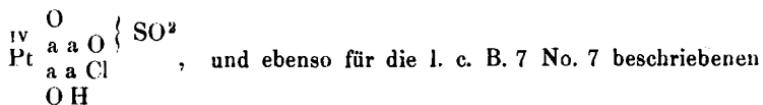


über die Constitution der Glyoxylsäure. (Kekulé's Glyoxalsäure.) Er zeigte, dass ihre Formel  $C_2H_2O_3$  und nicht  $C_2H_4O_4$  geschrieben werden müsse. Sie ist in der That das Aldehyd der Oxalsäure. Unter den vielen Gründen hierfür führte Dr. Dabus das Verhalten der Glyoxylsäure gegen die sauren schwefligsauren Salze als kräftigen Belag an. Dr. Odling war derselben Ansicht. Er sieht den aldehydischen Charakter der Glyoxylsäure vorzugsweise in ihrer Neigung, Verbindungen mit einem Molekül Wasser, oder Ammoniak, oder Aethyl einzugehen. Hr. Perkin vertheidigte die Formel  $C_2H_4O_4$ . Das Verhalten der Glyoxylsäure gegen Phosphorbromid, wobei sie drei Atome Brom aufnimmt, zwingt zur Annahme der letztern Formel. Hätte die Säure die Constitution  $C_2H_2O_3$ , so würde sie bei Behandlung mit Pentabromid in Wasser und Kohlenoxyd aufbrechen.

### 21. C. W. Blomstrand, aus Lund am 9. Januar.

In zwei während der letzten Zeit der schwedischen Akademie der Wissenschaften vorgetragenen Abhandlungen hat P. F. Cleve in Stockholm die Ergebnisse seiner fortgesetzten Untersuchungen über die Platinbasen mitgetheilt. Obgleich sie noch nicht im Druck erschienen sind, bin ich doch durch briefliche Mittheilung des Verfassers in den Stand gesetzt, über den hauptsächlichen Inhalt derselben kurz zu berichten.

In der ersten dieser Abhandlungen liefert der Verfasser zunächst eine Uebersicht seiner früher gemachten Untersuchungen und giebt auch, mit Annahme der von mir vorgeschlagenen Auffassungs- und Bezeichnungsweise, für die wichtigeren Verbindungen, dieser entsprechend, neue atomistische Formeln, wie für die in „Wet. Ak. Handlingar“ (Band 7 No. 6) beschriebenen schwefelsäurehaltigen oder Sulfato-Verbindungen, worin die Schwefelsäure zum Radicale geführt werden kann, z. B. statt  $Pt^2 \cdot 4NH^3O^2 \cdot 2SO^3ClOHO$  nach meinem Vorschlage:



Diplatinverbindungen, worüber ich hier in kurzem Auszuge folgendes erwähnen möchte.

Diese interessanten Verbindungen entstehen zunächst bei Behandlung des Jodides, des Jodonitrates oder des Bromonitrates, der Gros'schen Basc mit Ammoniak, nämlich  $Pt^2a^8J^4O$ ,  $Pt^2a^8J^2O^32NO^2$  und  $Pt^2a^6 \cdot 2NH^2 \cdot O^3 \cdot 2NO^2$  oder rationell geschrieben:

J	J	Br
a . a . J	a . a . O . NO <sup>2</sup>	a . a . O . NO <sup>2</sup>
Pt <sup>2</sup>	a . NH <sup>2</sup>	a . NH <sup>2</sup>
	a . NH <sup>2</sup> . H <sup>2</sup> O	a . NH <sup>2</sup> . H <sup>2</sup> O
Pt <sup>2</sup>	a . NH <sup>2</sup>	Pt <sup>2</sup> a . NH <sup>2</sup>
	a . a . J	a . a . O . NO <sup>2</sup>
J	J	Br

Die Reaction beschränkt sich also nicht auf Wegnahme von Jod des 4 atomigen Metalles unter gleichzeitiger Zusammenschliessung der beiden Metallatome \*), sondern es wird auch an Stickstoff gebundenes Jod oder O . NO<sup>2</sup> weggenommen, und sodas seltene Beispiel eines wenigstens zum Theil freien Metallammoniakes (oder Ammoniumoxydes) erhalten.

