Über die Konstitution der Platosemiamminverbindungen.

Von

A. COSSA.¹

Im Juni 1890 habe ich der „*R. Accademia delle Scienze di Torino*“ eine ausführliche Arbeit über ein neues Isomeres des grünen MAGNUS-Salzes eingereicht,² welche bezweckte, zu beweisen, daß die Verbindung, welche durch fortgesetzte Einwirkung einer konz. siedenden Auflösung von Ammonnitrat auf das grüne MAGNUS-Salz (Platosodiamminchloroplatinat) erhalten wurde, weder mit dem Platosamminchlorid noch mit dem Platososemidiamminchlorid identisch war, wie man bisher glaubte.

Aus meinen Untersuchungen ging hervor, daß das neue Isomere aus der Vereinigung von 1 Mol. Platosodiamminchlorid (Chlorid der ersten REISETS'-Base) mit 2 Mol. des Chlorids einer neuen Platinbase bestand, die nur 1 Mol. Ammoniak enthielt, und für welche ich den Namen Platososemiammin, und für die analoge Platinverbindung den Namen Platinisemiammin vorschlug.³ In Anlehnung an die BLOMSTRAND'sche, und von CLEVE und JÖRGENSEN befolgte Hypothese über die Struktur der Platinammoniakverbindungen, habe ich in jener Arbeit sowie in den späteren Veröffentlichungen die Zusammensetzung des neuen Isomeren des grünen MAGNUS-Salzes und der Doppelchloride des Platososemiammins und Kaliums durch folgende Formel

ausgedrückt.

¹ Aus den *Atti della R. Acc. delle Scienze di Torino*, Bd. 32. Deutsch von A. MIOLATI.

² *Memorie della R. Acc.* [2] 41, 1—23. Im Auszug: *Ber. deutsch. chem. Ges.* 23, 2503.

³ Gewöhnlich wird mit Platosammin die Base mit 2 Mol. Ammoniak bezeichnet.

Die Existenz von basischen Platinverbindungen, welche ein einziges Molekül Ammoniak enthalten und welche das noch fehlende Glied der progressiven Reihe

darstellen, wurde dann durch die Darstellung der ein einziges Molekül Pyridin oder Äthylamin enthaltenden analogen Verbindungen bestätigt, wie ich in einer in den *Atti dell' Acc. delle Scienze di Torino* erschienenen Abhandlung gezeigt habe.¹

Mit der vorliegenden Abhandlung bezwecke ich zu beweisen, daß die von mir befolgte BLOMSTRAND'sche Theorie, besser als die kürzlich erdachten, den Komplex der Eigenschaften der von mir gefundenen neuen Platinverbindungen erklärt, und daß dem Radikal dieser neuen Verbindungen eine basische Funktion zukommt und nicht eine saure, wie von einer Seite gesagt worden ist.

WERNER nimmt, von einem neuen Grundgedanken, dem der Koordinationszahl, ausgehend, welcher von Ferne an den der alten Typentheorie erinnert, an, daß die Bindung zweier Atome nicht von der gegenseitigen Sättigung der sog. Valenzeinheiten bedingt und beschränkt sein kann, sondern daß vielmehr mit einem bestimmten Atom eine gewisse Anzahl (Koordinationszahl) Atome oder Atomgruppen direkt gebunden sein können, eine Zahl, welche größer ist als die, welche der Valenzgrad des Atoms ausdrückt.

In Bezug auf die Ammoniakverbindungen des bivalenten und tetravalenten Platins wären die Koordinationszahlen 4 resp. 6, d. h. in diesen Verbindungen würde man Radikale annehmen, welche aus einem Platinatom mit 4 resp. 6, um dieses symmetrisch angeordneten Atomen oder Atomgruppen bestehen. Zufolge dieser Theorie können die Monoplatinammoniakverbindungen in zwei Reihen zusammengefaßt werden, von denen jede vier Kombinationstypen enthält, welche die in folgendem Schema (das die Chloride betrachtet) angegebene Struktur besitzen würden.²

Platosoreihe.

¹ Diese Zeitschr. 2, 182.

² WERNER, Diese Zeitschr. 3, 266. WERNER und MIOLATI, Zeitschr. phys. Chem. 12, 35. WERNER, *Isomérisie stéréochimique des composés inorganiques*. Anhang an die französische Auflage des *Grundriffs der Stereochemie* von A. HANTZSCH (Paris 1896).

Platinreihe.

