Über eine eigentümliche Klasse von Platinverbindungen und die sogenannten isomeren Platosoxalsäuren.

Von

ALFRED WERNER.

Unter dem Namen Platintricyanidverbindungen sind schon frühzeitig, durch die Untersuchungen von KNOP und SCHNEIDERMANN und durch WESELSKY¹ einige eigentümliche Platinverbindungen bekannt geworden, die durch gemäßigte Einwirkung von Oxydationsmitteln auf die Salze der Platincyanwasserstoffsäure entstehen. Man faßte diese Verbindungen zunächst als Derivate des dreiwertigen Platins auf, das Kaliumsalz z. B. als K_2PtCy_3 . HADOW² bewies später, daß diese Ansicht irrig ist und daß die Salze eigentümliche Additionsprodukte von Kaliumplatincyanür an die durch Anlagerung von Chlor resp. Brom daraus entstehenden Platinverbindungen $Pt_{Cy_4}Cl_2K_2$ und $Pt_{Cy_4}Br_2K_2$ sind. Die von HADOW ebenfalls angenommene Existenz von Additionsverbindungen, die in dem Platincyanidmolekül an Stelle der Chlor- resp. Bromatome Stickstoffoxydreste, oder wie WILM³ nachgewiesen zu haben glaubte, Hydroxyl enthalten, ist zwar bis heute nicht sicher bewiesen, aber auch noch nicht vollständig widerlegt.

Vom chemischen Standpunkte ist zunächst die komplizierte Zusammensetzung dieser Verbindungen interessant. Auf 5 Mol. $PtCy_4K_2$ kommt 1 Mol. $Pt_{Cy_4}Cl_2K_2$. Die sorgfältigen Untersuchungen über die Zusammensetzung und über die Bildung derselben durch HADOW und durch WILM⁴ lassen hierüber keinen Zweifel mehr bestehen.

¹ *Journ. pr. Chem.* **69**, 276.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* **1860**, 225.

³ *Jahrb.* **19**, 950, 959. **21**, 1434. **22**, 1542.

⁴ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **22**, 1546.

Doch auch in anderer Hinsicht erregen diese eigentümlichen Körper Interesse, indem die mit grossem Krystallisationsvermögen ausgestatteten Verbindungen, deren kupferrote Nadeln und Blättchen oft charakteristische Oberflächenfarben zeigen, trotz ihrer intensiven Farbe hellgelbe bis fast farblose Lösungen geben. Es erscheint deshalb sehr wahrscheinlich, daß die Salze in wässriger Lösung vollständig in ihre wenig gefärbten Komponenten zerlegt sind.

Die im Obigen charakterisierte Körperklasse steht bis jetzt in der Chemie des Platins vollständig vereinzelt da.

Bei Gelegenheit einer Untersuchung, die Herr F. FASSBENDER in meinem Laboratorium ausführte, wurde eine Beobachtung gemacht, deren weitere Ausarbeitung die interessante Thatsache zu Tage gefördert hat, daß die Bildung ähnlicher Additionsverbindungen anscheinend eine für viele Verbindungsreihen des Platins charakteristische Eigenschaft ist.

Die erste Reihe bei der wir dies nachweisen konnten, sind die Salze der allgemeinen Formeln $(\text{Pt}_{\text{Cl}_3}^{\text{Py}})\text{R}$ und $(\text{Pt}_{\text{Cl}_5}^{\text{Py}})\text{R}$. Py bedeutet in diesen Formeln Pyridin und R kann durch Kalium, Lithium und Natrium ersetzt werden. Schon bei der Untersuchung der Salze der Formel $(\text{Pt}_{\text{Cl}_5}^{\text{Py}})\text{R}$ begegneten wir bei der Reindarstellung stets Schwierigkeiten, indem sich trotz häufigen Umkrystallisierens an den Rändern der Lösungen stets ein dunkelfarbiges Salz abschied, welches sich in der Mutterlauge wieder hellgelb auflöste. Nahm man die Krystalle aus der Mutterlauge heraus, so zeigten dieselben nach dem Trocknen an den Stellen, wo die Mutterlauge nicht vollständig entfernt worden war, dunkle Stellen.