Die so gebildeten ungesättigten Nitrate der neuen Platinbasen nehmen direkt H . O . NO<sup>2</sup> auf und geben das gesättigte Jodo- oder Bromonitrat:

J
a . a . O . NO <sup>2</sup>
Pt <sup>2</sup> a . a . O . NO <sup>2</sup>
a . a . O . NO <sup>2</sup>
a . a . O . NO <sup>2</sup>
J

Mit Jodkalium, Schwefelsäure, phosphorsaurem Natron und Ammoniumoxalat erhält man:

J	J	J	J
a . a . J	a . a . O . SO <sup>2</sup>	a . a . O { PO	a . a . O C <sup>2</sup> O <sup>2</sup>
Pt <sup>2</sup> a . a . J	Pt <sup>2</sup> a . a . O . SO <sup>2</sup>	Pt <sup>2</sup> a . a . O { PO	Pt <sup>2</sup> a . a . O C <sup>2</sup> O <sup>2</sup>
a . a . J	a . a . O . SO <sup>2</sup>	a . a . O { PO	a . a . O C <sup>2</sup> O <sup>2</sup>
J	J	H <sup>2</sup> O <sup>2</sup> } PO	J

Beim Behandeln des Jodonitrates mit Silbernitrat erhält man das basische Nitrat und daraus durch doppelte Zersetzung mit HCl, Natriumphosphat u. s. w., andere basische oder Hydratosalze; mit concentrirter Salpetersäure das gesättigte Nitrat:

O . H	O . H	O . NO <sup>2</sup>
a . a . O . NO <sup>2</sup>	a . a . Cl	a . a . O . NO <sup>2</sup>
Pt <sup>2</sup> a . a . O . NO <sup>2</sup>	Pt <sup>2</sup> a . a . Cl	Pt <sup>2</sup> a . a . O . NO <sup>2</sup>
a . a . O . NO <sup>2</sup>	a . a . Cl	a . a . O . NO <sup>2</sup>
O . H	O . H	O . NO <sup>2</sup>

Salpetersäure wirkt zersetzend auf das ursprüngliche 4 atomige Jodid (mit 2 NH<sup>2</sup> H<sup>2</sup> O), spaltet das Doppelatom und gibt 2 Mole-

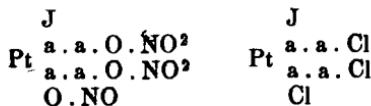
\*) Ich bemerke hierzu, dass ebenso auch das Bromplatincyanalkalium:  
K . Cy . Cy<sup>IV</sup>  
K . Cy . Cy Pt Br<sup>2</sup>

mit Ammoniak in das entsprechende Diplatincyanalkalium:

K . Cy . Cy  
K . Cy . Cy<sup>VI</sup> Pt Cy<sup>2</sup>  
K . Cy . Cy  
K . Cy . Cy

übergeführt wird, und bindet auch die extraradicalen Angriffspunkte.

küle Jodonitritonitrat. Ebenso zersetzt Salzsäure das Jodtetranitrat und giebt Jodochlorid von Gros' Basis:



Der eigentliche Gegenstand der fraglichen Abhandlung sind die beiden Isomeren der Formel  $\text{Pt a}^2 \text{Cl}^2$ , nämlich das Chlorid der zweiten Base Reiset's, erhalten durch Erhitzen desjenigen der ersten und das Peyron'sche Chlorid, erhalten durch Einwirken von Ammoniak auf Platinchlorür gelöst in Salzsäure.

Durch eingehendes Studium der Derivate der beiden Chloride ist die wesentliche Verschiedenheit ausser Zweifel gestellt. Zum näheren Vergleich zwischen den von Alters her besser bekannten Reiset'schen Basen und dem vom Verfasser sogenannten Platinoxydulammoniak mag Folgendes bemerkt werden:

#### Reiset's 2. Basis:

Jodid: durch Kochen des Jodides der ersten Base: gelbes Pulver; giebt mit Jod das Jodid  $\text{Pt a}^2 \text{J}^4$

Nitrat: aus dem Jodide mit Silbersalz, lichtgelbe in der Wärme leicht lösliche Krusten.

Nitrit: gelbe Quadratocetaëder.

Sulfat: leicht lösliche, gelbweisse Salzmasse.

Oxalat: aus dem Nitrate mit Oxalsäure, neutrales Salz, feine farblose Nadeln.

