cr_2O_3 . — 0.1141 g Sbst.: 10.4 ccm N (21°, 725 mm).

$\text{CrN}_2\text{H}_{13}\text{O}_8\text{S} + 1\text{H}_2\text{O}$. Ber. Cr 19.23, N 10.30.
Gef. » 19.00, » 10.03.

Die violette Lösung des in Wasser löslichen Anteils wird durch Jodkalium gefällt, der Niederschlag ist jedoch klebrig und zur Analyse ungeeignet.

Zürich, Universitätslaboratorium, September 1907.

584. A. Werner: Über Dihydroxo-tetrammin-platinverbindungen.

[Beitrag V zur Theorie der Hydrolyse.]

(Eingegangen am 20. Oktober 1907.)

In der Mitteilung über die Ruthenium-ammoniakverbindungen ist nachgewiesen worden, daß in den Hydroxo-nitroso-tetrammin-ruthenesalzen, $\left[\begin{array}{c} \text{HO} \\ \text{ON} \end{array} \text{Ru}(\text{NH}_3)_4 \right] \text{X}_2$, die Hydroxylgruppe zwar noch die Fähigkeit hat, Säurewasserstoff resp. Wasserstoffionen zu addieren, daß aber die so gebildeten Nitroso-aquo-tetrammin-ruthenesalze so unbeständig sind, daß sie durch Wasser sofort in Hydroxo-nitroso-tetrammin-ruthenesalze und freie Säure zerlegt, d. h. hydrolytisch gespalten werden. Im folgenden soll nun gezeigt werden, daß die Eigenschaft, unter Addition von Säuren in Aquisalze überzugehen, bei den Dihydroxo-tetrammin-platesalzen kaum mehr in Erscheinung tritt.

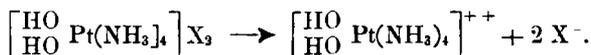
Die Dihydroxo-tetrammin-platesalze sind von A. Cleve untersucht worden; im besonderen beschäftigt sich die letzte Mitteilung¹⁾ dieses Forschers über Platinammoniake eingehend mit diesen Verbindungen.

Das von Cleve gesammelte Beobachtungsmaterial war jedoch nicht ausreichend, um zu entscheiden, ob die nach verschiedenen Methoden dargestellten Dihydroxo-tetrammin-platesalze identisch oder stereoisomer sind, und ferner gab es nur unvollständigen Aufschluß über die Reaktionsverhältnisse der an Platin gebundenen Hydroxylgruppen. Um diese Fragen zu erledigen, habe ich einige nach verschiedenen Methoden dargestellte Salze der Reihe verglichen und auf ihr Verhalten untersucht.

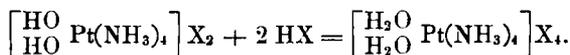
¹⁾ O. Carlgren und P. T. Cleve: Über einige ammoniakalische Platinverbindungen, Ztschr. f. anorg. Chem. 1, 65 [1892].

Es hat sich dabei ergeben, daß die Beobachtungen, die auf Isomerie hinzudeuten schienen, auf die Existenz von unter Umständen recht beständigen dimorphen Formen zurückzuführen sind. So erhält man z. B. das Dihydroxo-platesulfat nach einer Darstellungsmethode teilweise in wasserfreier Form, teilweise mit vier Molekülen Wasser kristallisiert, nach einer zweiten Methode dagegen stets in der wasserfreien Form. Trotz häufigem Umkristallisieren gelang es zunächst niemals, die wasserfreie Form in die wasserhaltige umzuwandeln. Zum Schluß wurde aber gefunden, daß durch Einsäen von Krystalsplittern der wasserhaltigen Form in Lösungen der wasserfreien die Umwandlung leicht durchzuführen ist. Es liegt somit in der wasserhaltigen Modifikation eine nur unter bestimmten Bedingungen kristallisierende Hydratform vor. Dieses Hydrat ist labiler Natur, denn bei mehrmaligen Umkristallisieren aus Wasser geht es in die wasserfreie Modifikation über.

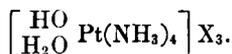
Um den Nachweis zu erbringen, daß die Hydroxylgruppen der Dihydroxo-tetrammin-platesalze in wäßriger Lösung keine elektrolytische Dissoziation erleiden, worauf das vollkommen neutrale Verhalten der Salze schließen ließ, wurde das elektrolytische Leitvermögen einiger Salze der Reihe bestimmt. Dasselbe stimmt in der Größenordnung vollkommen mit demjenigen von Diacido-tetrammin-platesalzen, $[X_2Pt(NH_3)_4]X_2$, überein. Es kann also keinem Zweifel unterliegen, daß die elektrolytische Dissoziation im Sinne folgender Gleichung erfolgt:



