

ANNALEN DER PHARMACIE.

XXVII. Bandes drittes Heft.

Erste Abtheilung.

Chemie.

Ueber eine neue Klasse von Platinsalzen; von *J. Gros*, aus *Wesserling*.

Durch die Zersetzung des von Herrn Professor Magnus entdeckten grünen Platinchlorürammoniaks mit Salpetersäure entsteht ein eigenthümlicher Körper, welcher die Eigenschaft besitzt, mit allen Säuren krystallisirbare Verbindungen zu bilden, deren Darstellung und Beschreibung den Gegenstand einer Untersuchung ausmachen, die auf Veranlassung und unter den Augen des Hrn. Prof. Liebig in seinem Laboratorium ausgeführt wurde.

Zu der Darstellung des von Hrn. Prof. Magnus entdeckten Platinsalzes gehört eine Auflösung von Platinchlorür, die man sich auf zweierlei Weise verschaffen kann. Auf dem, von Herrn Magnus angegebenen Weg, wird reines Platinchlorid abgedampft, und der braune Rückstand so stark erhitzt, bis unter Austreibung der Hälfte des Chlors ein grünlich-graues Pulver von Chlorür bleibt, was man durch Kochen mit einem Ueberschuß von Salzsäure auflöst. — Die Auflösung ist dunkelrothbraun gefärbt.

Nach einer andern von Hrn. Prof. Liebig angegebenen

Methode zersetzt man die Auflösung des Platinchlorids mit wässriger schwelliger Säure, indem man sie gelinde erwärmt. — Die gelbe Flüssigkeit wird nach und nach rothbraun, der Geruch der schwelligen Säure verschwindet und bei diesem Zeitpunkt hat man in der Flüssigkeit Platinchlorür, Salzsäure und Schwefelsäure. Man kann von Zeit zu Zeit die Flüssigkeit vermittelst Salniak auf unzersetztes Platinchlorid prüfen. Sobald man keinen Niederschlag mehr von Platinsalmiak darin entstehen sieht, unterbricht man den Zusatz der schwelligen Säure; wird ein Ueberschufs von letzterer hinzugesetzt, so wird die Flüssigkeit farblos. Bei diesem Zeitpunkt ist sie zur Darstellung des Magnus'schen Platinchlorür-Ammoniak nicht mehr anwendbar. — Die Auflösungen des Platinchlorürs, die so eben beschrieben worden sind, werden zum Sieden erhitzt und mit einem Ueberschufs von Aetzammoniak versetzt.

Die Flüssigkeit wird durch ihre ganze Masse trüb und bei ruhigem Stehen schlägt sich die neue Verbindung, in der Form von dunkelgrünen krystallinischen Nadeln nieder. — Es ist in Wasser völlig unauflöslich und wird durch Waschen damit vollkommen rein. Nach der Analyse von Magnus enthält diese Verbindung die Elemente von einem Atom Platinchlorür, und einem Aequivalent Ammoniak.

Meine eigenen Versuche, die ich jetzt beschreiben will, bestätigen vollkommen diese Zusammensetzung. Es ist schwer in diesem Salz durch bloßes Glühen die ganze Quantität des darin enthaltenen Platins zu bestimmen. In einem verschlossenen Porcellantiegel geglüht, wird der Deckel mit einem grauen Ueberzug von metallischem Platin bedeckt, zum Beweis, dafs dieses Metall mit Salmiakdämpfen flüchtig ist. Ich habe deshalb vorgezogen, die wohlgetrocknete Substanz mit fein gepulvertem, trockenem kohlensaurem Natron zu mischen, die Mischung mit einer Lage von kohlensaurem Natron zu

bedecken und durch Glühen zu zersetzen. Nach dem Uebergießen des Rückstandes mit Wasser und der Entfernung aller löslichen Theile bleibt auf dem Filter metallisches Platin, dessen Gewicht nach der Verbrennung des Filters bestimmt wird.

0,766 Subst. lieferten 0,5005 Platin.

0,445 — gaben 0,291 Platin.

Die erste Analyse giebt 65,33 $\frac{\circ}{\circ}$.

Die andere — — 65,39 $\frac{\circ}{\circ}$.

Das Chlor wurde aus dem kohleisuren Natron bestimmt, was zur Zersetzung in den eben erwähnten Versuchen gedient hatte.

Man hat hierbei besonders zu beachten, daß die Masse nach dem Glühen an allen Punkten eine gleichförmige graue Farbe besitzt. Bemerket man braune oder grauschwarze Flecken, so ist es häufig der Fall, daß die mit Salpetersäure gesättigte Auflösung, mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt, einen Niederschlag giebt, welcher Platin enthält und der sich noch überdies durch sein pulverförmiges Ansehen von dem Chlorsilber unterscheidet.

Das Chlorsilber wurde auf die gewöhnliche Weise gewaschen und nach dem Trocknen im Wasserbade geschmolzen und gewogen.