Die Ursache dieses unangenehmen Verhaltens der betreffenden Verbindungen wurde jedoch erst klar, als wir versuchten, das Salz $(\text{Pt}_{\text{Cl}_5}^{\text{Py}})\text{K}$ aus dem entsprechenden Platosalz $(\text{Pt}_{\text{Cl}_3}^{\text{Py}})\text{K}$ darzustellen, was durch Anlagerung von 2 Chloratomen an das letztere gelingen sollte. Leitet man in die konzentrierte Lösung des leicht löslichen Salzes $(\text{Pt}_{\text{Cl}_3}^{\text{Py}})\text{K}$ Chlor ein, so erstarrt schon nach dem Durchgang weniger Chlorblasen das Ganze zu einem Magma prachtvoller kupferfarbiger Blättchen, die sehr schönen Metallglanz zeigen und die schon im Äußern vollständig an die oben besprochenen Platincyankverbindungen erinnern.

Wird das Einleiten von Chlor fortgesetzt, so verschwindet diese zuerst ausgeschiedene Verbindung nach und nach, und an ihre Stelle tritt ein in seidenglänzenden, hellgelben Nadeln krystallisierendes Salz, welches, wie die Analyse beweist, $(\text{Pt}_{\text{Cl}_5}^{\text{Py}})\text{K}$ darstellt.

Hadow hat bekanntlich die Zusammensetzung der Additionsprodukte von $(\text{Pt}_{\text{Cy}_4}^{\text{Cl}_2})\text{K}_2$ und PtCy_4K_2 sehr einfach dadurch beweisen können, daß er die beiden Salze in entsprechendem Verhältnis mischte. Dies gelingt auch für unsere neue Verbindungsreihe in überzeugender Weise.

Setzt man zu einer Auflösung des Salzes $(\text{Pt}_{\text{Cl}_3}^{\text{Py}})\text{K}$ nur wenig der hellgelben Krystalle von $(\text{Pt}_{\text{Cl}_5}^{\text{Py}})\text{K}$ zu, so verwandeln sich dieselben augenblicklich in das charakteristische kupferote Salz. Über die genaue Zusammensetzung desselben soll später berichtet werden.

Wie man durch beschränkte Einwirkung von Chlor die soeben beschriebenen Additionsverbindungen erhält, so kann man durch Einwirkung von Brom analoge bromhaltige Substanzen darstellen, die sich nur durch ihre dunklere Farbe unterscheiden.

Der Niederschlag, in den sich das in Wasser aufgeschlemmte Salz $(\text{Pt}_{\text{Cl}_3}^{\text{Py}})\text{K}$ durch Zusatz von verdünntem Bromwasser verwandelt, ist fast schwarz. Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser stellt er dunkelbraune Blättchen mit intensiver grüner Oberflächenfarbe dar, die infolge der letzteren in trockenem Zustand, bei auffallendem Lichte glänzend grün erscheinen. In heißem Wasser lösen sich sowohl die mit Chlor als auch die mit Brom erhaltenen Verbindungen mit hellgelber Farbe auf, um beim Erkalten wieder mit ihren charakteristischen Eigenschaften zu erscheinen.

In Analogie mit dem Verhalten des Salzes $(\text{Pt}_{\text{Cl}_3}^{\text{Py}})\text{K}$ war zu erwarten, daß auch die von Cossa entdeckte Verbindung $(\text{Pt}_{\text{Cl}_3}^{\text{NH}_3})\text{K}$ ein ähnliches Verhalten zeigen würde. Dies ist denn auch in der That der Fall, obwohl diese Eigenschaft hier bedeutend weniger ausgeprägt ist und in bestimmter Hinsicht eine Abweichung zeigt. Löst man die beiden Salze $(\text{Pt}_{\text{NH}_3}^{\text{Cl}_3})\text{K}$ und $(\text{Pt}_{\text{NH}_3}^{\text{Cl}_5})\text{K}$, von ersterem einen größeren Überschufs, in wenig heißem Wasser und läßt er-

kalten, so erstarrt bei einem bestimmten Punkte des Abkühlens das Ganze zu einem Brei von grünschimmernden Blättchen, die an Fuchsinkrystalle erinnern.