#### Platinoxydulammoniak:

Jodid: aus dem Nitrate mit KJ; lichtgelbe Nadeln; giebt mit Jod  $\text{Pt a}^2 \text{J}^6$ .

Nitrat: aus dem Chlorid mit Silbersalz, schmutzig weisses Pulver.

Nitrit: aus dem Nitrate mit Untersalpetersäure; lange, weissliche Nadeln.

Sulfat: schmutzig gelbe Krusten, einmal krystallisiert; schwer löslich.

Oxalat: in derselben Weise dargestellt, saures Salz.

Wie aus der zweiten Base Reiset's bei Einwirkung von Chlor die Platinaminverbindungen von Gerhardt entstehen, so erhält man in ähnlicher Weise aus dem Platinoxydulammoniak die entsprechenden Platinoxydammoniakverbindungen:

#### Platinamin:

Chlorid: gelbe Quadratocetaëder. Bromid: rothgelbe, quadratische Tafeln. Jodid: russschwarzes Pulver.

Nitrat: a) basisches, aus Chlorid und Silbersalz:  $\text{Pt}^{\text{a}}\text{O}_4 \cdot 2 \frac{\text{NO}_2}{\text{H}_2}$   
 b) neutrales, aus jenem mit Salpetersäure.  $\text{Pt}^{\text{a}}\text{O}_4 \cdot 4 \text{NO}_2$ , beide von Gerhardt dargestellt.

### Platinoxydammoniak:

Chlorid: rhombische Tafeln. Bromid: orangerothe, 6seitige rhombische Tafeln. Jodid: Superjodid: braunschwarze 6seitige Tafeln.

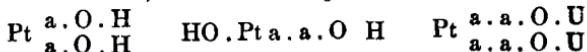
Nitrat: das Chlorid mit Silbersalz giebt bernsteingelbe Klumpen von basischen Salzen. Mit Salpetersäure konnte daraus kein neutrales Salz erhalten werden.

Um diese bemerkenswerthen Isomerien zu erklären, spricht Cleve die sehr wahrscheinliche Ansicht aus, die Derivate des Peyron'schen Chlorides enthalten als basischen Bestandtheil  $\text{Pt}^{\text{a}}$ , während der Base Reisets' die gewöhnlich angenommene Formel  $\text{Pt}^{\text{a}}_a$  zukommt.

Als ich gelegentlich der Besprechung von den Doppelsalzen der salpetrigen Säure (Chem. d. Jetzzeit S. 332) beiläufig auch des sogenannten „salpetrigsauren Platinoxydulammoniaks“,  $\text{PtO}_4 \cdot \text{NO}_3 + \text{NH}_3$  von Lang erwähnte, schlug ich für diese mit dem Nitrite von Reisets' 2. Basis und mit dem Doppelnitrite von Reisets' erster Basis und  $\text{PtO}$  isomere Verbindung bis auf Weiteres die Formel  $\text{Pt}^{\text{O.n.a}}_{\text{O.n.a}}$  ( $n = \text{NO}$ ) vor. Jedenfalls atomistisch denkbar, würde sie ein freilich ganz alleinstehendes Beispiel bieten von Metallarten, worin wirklich nach Claus' Paarungstheorie ein chemisch unwirksames Ammoniak eingeht. Ich nehme natürlich gar keinen Anstand, der Ansicht Cleve's beizupflichten, wonach der fragliche Körper der oben erwähnten Salzreihe des Platinoxydulammoniaks angehört. Die Formel wäre also ganz normel:  $\text{Pt}^{\text{O.n}}_{\text{a.a.O.n}}$ , und kein einziges Beispiel einer Metallbase wäre demnach bekannt, worin ein nach Aussen stehendes Ammoniak nicht chemisch thätig auftritt.

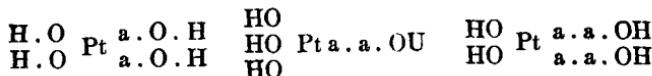
Schliesslich giebt der Verfasser folgende Uebersicht der Platinbasen.

#### 1) vom 2atomigen Platin:



2. Reisets Platinoxydulammoniak 1. Reisets.

#### 2) vom 4atomigen Platin:

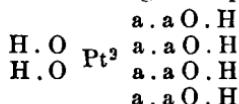


Platinammin

Platinoxydsalz

Gros' Basis.