Von 0,766 Substanz wurden erhalten 0,715 Chlorsilber. Diefs giebt für 100 Theile 23,06 Chlor.

In einer zweiten Bestimmung wurden von 0,445 Gr. eine Quantität Chlorsilber erhalten deren Chlorgehalt 23,93 $\frac{\circ}{\circ}$ Chlor entsprach.

Zur Bestimmung des Wasserstoffs wurde derselbe Weg befolgt, den man gewöhnlich bei Verbrennung organischer Materien mit Kupferoxyd einschlägt. Wenn man die grüne Platinverbindung mit Kupferoxyd glüht, so ist es immer der Fall, daß eine gewisse Quantität Kupferchlorür verflüchtigt

wird, die sich in der Röhre mit Chlorcalcium, welche zur Aufsammlung des Wassers dient, absetzt, und ihr Gewicht vermehrt. Die Anwendung von chromsaurem Bleioxyd entsprach ebenfalls nicht meiner Erwartung. Es wurde dabei stets ein Freiwerden von Salzsäure, oder von Ammoniak bemerkt, die sich während der Verbrennung entwickelten. — Ich habe es deshalb vorgezogen, die Substanz mit gelbem Bleioxyd aufs sorgfältigste zu mischen, diese Mischung in die Verbrennungsröhre zu bringen, in der sie etwa ein Drittel der Länge einnahm und die übrigen zwei Drittel mit Kupferoxyd völlig auszufüllen. Auf diese Weise vorgerichtet geht die Zersetzung beim Erhitzen der Mischung von Bleioxyd mit der Chlorverbindung vor sich, es bildet sich Chlorblei, welches in der Glühhitze nicht flüchtig ist; dasjenige Ammoniak, dessen Wasserstoff hierbei nicht oxydirt wurde, streicht als Gas über das im vorderen Theil befindliche Kupferoxyd, was man gleich im Anfange ins Glühen gebracht hat, so daß keine Spur unverbrannt entweicht. Das gebildete Wasser wurde in einer mit Chlorcalcium angefüllten Röhre aufgefangen und gewogen. Vor der Verbrennung wurde die Substanz in einem Zinkbade bei 150° — 170° im luftleeren Räume getrocknet, sie behält in einer niederen Temperatur und unter dem gewöhnlichen Luftdruck eine kleine Quantität Wasser mit großer Hartnäckigkeit zurück, was leicht zu einem Fehler führen könnte.

0,0655 Substanz lieferten — 0,172 Wasser.

0,8235 — — — — — 0,154 —

Nach der einen Bestimmung enthält das grüne Platinchlorürammoniak 1,982 p. C. Wasserstoff, nach der anderen 2,07 p. C.

Nach der Formel des Hrn. Magnus berechnet, besteht hiernach diese Verbindung aus:

		berechnet	gefaulen	
1 At. Platin . .	1233,26	— 65,24	— 65,33	— 65,39
2 — Chlor . .	442,65	— 23,41	— 23,06	— 23,03
2 — Stickstoff .	177,05	— 9,36	—	—
6 — Wasserstoff	37,43	— 1,98	— 1,98	— 2,07
	1890,39	100.		

Die zu diesen Analysen angewandte Substanz war nach der Methode des Hrn. Liebig dargestellt worden; über die vollkommene Identität derselben mit der von Magnus direct aus Platinchlorür und Ammoniak erhaltenen und von ihm analysirten, kann man demnach keinen Zweifel hegen.

Was die Constitution dieses Körpers betrifft, so ist dies eine Frage, die erst später einer Discussion fähig ist, nachdem ich eine besondere Zersetzung beschrieben habe, die sie durch Salpetersäure erfährt; vorläufig glaube ich darauf aufmerksam machen zu müssen, daß ihr Verhalten sehr ungewöhnlich erscheint, wenn man sie als eine einfache Verbindung von Ammoniak mit Platinchlorür betrachten wollte. Mit kaustischen Alkalien gekocht, erleidet sie nemlich nicht das kleinste Zeichen einer Zersetzung, keine Ammoniakentwicklung also und keine Farbenveränderung, welche eine Zerlegung des Chlorürs anzeigen würde, eben so wenig entziehen ihr Salzsäure oder verdünnte Schwefelsäure beim Sieden Ammoniak, sie ist in diesen beiden Säuren völlig unlöslich; diese Eigenschaften sind schon vor mir von Magnus beobachtet worden.

Verhalten des Platinchlorürammoniaks gegen Salpetersäure.

Die Salpetersäure, mit der grünen Verbindung erwärmt, greift sie leicht und schnell an, indem sie sie anfänglich braunt, beim fortgesetzten Erhitzen aber in ein weißes grobkrySTALLINISCHES Pulver verwandelt, was sich in zugesetztem

Wasser sehr leicht löst, und ein graues Pulver von reinem metallischem Platin zurückläßt.