Es ist nicht daran zu zweifeln, daß diese Krystalle den früher erwähnten Verbindungen entsprechen. Während aber in der Pyridinreihe die Additionsverbindungen vollständig beständig sind, verschwinden die hier erwähnten grünschillernden Krystalle beim weiteren Abkühlen wieder vollständig und an ihre Stelle treten die charakteristischen, braunen Krystalle von $\left(\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{Cl}_3 \\ \text{NH}_3 \end{smallmatrix}\right)\text{K} + 1\text{H}_2\text{O}$. Es ist nicht unmöglich, daß die bei einer bestimmten Temperatur erfolgende Hydratisierung des letzteren Salzes dieses abweichende Verhalten bedingt. In diesem Falle ist somit das Additionsprodukt der Plato- und Platiniverbindung nur innerhalb bestimmter Temperaturgrenzen beständig.

Ein weiteres, schon längst bekanntes, aber unrichtig interpretiertes Beispiel dieser eigentümlichen Additionsverbindungen von Plato- und Platinisalzen bietet nun ein spezielles Interesse, weil dadurch eine bis jetzt nicht erklärte Isomerieerscheinung bei den Platinverbindungen eine unerwartete Aufklärung erfährt.

Durch Einwirkung von Oxalsäure auf Platinoxidnatron hat DOEBEREINER¹ ein nadelförmig krystallisierendes Salz von schön kupferroter Farbe dargestellt, das er für oxalsaures Platinoxidul hielt. SOUCHAY und LENNSEN² erkannten den Natriumgehalt desselben und gaben ihm die Formel $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{CO}_2 \text{CO}_2 \text{Na} \\ \text{CO}_2 \text{CO}_2 \text{Na} \end{smallmatrix} + 4\text{aq}$. SÖDERBAUM³, der diese Verbindung eingehend untersuchte, hat gezeigt, daß neben der kupferfarbigen Verbindung ein in hellgelben Nadeln krystallisierendes Natriumsalz gewonnen wird, welches sich anscheinend von der ersten Verbindung nur durch den Mehrgehalt eines Wassermoleküls unterscheidet. Aus den Natriumsalzen hat er die freie Säure und eine große Reihe von Salzen dargestellt. Die letzteren treten allgemein entsprechend den Natriumsalzen in zwei isomeren Formen, den sogenannten dunklen und hellen Modifikationen auf.

Die von SÖDERBAUM behauptete Isomerie veranlaßte mich, die beiden Verbindungsreihen in Parallele zu bringen mit anderen Platosverbindungen und sie als Stereoisomere aufzufassen; z. B.

¹ *Pogg. Ann.*, **27**, 243.

² *Ann. d. Chim. Pharm.*, **105**, 256.

³ *Bull. soc. Chim.*, **45**, 188. *Ber. deutsch. chem. Ges.* **1886**, Ref. 403.

Daraufhin hat SÖDERBAUM nachgewiesen, daß die Verschiedenheit der Salze auch dann bestehen bleibt, wenn man sie durch Erhitzen entwässert, daß die Auffassung derselben als Stereoisomere deshalb nicht sehr wahrscheinlich ist und daß man sie, nach bestimmten Eigenschaften zu schließen, viel eher als Polymere betrachten könne. Dies ist der heutige Standpunkt der Frage nach der Ursache der Verschiedenheit dieser Verbindungen, welche Frage im folgenden ihre vollständige Aufklärung finden wird.