Ferner wurden die Salze auf ihre Fähigkeit zur Bildung von Aquosalzen untersucht, die nach folgender Reaktionsgleichung hätten entstehen können:



In keinem Falle konnte jedoch die Bildung solcher Diaquo-tetrammin-platesalze beobachtet werden. Mit Ausnahme des Dihydroxo-tetrammin-platechlorids addieren die Salze überhaupt keine Säure und dieses letztere nimmt nur ein Molekül Salzsäure auf, unter Bildung eines Hydroxo-aquo-tetrammin-platechlorids:



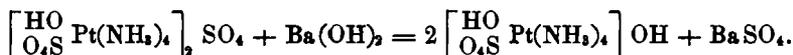
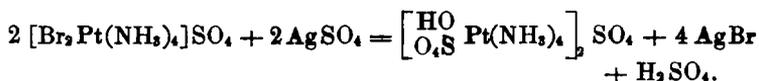
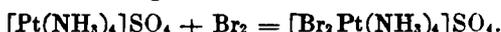
Dieses Hydroxo-aquochlorid ist ferner so außerordentlich unbeständig, daß es durch Luftfeuchtigkeit in Dihydroxochlorid und Salzsäure zerlegt wird. Das Verhalten der Dihydroxo-tetrammin-platesalze zeigt somit, daß von den an Platin gebundenen zwei Hydroxyl-

gruppen die eine unter Umständen zwar noch zur Addition von Wasserstoff unter Bildung von Aquosalzen befähigt ist, die zweite dagegen nicht mehr.

Experimenteller Teil.

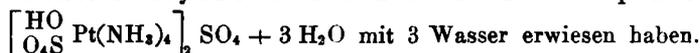
Dihydroxo-tetrammin-platesulfat, $[(HO)_2Pt(NH_3)_4]SO_4$.

1. Darstellungsmethode. Diese Methode, welche zuerst von P. T. Cleve zur Darstellung des Dihydroxosulfats verwendet worden ist, beruht auf folgenden Reaktionen:



Beim Arbeiten nach dieser Methode haben wir einige Beobachtungen gemacht, deren Berücksichtigung zur Vermeidung von Materialverlust geboten erscheint. Läßt man in die kochende wäßrige Lösung von Tetrammin-platesulfat die berechnete Menge Brom (1 Mol.) eintropfen, so scheidet sich das Dibromo-tetrammin-platesulfat als schweres citronengelbes Pulver ab. Die Mutterlauge enthält jedoch noch Platinsalze, gibt aber bei abermaliger heißer Bromierung statt des citronengelben Sulfats ein orangerotes Salz, welches aus Dibromo-tetrammin-platebromid, $Br_2Pt(NH_3)_4]Br_2$, besteht.

Das Sulfat ist in Wasser sehr schwer löslich. Zu seiner weiteren Verarbeitung werden Portionen von je 10 g mit der berechneten Menge Ag_2SO_4 umgesetzt, indem die kochenden wäßrigen Lösungen der beiden Salze zusammengewaschen werden. Das Filtrat vom Bromsilberniederschlag wird eingeeengt, wobei sich stets noch Bromsilber abscheidet, welches abfiltriert wird. Schließlich scheiden sich beim Erkalten der konzentrierten Lösung teils zusammenhängende Krusten, teils charakteristische, kugelförmige Aggregate ab. Die ersteren werden durch wiederholtes Umkrystallisieren in kleinen, blättrigen Kryställchen erhalten, die sich als das schon von P. T. Cleve beschriebene Hydroxo-sulfato-tetrammin-platesulfat:



Die Analysen der kugeliggen Aggregate ergaben stets Werte, die auf ein Hydroxo-sulfato-tetrammin-platesulfat mit einem kleinen Überschuß direkt fällbarer Schwefelsäure hinwiesen.

0.0854 g Sbst.: 0.0378 g Pt. — 0.0891 g Sbst.: 0.0393 g Pt. — 0.0864 g Sbst.: 0.0391 g Pt. — 0.0556 g Sbst.: 0.0246 g Pt. — 0.0843 g Sbst.: 10.05 ccm N (21°, 719 mm). — 0.1833 g Sbst.: 0.0605 g BaSO₄ (direkt gefällt). — 0.1625 g Sbst.: 0.1352 g BaSO₄ (Gesamtschwefelsäure).

Ber. Pt 44.07, N 12.71, SO₄ direkt fällbar 14.60, SO₄ total 36.30.
 » 44.26, 44.11, 44.24, » 12.72, » » » 13.60, » » 34.28.