Die von WERNER und MIOLATI sorgfältig ausgeführten Bestimmungen der molekularen elektrischen Leitfähigkeit der wässerigen Lösungen haben gezeigt, daß dieselben von den Körpern des ersten Typus abnimmt, um in denen des dritten Typus nahezu bis zu Null reduziert zu werden und dann aber bei jenen des letzteren wieder zu wachsen. Besonders auf Grund dieser Resultate nimmt WERNER an, daß die chemische Funktion der Radikale bei den ersten zwei Typen basisch ist, bei dem dritten neutral, und sauer dagegen bei dem vierten. Demnach wären nach dieser Theorie die von mir aufgefundenen Verbindungen nicht als Doppelsalze, bestehend aus der Vereinigung eines Metallchlorids mit dem Chlorid einer neuen Base, zu betrachten. Die Verbindung, welche ich und diejenigen, welche meine Fassung angenommen haben, mit der Formel

ausdrücken, verhält sich chemisch, nach WERNER, nicht wie die Formel angiebt, sondern seine molekulare Leitungsfähigkeit beweist, daß sie ein zusammengesetztes Radikal $\left(\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{NH}_3 \\ \text{Cl}_3 \end{smallmatrix} \right)$ enthält, welches sich als negatives Ion verhält, während das Kalium das positive Ion wäre. Die betrachtete Verbindung wäre also ein eigentümliches Salz, dessen negatives Radikal die Gruppe $\left(\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{NH}_3 \\ \text{Cl}_3 \end{smallmatrix} \right)$ ist und das Kalium das positive.

Die neue Theorie WERNER's ist ohne Zweifel sehr geistreich, elegant und, ich möchte fast sagen, verführerisch, aber, ich kann sie nicht annehmen, um die Konstitution der Platoso- und Platini-semiamminverbindungen zu erklären, weil ihre Eigenschaften die saure Funktion des Radikals, wovon sie sich ableiten, nicht zulassen.

Ich stelle die Ergebnisse der von WERNER und MIOLATI ausgeführten Bestimmungen der elektrischen Leitfähigkeit nicht im geringsten in Zweifel, ich hätte sogar gewünscht, daß diese Bestimmungen nicht bloß auf die zwei Kaliumsalze beschränkt worden wären, sondern daß sie auf alle von mir dargestellten Verbindungen

des vierten Typus ausgedehnt würden. Da es sich darum handelt, die Funktion des Radikals einer ganzen Reihe Verbindungen zu bestimmen, sollte man nach meiner Ansicht den Komplex der physikalischen und chemischen Eigenschaften berücksichtigen und sich nicht blofs auf die einzige Thatsache des gröfseren oder kleineren Widerstandes der elektrolytischen Dissoziation stützen. Nach der Theorie von WERNER wären in dem Doppelchlorid des Platososemiammins und Kaliums, alle drei Chloratome direkt am Platin gebunden, und da sie symmetrisch in einer Ebene um das Platinatom geordnet und von ihm gleichweit entfernt wären, nach dem Schema

so sollten sie ein gleiches chemisches Verhalten besitzen. Dem widerspricht aber die Erfahrung; in der That, wenn man zu einer Lösung des Chlorids von Platososemiammin und Kalium bei gewöhnlicher Temperatur einen Überschufs von Silbernitrat hinzufügt, so fallen nur zwei Drittel des Chlors als unlösliches Chlorsilber aus, was beweist, dafs ein Chloratom sich in einem anderen Zustand befindet, als die zwei anderen und die Art, durch welche die Zusammensetzung der Verbindung ausgedrückt wird

rechtfertigt.

Die partielle Fällung des Chlors bei gewöhnlicher Temperatur wird nicht blofs bei diesem Salz beobachtet, sondern bei allen Chlorverbindungen des Platinisemiammins und bei denjenigen, in welchen das Ammoniak durch Pyridin und Äthylamin ersetzt ist. Wenn man nun bei den Verbindungen des zweiten Typus, auf Grund der partiellen Fällbarkeit des Chlors, ein Chloratom ausser dem Radikal annimmt, so sollte dasselbe Kriterium mit dem gleichen Recht bei den Verbindungen des vierten Typus angewandt werden.

Die Frage nach der chemischen Funktion des Radikals der Platososemiamminverbindungen wäre leicht gelöst, wenn es gelingen würde, das freie Chlorid PtNH_3Cl_2 zu erhalten; aber wenn auch alle zu diesem Zweck angestellten Versuche kein günstiges Resultat ergeben haben, so konnte ich hingegen das Sulfoeyanat der neuen

Basen erhalten. Wenn man zu einer konz. Lösung des Doppelchlorids von Platososemiammin und Kalium eine konz. Lösung der molekular doppelten Menge Kaliumsulfocyanat hinzufügt, so fällt, auch bei gewöhnlicher Temperatur, nach und nach eine gelbbraune Substanz aus, welche bis zur vollständigen Reaktion zunimmt. Diese Substanz enthält keine Spur von Chlor oder Kalium und hat bei der Analyse eine dem Platosemiamminsulfocyanat $\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{SCN})_2$ entsprechende Zusammensetzung erwiesen. Die Bildung eines solchen Salzes wäre nun nicht möglich bei der Annahme eines sauren Radikals $\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3$ in der von mir angewandten Verbindung.