Bei der Einwirkung von Oxalsäure auf Platinoxydnatron entsteht, wenn Wasserbadtemperatur nicht überschritten wird, in der Hauptmenge das kupferfarbige Salz und relativ wenig von der hellgelben Modifikation. Die letztere kann jedoch, wie ich gefunden habe, aus der kupferfarbigen in äußerst einfacher Weise und in sehr guter Ausbeute gewonnen werden. Setzt man nämlich der heißen, konzentrierten, dunklen Lösung des kupferroten Salzes einen Tropfen Natronlauge zu und erhitzt, wenn nötig, noch einen Augenblick, so schlägt die Farbe sofort in eine gelbe um; die Lösung wird aber nicht klar, sondern sie zeigt sich durch einen fein verteilten Niederschlag, der metallisches Platin ist, braunschwarz getrübt. Unter Umständen fallen auch einzelne metallglänzende Platinfitterchen aus. Nach dem Filtrieren der heißen Lösung scheidet dieselbe beim Abkühlen das gelbe Salz in schönen Nadeln aus. Wie das abgeschiedene Platin beweist, hat unter dem Einfluß des Alkalis eine teilweise Reduktion des kupferroten Salzes stattgefunden und es war deshalb nicht unwahrscheinlich, daß man das gelbe Salz durch Oxydation wieder in das ursprüngliche verwandeln könne. Dies wurde zunächst in einfachster Weise durch Einwirkung von Chlor versucht, indem in eine Aufschlemmung des gelben Salzes in Wasser einige Blasen Chlor eingeleitet wurden. Der Versuch gelang vollkommen. Das gelbe Salz verändert sofort sein Aussehen und in wenigen Augenblicken ist dasselbe in eine rotbraune Substanz übergegangen. Durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser erhält man sie in schönen kupferglänzenden Nadeln, die von denjenigen des bekannten kupferroten Natriumsalzes kaum zu unterscheiden sind. Vielleicht kann man von einer helleren Nuance sprechen.

Nimmt man eine gesättigte, wässrige Lösung des gelben Salzes

und setzt tropfenweise verdünntes Chlorwasser zu, so erzeugt jeder Tropfen desselben eine indigblaue Färbung, die nach kurzer Zeit verschwindet, unter Abscheidung eines Niederschlages. Dieser letztere erscheint nach dem Umkrystallisieren in den charakteristischen, kupferroten, metallglänzenden Nadeln. Eine qualitative Prüfung des so gewonnenen Salzes bewies, daß dasselbe chlorhaltig ist. Die Quantität des aufgenommenen Chlors muß aber sehr gering sein. Der Niederschlag, in den sich das in Wasser aufgeschlemmte gelbe Natriumsalz beim Zusatz eines Tropfens Bromwasser verwandelt, ist grünlichgrau, scheinbar amorph und ohne Metallschimmer. Aus der warmen, konzentrierten, blau gefärbten, wässrigen Lösung desselben, erhält man die Verbindung jedoch auch in kupferfarbigen, verfilzten Nadeln, die einen grünlichen Stich zeigen.

Es ist nun kaum anzunehmen, daß in dem ursprünglichen kupferroten Salz Chlor enthalten sei. (Eine qualitative Prüfung auf Chlor ergab ein negatives Resultat.) Das im bekannten, kupferroten Natriumsalz vorhandene Platinisalz wird in diesem Falle also wohl Sauerstoff an Stelle von Chlor und Brom enthalten. Diese höhere Oxydationsstufe des platsoxalsäuren Natron kann man erhalten, wenn man die Oxalsäure auf das Platinoxynatron bei Siedehitze einwirken läßt. Unter diesen Umständen nimmt die entstehende Lösung nicht die charakteristische dunkelbraune Farbe an, sondern eine intensiv orangerote und beim Abkühlen scheidet sich nur wenig des kupferfarbigen Salzes aus. Beim Konzentrieren erhält man, nachdem die meiste Oxalsäure durch Ausrückieren entfernt ist, aus der ganz konzentrierten Lösung eine in rotgelben Nadeln krystallisierende, äußerst leicht lösliche Verbindung. Setzt man einen Tropfen der Lösung dieses letzteren Salzes zur Auflösung des gelben Natriumsalzes, so wird dieselbe sofort charakteristisch indigblau gefärbt und beim Verschwinden dieser Färbung scheidet sich aus der Lösung die kupferrote Verbindung mit allen ihren charakteristischen Eigenschaften ab.