Die Weiterverarbeitung beider Salze, die in folgender Weise geschieht, führt zu identischen Produkten. Die wäßrige Lösung der Hydroxo-sulfato-tetrammin-platesulfate wird mit der für die ionisierbare Schwefelsäure berechneten Menge einer titrierten Bariumhydroxydlösung gefällt und die vom Bariumsulfat abfiltrierte, alkalisch reagierende Flüssigkeit eingeeengt. Beim Erkalten scheiden sich manchmal nur die Nadeln des wasserhaltigen Sulfats, manchmal aber auch die weniger groß entwickelten Krystalle des wasserfreien Salzes ab, die durch Umkrystallisieren unter Zusatz eines Krystalls des wasserhaltigen Salzes in den centimeterlangen Nadeln des letzteren erhalten werden.

Beim mehrmaligen Umkrystallisieren des wasserhaltigen Sulfats ohne Einsäen von Krystallkeimen desselben, wird zum Schluß nur wasserfreies Salz erhalten.

2. Darstellungsmethode. Eine konzentrierte wäßrige Lösung von Tetrammin-platosulfat wird mit 3-prozentigem säurefreiem Wasserstoffsperoxyd auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sehr bald die Abscheidung des Dihydroxosulfats als weißes Krystallpulver beginnt. Durch Umkrystallisieren aus Wasser wird das gewonnene Produkt gereinigt. Auf diesem Wege erhält man stets wasserfreies Sulfat, sofern man nicht durch Einsäen eines Krystalls der wasserhaltigen Form die Umwandlung in wasserhaltiges Salz veranlaßt.

Wasserfreies Sulfat.

0.0583 g Sbst.: 0.0287 g Pt. — 0.1179 g Sbst.: 0.0584 g Pt. — 0.0765 g Sbst.: 10.3 ccm N (21°, 723 mm). — 0.1659 g Sbst.: 0.1002 g BaSO₄.

Ber. Pt 49.60, N 14.29, SO₄ 24.43.
 Gef. » 49.23, 49.70, » 14.49, » 24.88.

Wasserhaltiges Sulfat.

0.2491 g verloren bei 100° 0.0380 g Sbst. — 0.0585 g getrocknete Sbst.: 0.0290 g Pt. — 0.0713 g Sbst.: 9.4 ccm N (22°, 710 mm). — 0.0629 g Sbst.: 0.0311 g Pt. — 0.1753 g Sbst.: 0.1058 g BaSO₄.

Ber. 4H₂O 15.58, Pt 49.60, N 14.29, SO₄ 24.43.
 Gef. » 15.25, » 49.57, 49.44, » 14.11, » 24.87.

Leitfähigkeitsbestimmung bei 20°.

v =	125	250	500	1000
μ =	134.38	162.36	181.61	196.53.

Chlorid, $[(HO)_2Pt(NH_3)_4]Cl_2$.

Das Chlorid wurde sowohl aus dem Sulfat durch Umsetzung mit Bariumchlorid, als auch aus Tetrammin-platchlorid durch Erwärmen mit Wasserstoffsuperoxyd dargestellt. Die nach beiden Methoden erhaltenen Salze sind identisch und entsprechen in ihren Eigenschaften dem von O. Carlgren und P. T. Cleve beschriebenen Chlorid.

Leitfähigkeitsbestimmung bei 20°.

ν = 125	250	500
μ = 204.9	218.8	225.7.

Verreibt man Dihydroxo-tetrammin-platchlorid mit konzentrierter Salzsäure, so zerfallen die Krystalle. Das entstandene Produkt wurde auf Ton gebracht und zum Entfernen der Säure mehrere Male mit absolutem Aceton gewaschen. Es besteht aus Hydroxo-aquo-tetrammin-platchlorid.

0.1002 g Sbst.: 0.1020 g AgCl. — 0.1015 g Sbst.: 0.0469 g Pt. — 0.1190 g Sbst.: 14.7 ccm N (21°, 732 mm).

Ber. Pt 46.17, N 13.31, Cl 25.19.

Gef. > 46.22, > 13.52, > 25.16.

In viel Wasser löst sich das Salz mit stark saurer Reaktion. Durch wenig Wasser wird es unter Abscheidung von Dihydroxo-tetrammin-platchlorid zersetzt; auch schon beim Liegen an der Luft verliert es Salzsäure.

Bromid, $[(HO)_2Pt(NH_3)_4]Br_2$.

Durch doppelten Umsatz aus dem Sulfat dargestellt. Unabhängig davon, ob von wasserfreiem oder wasserhaltigem Sulfat ausgegangen wurde, zeigte dasselbe die gleiche Krystallgestalt und gleiche Eigenschaften.

Elektrolytische Leitfähigkeit bei 20°.

ν = 125	250	500	1000
μ = 204.7	217.4	226.5	235.5.

Auch beim Jodid und Nitrat wurde festgestellt, daß nach den verschiedenen Methoden übereinstimmende Salze erhalten werden. Beim Verreiben des Nitrats mit Salpetersäure konnte kein Aquosalz erhalten werden.

Zürich, Universitätslaboratorium, September 1907.