Ueber die Verbindungen zweier neuer platinhaltiger
Basen;
von *Jules Reiset* *).

Die schöne Untersuchung von Gros **) über die Einwirkung der Salpetersäure auf das Magnus'sche Salz, hat eine Reihe von interessanten Versuchen zur Folge gehabt. Schon mehrfach ist in diesen Annalen von den Producten die Rede gewesen, welche Reiset ***) durch Einwirkung des Ammoniaks auf das Magnus'sche Salz erhielt. Endlich hat sich neuerdings Dr. Peyrone †) mit diesem Gegenstand beschäftigt.

Die bisher von Reiset veröffentlichten Angaben waren nur vorläufige Mittheilungen. Wir geben daher aus der nunmehr erschienenen vollständigen Abhandlung noch den folgenden Auszug.

Wird Platinchlorür oder das Magnus'sche Salz Pt Cl, N H_3 längere Zeit mit Ammoniak gekocht, so erhält man eine Auflösung, aus der sich große gelbliche Krystalle absetzen.

Die Zusammensetzung dieser Krystalle wird durch die Formel :

ausgedrückt; bei 110° getrocknet entweicht 1 Aeq. Wasser, und die Verbindung hat die Formel :

Hinsichtlich der Eigenschaften dieser Verbindung verweisen wir auf die Abhandlung von Dr. Peyrone.

*) Ann. de Chim. et de Phys. 3 sér. T. XI p. 417.

**) Diese Ann. Bd. XXVII S. 241.

***) Diese Ann. Bd. XXXVI S. 111. und Bd. XXXVIII S. 358.

†) Diese Ann. Bd. LI S. 1.

Durch Behandlung der gedachten Verbindung mit schwefelsaurem oder salpetersaurem Silberoxyd, erhielt Reiset zwei Salze von folgender Zusammensetzung :

Dr. Peyrone hat die interessante Beobachtung gemacht, dafs es zur Entfernung des Chlors keineswegs der Silbersalze bedarf. Eine einfache Behandlung mit Schwefelsäure und Salpetersäure genügt, um die erwähnten Salze zu erhalten. Hinsichtlich der Eigenschaften derselben verweisen wir ebenfalls auf Peyrone's Abhandlung.

Wird das schwefelsaure Salz mit Barytwasser behandelt, so erhält man die Basis, welche in den erwähnten Verbindungen mit Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure verbunden ist, frei. Durch Abdampfen im luftleeren Raum erhält man sie als weisse, nadelförmige Krystallmasse. Ihre Zusammensetzung wird durch die Formel :

ausgedrückt.

	Rechnung				Versuch	
					I.	II.
1 Aeq. Platin	1233,50	—	65,76	—	65,74	— 65,09
2 „ Stickstoff	354,08	—	18,88	—	19,28	
7 „ Wasserstoff	87,50	—	4,65	—	4,65	
2 „ Sauerstoff	200,00	—	10,71	—	10,33	
	1875,08	—	100,00	—	100,00.	

Bemerkenswerth ist die Alkalinität dieser Basis; man kann sie bei der Trommer'schen Methode, den Traubenzucker aufzufinden, statt des Kalis anwenden.

Die Basis schmilzt bei 110° und bläht sich beträchtlich auf, indem die Elemente von 1 Aeq. Ammoniumoxyd weggehen. Es bleibt eine poröse graue Masse, welche in Wasser und Ammoniak vollkommen unlöslich ist. Ihre Zusammensetzung ist :

Diese Verbindung läßt sich als Ammoniumoxyd betrachten, dessen viertes Aequivalent Wasserstoff durch Platin ersetzt wäre:

Sie besitzt nicht die Eigenschaften einer Salzbasis, geht aber mit den Säuren eigenthümlich unlösliche, detonirende Verbindungen ein. Wird sie an einer Stelle entzündet, so glimmt sie nach Entfernung des Feuers durch die ganze Masse fort unter Zurücklassung von Platin.

Reiset hat drei verschiedene Verbindungen der Platinbasis mit Kohlensäure erhalten.