Nach diesen Versuchen kann kein Zweifel mehr darüber bestehen, daß die kupferroten Modifikationen der platsoxalsäuren Salze überhaupt nicht isomer sind mit den gelben Modifikationen. Dieselben sind vielmehr Additionsverbindungen von platsoxalsäuren Salzen an platinoxalsäure Salze. Sie gehören in dieselbe Verbindungsklasse wie die verschiedenen in dieser Mitteilung erwähnten Derivate von $(\text{PtCy}_4)_2\text{K}_2$, $(\text{Pt}_{\text{Py}}^{\text{Cl}_3})\text{K}$ und $(\text{Pt}_{\text{NH}_3}^{\text{Cl}_3})\text{K}$. Die durch Ein-

wirkung von Chlor entstehenden Verbindungen sind Additionsverbindungen von $\text{Pt} \begin{cases} \text{Cl}_2 \\ \text{CO}_2 - \text{CO}_2\text{Na} \\ \text{CO}_2 - \text{CO}_2\text{Na} \end{cases}$ und $\text{Pt} \begin{cases} \text{CO}_2 - \text{CO}_2\text{Na} \\ \text{CO}_2 - \text{CO}_2\text{Na} \end{cases}$. Ich habe

dies noch dadurch sicher nachgewiesen, daß ich das letztere Salz, also die sogenannte gelbe Modifikation durch erschöpfende Chlorierung in die erstere Verbindung umgewandelt und das Additionsprodukt durch Vereinigung der beiden Komponenten dargestellt habe. Die aus Platinoxidnatron entstehenden, kupferroten Modifikationen enthalten als höher oxydierte Komponente wahrscheinlich eine sauerstoffhaltige Verbindung, nämlich $\text{OPt} \begin{smallmatrix} \text{CO}_2\text{CO}_2\text{K} \\ \text{CO}_2\text{CO}_2\text{K} \end{smallmatrix}$, das oben erwähnte rotgelbe Salz.

Die Additionsprodukte der platinoxalsäuren und platinioxalsäuren Salze sind die beständigsten der bis jetzt bekannten Repräsentanten dieser Verbindungsklasse. Während die früher erwähnten Verbindungen, wie die Farbe der Lösungen zeigt, auch in kalten konz. Lösungen vollständig gespalten sind, zeigen die Lösungen der Additionsprodukte der Oxalsäurereihe eine dunkle Farbe. Sogar die heißen, ganz konzentrierten Lösungen sind dunkelbraun gefärbt. Weniger konzentrierte Lösungen zeigen allerdings auch hier bei mittlerer Temperatur eine gelbbraune, beim Sieden eine rein gelbe Farbe, wodurch bewiesen wird, daß auch diese Verbindungen, obwohl weniger leicht, in die einzelnen Komponenten zerlegt werden.

Es ist klar, daß nun meine früher zur Erklärung der beiden Salzreihen aufgestellte Ansicht der stereochemischen Isomerie unnötig wird, weil die Verbindungen überhaupt nicht isomer sind. Die Frage, ob eine solche stereochemische Isomerie bestehen kann, wird dadurch jedoch nicht berührt. Folgende Beobachtung kann darauf hindeuten, daß man dieselbe durch weitere Ausarbeitung des Gebietes vielleicht wird nachweisen können.

Löst man das platinoxalsäure Natron (gelb) in heißem Wasser und kühlt die erhaltene Lösung schnell ab, so erstarrt die ganze Lösung plötzlich zu einem Brei hochroter Nadeln. Es ist nichts überraschender als dieser Vorgang. Die schwach hellgelb gefärbte Lösung scheidet plötzlich intensiv rot gefärbte Nadeln aus. Leider sind dieselben äußerst unbeständig. In der Lösung verwandeln sie sich nach kurzer Zeit in die gelben Nadeln, und auch, wenn man sie auf Thon oder zwischen Filterpapier schnell trocknet, sind sie nach wenigen Augenblicken in die gelbe Modifikationen umgewandelt.