## 3) vom 6atomigen Diplatin:



In einer späteren Untersuchung, von deren Ergebnissen ich nur eine briefliche Mittheilung erhalten habe, hat Cleve durch Behandlung mit organischen Salzbasen die Constitution der obigen Verbindungen mit  $2NH^3$  zu bestätigen gesucht. Die beabsichtigte Addition gelingt in beiden Fällen.

Das Chlorid  $Pt^{a.a.Cl}$  giebt mit Aethylamin das Chlorid:

$Pt^{NH^3.NH^3.Cl}$  Honigartig, leicht löslich, giebt mit Platinchlorür ein dem Magnus'schen Salze entsprechendes, ebenfalls grünes Doppelchlorid:  $Pt^{NH^3.NH^3.Cl}_{NC^2H^7.NC^2H^7.Cl}$   $PtCl_2$ ? Beim Kochen mit Jodkalium entsteht, wie es zu erwarten war,  $Pt^{NH^3.J}_{NC^2H^7.J}$ , gelb, wie die entsprechende Ammoniakverbindung.

$P^{a.Cl}_{a.Cl}$  giebt dagegen mit Aethylamin ein schwerlösliches, gut kry stallisirendes Chlorid:  $Pt^{NH^3.NC^2H^7.Cl}_{NH^3.NC^2H^7.Cl}$ . Das Doppelsalz mit Platinchlorür ist ebenfalls grün.

Mit Jodkalium gekocht, giebt das Chlorid, wahrscheinlich weil das Aethylamin stärker wirkt als das Ammoniak nicht  $Pt^{a.J}_{a.J}$ , sondern ein noch Aethylamin haltiges Jodid.

Anilin mit  $Pt^{a.a.Cl}$  im zugeschmolzenem Rohre erhitzt, giebt als primäres Produkt den Körper  $Pt^3a^4(NC^6H^7)^5Cl^4$ , der sich aber sehr leicht in Anilin und das Clorid  $Pt^{a.a.Cl}_{NC^6H^7.Cl}$  zersetzt. Das entsprechende Sulfat:  $Pt^3a^4(NC^6H^7)^5.O^4.2SO^2$  ist sogar kry stallisiert erhalten. Das Nitrat  $Pt^{a.a.O.NO^2}_{O.NO^2}$  giebt mit Anilin das normale Salz:  $Pt^{NH^3.NH^3.O.NO^2}_{NC^6H^7.NC^6H^7.O.NO^2}$

Das Chlorid  $Pt^{a.a.Cl}_{NC^6H^7.Cl}$  giebt beim Kochen das gesuchte  $Pt^{a.J}_{NC^6H^7.J}$ .

$Pt^{a.Cl}_{a.Cl}$  giebt mit Anilin  $Pt^{a.NC^6H^7.Cl}_{a.NC^6H^7.Cl}$  und ebenso das Nitrat und Sulfat die entsprechenden normalen Additionsprodukte. Mit Jodkalium entsteht das einfache Jodid  $Pt^{a.J}_{a.J}$ , ganz nach Berechnung.

Mit Platinchlorür geben die anilinhaltigen Chloride auch dem Magnus'schen Salze entsprechende Doppelverbindungen, aber nicht grün, sondern chamoisfarbig.

Gegenwärtig ist Cleve mit Versuchen beschäftigt, Verbindungen des Typus  $\text{Pt}^{\text{aCl}}_{\text{Cl}}$  und die noch fehlende Diplatinamminbase darzustellen.

Es hat sich schon gezeigt, dass allerdings aus diesen Versuchen sehr interessante Resultate zur weiteren Aufklärung der Verbindungsgesetze des Platins zu erwarten sind. Für jetzt muss ich bei dem soeben Mitgetheilten stehen bleiben, und bemerke nur, dass, wie es daraus scheint, auch Basen von anderen Polymeren des Platins als dem oben besprochenen Diplatin existiren möchten.

---

Nächste Sitzung: 23. Januar,  
vor derselben 7½ Uhr precise: ausserordentliche  
General-Versammlung.

Für die Sitzung ist angekündigt:  
C. Schultz-Sellack: Verbindungen des Schwefelsäure-Athydrids.

---