Durch Aussetzen einer Auflösung der Basis an der Luft, bildete sich ein Salz von der Zusammensetzung :

Leitet man einen Strom Kohlensäure durch eine Auflösung der Basis, so schlägt sich in Gestalt eines weissen Krystallpulvers ein Bicarbonat nieder, welches sich an den Wänden des Gefäßes anhängt. Seine Zusammensetzung wird durch die Formel :

ausgedrückt.

Erhitzt man die Auflösung des Bicarbonats zum Sieden, so erhält man eine weisse Krystallmasse von bitterem Geschmack, deren Zusammensetzung :

dem anderthalb kohlensauren Ammoniak entspricht.

Die Jodverbindung der Basis erhät man durch Zerlegung einer siedenden Auflösung des schwefelsauren Salzes mit Jodbarium. Beim Abkühlen schlagen sich perlmutterglänzende Blättchen nieder von der Zusammensetzung :

Bei der Darstellung der Bromverbindung wendet man Brombarium an; sie krystallisirt in Würfeln und ist nach der Formel

zusammengesetzt.

Es wurde bereits erwähnt, dafs durch die Einwirkung der Wärme auf die Basis ein Körper von der Formel :

bildet. Aehnliche Umbildung erleidet die Jod- und Bromverbindung. Erhitzt man die Auflösungen derselben zum Sieden, so entsteht unter Ammoniakentwicklung die Jod- und Bromverbindung des zweiten Körpers :

Die Jodverbindung ist ein schön orangegelbes, in Wasser nur wenig lösliches Pulver. Löst man das neue Jodür oder Bromür in Ammoniak, so werden die ursprünglichen Verbindungen reproducirt.

Reiset suchte die Cyanverbindung der ersten Basis durch directes Zusammenbringen derselben mit Cyanwasserstoffsäure darzustellen. Statt der gesuchten Verbindung erhielt er indessen Cyanammonium und das Cyanür der zweiten Basis : $\text{Pt N H}_3 \text{ Cy}$. Seine Bildung erklärt sich durch folgende Gleichung :

Das Cyanür ist ein weifser krystallinischer, in Wasser unlöslicher Niederschlag. Durch langes Sieden löst er sich in Ammoniak, krystallisirt daraus aber unverändert.

Das schwefelsaure und salpetersaure Salz dieser Reihe entsteht durch Behandlung der Jodverbindung mit den Silbersalzen dieser Säuren :

Diese Salze krystallisiren weniger leicht als die der vorhergehenden Reihe.

Das schwefelsaure Salz ist in kaltem Wasser schwer lös-

lich, beim Abkühlen einer heißen Auflösung schlägt es sich in Gestalt eines weissen krystallinischen Pulvers nieder. Es hat die Zusammensetzung :

Das Nitrat wird unter dem Recipienten der Luftpumpe in krystallinischen Krusten erhalten. Seine Formel ist :

Versetzt man ein Salz dieser Reihe mit Chlorwasserstoffsäure, so schlägt sich selbst aus sehr verdünnten Lösungen fast augenblicklich ein schön gelber krystallinischer Körper : $\text{Pt NH}_3 \text{ Cl}$ nieder, welcher mit dem grünen Magnus'schen Salze isomer ist.

Es ist diefs derselbe Körper, welcher den Ausgangspunkt der Untersuchung des Dr. Peyrone bildet. Derselbe erhielt ihn durch directe Einwirkung von Ammoniak auf Platinchlorür; er machte ferner die interessante Beobachtung, dafs er sich beim Erhitzen der Chlorverbindung der Basis : $\text{Pt N}_2 \text{ H}_6 \text{ O}$ auf 240° ebenfalls erzeugt. Auch Reiset gelang die Darstellung dieser Verbindung auf die eine und andere Art.

Durch Behandlung mit Ammoniak geht das Chlorür : $\text{Pt N H}_3 \text{ Cl}$ mit der grössten Leichtigkeit wieder in die Chlorverbindung der ersten Basis ($\text{Pt N}_2 \text{ H}_6 \text{ Cl}$) über.