Diese rote Modifikation ist also in diesem Falle kaum zu fassen. Ein weniger wasserreiches Hydrat scheint sie nicht zu sein; denn das gelbe Salz geht beim Trocknen nicht in die rote Modifikation über.

Es ist möglich, daß diese roten Modifikationen der platosoxalsauren Salze in anderen Fällen stabilere Verbindungen darstellen werden und es dann möglich sein wird, das Isomerieverhältnis, in welchem sie zu den gelben Salzen stehen, näher zu erforschen.

Die Existenz der in dieser Mitteilung erörterten eigentümlichen Reihe von Platinverbindungen regt natürlich die Frage an, ob man bei anderen Elementen schon ähnliche Verbindungen kennt. Es ist nicht zu bestreiten, daß man beim Arbeiten mit denselben unwillkürlich an die Chinhydrone erinnert wird, die bekanntlich auch, trotzdem sie durch Vereinigung relativ schwach gefärbter Verbindungen entstehen, dennoch in intensiv gefärbten, manchmal kantharidengrün glänzenden Krystallen auftreten. Auch die Chinhydrone können aufgefaßt werden als Additionsverbindungen zweier verschiedener Oxydationsstufen, Chinone und Phenole, und auch sie sind, nach der Farbe der Lösungen zu schließen, darin in die einzelnen Komponenten zerlegt. Die Analogie ist somit ziemlich weitgehend. Nicht weniger analog erscheinen mir die Platinverbindungen mit den Wolframbronzen. Wie bekannt entstehen dieselben allgemein durch Zusammenlagerung einer bestimmten Anzahl von Wolframätmolekülen mit einem Molekül eines Wolframits, und auch sie zeichnen sich durch ihren Farbenreichtum aus. In den Wolframbronzen haben wir den entgegengesetzten Fall von dem bei den Platinverbindungen auftretenden. In den letzteren finden wir ein Molekül der Verbindung der höheren Oxydationsstufe des Platins vereinigt mit einer größeren Anzahl von Molekülen der Verbindung der niederen Oxydationsstufe, während bei den Wolframbronzen umgekehrt ein Molekül der Verbindung der niedrigeren Oxydationsstufe des Wolframs mit mehreren Molekülen der Verbindung der höheren Oxydationsstufe verbunden ist.

Bei dieser Analogie ist es nicht ausgeschlossen, daß auch bei den Verbindungen anderer Elemente ähnliche Verbindungsreihen sich finden werden. Daß das Platin speziell noch manches Beispiel dafür geben wird ist sicher. Ich möchte nur noch auf eine Angabe in der Litteratur hinweisen, die sich sicher auf einen ähnlichen Fall bezieht.

Hadow¹ erwähnt, daß das RAEWSKY'sche Nitrat $\left(\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{Pt} \text{ OH} \\ (\text{NH}_3)_4 \end{array} \right) (\text{NO}_3)_2$ mit sehr verdünntem Platinchlorür einen schönen, kupferfarbigen Niederschlag giebt, dessen Zusammensetzung wechselnd ist. Die gleiche oder eine ähnliche Verbindung entsteht, wenn MAGNUS' Salz $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{PtCl}_4)$ in eine sehr verdünnte, mit Salpetersäure stark angesäuerte Lösung von RAEWSKY's Nitrat eingetaucht wird. Als Zusammensetzung giebt er die Formel

was einer Vereinigung von 2 Mol. MAGNUS'schen Salzes mit 1 Mol. Dinitratoplatinidiaminplatochlorid entsprechen würde.

Ich beabsichtige diese Verbindungsreihen eingehender zu untersuchen.

Bei den in dieser Mitteilung beschriebenen Versuchen, hatte ich mich der regen Mithilfe von Herrn F. FASSBENDER zu erfreuen, wofür ich ihm auch hier meinen besten Dank ausspreche.

¹ *Journ. pr. Chem.* **100**, 31.

Zürich, Universitätslaboratorium, Januar 1896.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Januar 1896.