Ich bin vorläufig nicht geneigt, die Theorie WERNER's anzunehmen, auch auf Grund von Erwägungen, welche sich auf die Eigenschaften anderer Platinammoniakverbindungen beziehen. Die Verbindungen des dritten Typus, welche die Radikale

enthalten, würden nach WERNER eine völlig neutrale Funktion besitzen und könnten eigentlich nicht als wahre Salze angesehen werden. Um also einen konkreten Fall zu betrachten, so könnte man, wenn das wahr wäre, einen Körper, bei welchem die zwei A zwei Hydroxyle bedeuteten, entweder nicht annehmen oder diese Verbindung würde keine basische Reaktion zeigen. OLDING hat nun aber schon im Jahre 1870¹ der *Chemical Society of London* mitgeteilt, daß er bei der Behandlung des Platosamminsulfats mit Baryumhydrat einen in Wasser löslichen krystallinischen Körper erhalten hat, welcher die Zusammensetzung $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2$ besitzt und alle charakteristischen Eigenschaften einer energischen Base aufweist, d. h., er reagiert alkalisch, sättigt die Säuren, zieht Kohlensäure aus der Luft an und treibt Ammoniak aus seinen Salzen aus.

Außer WERNER haben sich kürzlich auch zwei andere Chemiker mit den Verbindungen der neuen Platinbasen beschäftigt.

KLASON² adoptiert weder die Theorie von BLOMSTRAND, noch vollständig die von WERNER. Er stimmt aber mit Letzterem überein, insofern er annimmt, daß die Platososemiamminverbindungen ein saures Radikal enthalten. Ohne, wenigstens bis jetzt, experimentelle Beläge vorzuführen, behauptet er, daß meine

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. (1870) 3, 685.

² Ber. deutsch. chem. Ges. (1895) 28, 1482.

Verbindungen sich von einer besonderen Säure, die er mir zu Ehren COSSA-Säure nennt, ableiten, und welcher er die Formel $\text{HPtCl}_2\text{NH}_3\text{Cl}$ und den rationellen Namen Wasserstoffplatodichloroamminchlorür beilegt.

Die Existenz einer Säure, welche das Ammoniakmolekül ganz enthält, erscheint mir jedoch unwahrscheinlich. Derselbe Verfasser behauptet, daß das Ammoniak in meinen Verbindungen zwei verschiedene Stellen im Molekül besetzen kann, und folglich, daß zwei Isomere möglich sind. Aber da er keine weitere Erklärung hinzufügt, indem er sie für den experimentellen Teil der Arbeit vorbehält, welche, so viel ich weiß, noch nicht erschienen ist, so muß ich jede bezügliche Bemerkung aufschieben, um so mehr, da ich nicht weiß, ob eine geometrische oder chemische Isomerie gemeint ist.¹

N. KURNAKOW leugnet in der zweiten Abhandlung seiner wertvollen Studien über die zusammengesetzten Metallbasen² für das Radikal der Platosemiamminverbindung den basischen Charakter nicht ab, und stellt, was die Verbindungsform anbelangt, das Chlorid von Platosemiammin und Kalium den komplexen Verbindungen von MYLIUS und BIRNBAUM, in welchen das Ammoniak durch Kohlenoxyd, bezw. durch Äthylen vertreten ist, an die Seite.

Der Verfasser, welcher nur die Verbindung des Platosemiamminchlorids mit Chlorkalium berücksichtigt, sagt, daß diese Verbindung sich von dem Kaliumchloroplatinat ableitet, indem 1 Mol. Chlorkalium durch 1 Mol. Ammoniak substituiert ist. Ich möchte dazu bemerken, daß dies nur eine von den Arten ist, nach welchen die Platosemiverbindungen erhalten werden können; sie können aber auch unabhängig von dem Kaliumchloroplatinat gebildet werden, z. B. durch Ammoniakentziehung aus den Verbindungen, welche 4, 3 oder 2 Ammoniakmoleküle enthalten, wie ich ausführlich in meiner Abhandlung über das neue Isomere des MAGNUS-Salzes bewiesen habe.

Ich will diesen Aufsatz mit der Erklärung schließen, daß, wenn ich auch noch an der BLOMSTRAND'schen Theorie festhalte, deshalb

¹ Einige Tage nach dem Einreichen dieses Aufsatzes hat Herr Professor KLASON mir freundlich mitgeteilt, daß es ihm noch nicht gelungen ist, eine dem Platosemiammin isomere Verbindung zu erhalten.

² *Journ. pr. Chem.* (1895) [2] 52, 177.

nicht verkenne, daß auch sie die Konstitution der Platinammoniakverbindungen nicht vollständig erklärt. Aber diese Theorie ist wenigstens nicht im Widerspruch mit dem größten Teil der best festgestellten Thatsachen, welche jene zahlreiche Verbindungsreihe charakterisieren, die durch neue und verschiedenartige Experimentaluntersuchungen illustriert zu werden verdient, um zu einer noch befriedigenderen Erklärung ihrer Struktur zu gelangen.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. März 1897.