Aufser den genannten Verbindungen beschreibt Reiset in seiner Abhandlung noch zwei Salze, welche durch die Einwirkung von Platinchlorid auf das Chlorür seiner ersten Basis entstehen. Wenn bei dieser Einwirkung das Chlorür : $\text{Pt N}_2 \text{ H}_6 \text{ Cl}$ im Ueberschusse bleibt, so entsteht eine olivengrüne Fällung von der Formel :

Durch einen Ueberschufs von Platinchlorid verwandelt sich dieser grüne Niederschlag augenblicklich in ein tripelrothes Pulver von der Zusammensetzung :

Diese Verbindung, welche man auch durch Auflösung des Magnus'schen Salzes in einer siedenden Lösung von Platinchlorid erhält, entspricht dem gewöhnlichen Platinsalze der organischen Basen.

Nach der Zersetzung, welche einige der beschriebenen Platinverbindungen durch die Wärme erleiden, hält Reiset die Existenz eines *Platinstickstoffs* $N Pt_3$ für wahrscheinlich. Die Verbindung: $Pt N H_3 O$, welche man durch Erhitzen der Basis: $Pt N_2 H_6 O, H O$ erhält, entwickelt zwischen 160° und 190° Ammoniak und Wasser. Bei $190 - 195^\circ$ zersetzt sich der Rückstand plötzlich in Stickstoff und Platin. Die Bildung des Platinstickstoffs würde sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:

Reiset erhielt auch jedesmal die der Theorie entsprechende Menge Stickstoff, allein es gelang ihm nicht, die Verbindung: $N Pt_3$ im reinen Zustande zu isoliren.

Auch die Zersetzung, welche das Magnus'sche Salz durch die Wärme erleidet, spricht für die ephemere Existenz des Platinstickstoffs. Es zerlegt sich nämlich in Chlorammonium, Chlorwasserstoffsäure, Stickstoff und Platin:

Uebersicht der untersuchten Salze der beiden Platinbasen.

E r s t e R e i h e :

$Pt N_2 H_6 O,$	$H O$	Isolirte Basis.
$Pt N_2 H_6 O,$	SO_3	Schwefelsaures Salz.
$Pt N_2 H_6 O,$	NO_5	Salpetersaures Salz.
$Pt N_2 H_6 O, 2 CO_2,$	$H O$	Doppeltkohlensaures Salz.
$Pt N_2 H_6 O, 2 CO_2,$	$H O + Pt N_2 H_6 O, CO_2$	Anderthalb kohlensaures Salz.

Pt N ₂ H ₆ O, C O ₂ + H O	Neutrales kohlensaures Salz.
Pt N ₂ H ₆ Cl	Chlorür.
Pt N ₂ H ₆ Br	Bromür.
Pt N ₂ H ₆ J	Jodür.
Pt N ₂ H ₆ Cl + Pt Cl ₂	Roths Doppelsalz.
2 (Pt N ₂ H ₆ Cl) + Pt Cl ₂	Grünes Doppelsalz.

Z w e i t e R e i h e :

Pt N H ₃ O, erhalten durch Erhitzen der Basis Pt N ₂ H ₆ O, H O.	
Pt N H ₃ O, N O ₃	Salpetersaures Salz.
Pt N H ₃ O, S O ₃ , H O	Schwefelsaures Salz.
Pt N H ₃ J	Jodür.
Pt N H ₃ Cy	Cyanür.
Pt N H ₃ Cl	Chlorür.

Die Salze der zweiten Reihe entstehen durch die Einwirkung der Wärme auf die Salze der ersten.

Außer dem Cyanür : Pt N H₃ Cy und dem Körper : Pt N H₃ O, lösen sich alle Salze der zweiten Reihe in Ammoniak und gehen dabei in die Salze der ersten Reihe wieder über.

Was die Constitution der beschriebenen Salze anlangt, so ist Reiset nicht geneigt, die Ansicht von Berzelius zu theilen, welcher dieselben als gepaarte (copulirte) Ammoniaksalze betrachtet. Nach dieser Ansicht müßte z. B. das schwefelsaure Salz der erstern Basis durch folgende Formel ausgedrückt werden :

Reiset hält es für einfacher, in seinen Salzen eigenthümliche Verbindungen anzunehmen, welche sich durch innigste Vereinigung des Ammoniaks mit dem Metalloxyd erzeugt haben und welchen die Eigenschaften aller übrigen Basen zukommen.