Das erwähnte weiße krystallinische Salz und metallisches Platin sind die einzigen ursprünglichen Produkte, die sich hierbei bilden. es geschieht aber oft, namentlich wenn zu abhaltend gekocht wird, daß die wässrige Auflösung des ersteren gelb gefärbt ist, und nach dem Fökation Platinsalmiak fallen läßt. Die Scheidung des weißen Salzes, was den Ausgangspunkt der weiter zu beschreibenden Versuche bildet, von dem Platinsalmiak, ist sehr einfach, da letzterer im Wasser schwer, das andere hingegen leicht löslich ist. Durch mehrmalige Krystallisation erhält man es völlig rein in farblosen oder sehr schwach gelblich gefärbten, glänzenden, plattgedrückten Säulen.

Dieses neue Platinsalz zeichnet sich vor allen bekannten Verbindungen durch die Eigenthümlichkeit seines Verhaltens aus, es kann nur mit dem Verhalten der organischen Materien verglichen werden. Es enthält Salpetersäure, die sich leicht nachweisen läßt, wenn man es in trockenem Zustande mit etwas concentrirter Schwefelsäure und metallischem Kupfer erwärmt, wo sich reichliche Entwicklung von Stickoxydgas einstellt.

Bringt man eine Auflösung dieses Salzes mit Kalkhydrat zusammen, so bemerkt man kaum eine Ammoniakentwicklung; mit concentrirter Kalilauge kalt gemischt ist sie stärker, damit gekocht, entwickelt sich reichlich Ammoniak.

Das Salz enthält Chlor, was leicht erkennbar ist, wenn man das Salz mit kohlensaurem Natron gemengt, glüht, wo im Rückstand Chlornatrium, neben metallischem Platin bleibt; wird die Auflösung des Salzes mit salpetersaurem Silberoxyd gemischt, so bleibt die Flüssigkeit anfangs klar, nach einiger Zeit trübt sie sich weißlich; wird die Flüssigkeit vom Niederschlag abfiltrirt und erwärmt, so entsteht eine neue

Färbung, aber in allen diesen Fällen besitzt der Niederschlag weder die Form noch die Beschaffenheit des Chlorsilbers.

Das in diesem Salze enthaltene Chlor wird, wie man sieht, auf die gewöhnliche Weise nicht darin angezeigt.

Leitet man durch die Auflösung Schwefelwasserstoffgas, so entsteht nach langer Zeit eine schwache gelbe Trübung von Schwefel, bräunlich gefärbt von Spuren beigemischtem Platin, allein es ist unmöglich auf diesem Wege mehr wie $\frac{1}{4}$ p. C. Platin abzuscheiden.

Dieses Salz hat, wie man sieht, die größte Aehnlichkeit mit den eigenthümlichen Platinsalzen, welche Herr Zeise entdeckt hat, in diesen ist bekanntlich eine Verbindung von Chlor, Platin, Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten, welche die Eigenschaft besitzt mit andern Chlormetallen krystallisirbare Salze zu bilden; sie verhält sich gegen diese, wie eine wahre Säure, und der Hauptunterschied zwischen der Zeise'schen Verbindung und derjenigen, die ich zu beschreiben habe, besteht darin, daß die letztere, die Natur einer Salzbasis besitzt.

Das salpetersaure Platinsalz läßt sich, wie man sehen wird, als eine Verbindung von Salpetersäure mit einem Körper betrachten, der aus Platin, Chlor, Stickstoff und Wasserstoff besteht, in einem Zustande des Gebundenseyns, worin diese Elemente ihre gewöhnlichen Reactionen gänzlich eingeüßt haben. Die Salpetersäure läßt sich nemlich in diesem Salze durch ihre Aequivalente von Schwefelsäure, Oxalsäure, und Chlorwasserstoffsäure und alle übrigen Säuren vertreten, indem neue eigenthümliche Verbindungen gebildet werden.

Analyse des salpetersauren Platinsalzes.

0,540 Gr. des wohlgetrockneten salpetersauren Salzes liefern nach dem Glühen 0,227 Platin.

0,866 — — — — — 0,367 —

Die erste Bestimmung giebt 42,04, die zweite 42,35 p. C. Platin.

0,766 Gr. wurden mit kohlensaurem Natron geschmolzen, der Rückstand mit Wasser ausgelaugt, mit Salpetersäure vorsichtig neutralisirt und mit salpetersaurem Silberoxyd niedergeschlagen; es wurden daraus 0,481 Chlorsilber erhalten, entsprechend 15,49 p. C. Chlor.

0,697 Gr. lieferten ferner mit einem Gemenge von Blei- und Kupferoxyd, nach der früher beschriebenen Weise verbrannt, 0,1755 Wasser, entsprechend 2,77 p. C. Wasserstoff. In diesem Salze befindet sich demnach 1 Aeq. Platin und 1 Aeq. Chlor in dem nemlichen Verhältniße also wie in dem Platinchlorür, auf ein Aequivalent von einem dieser Körper sind ferner 12 Atome Wasserstoff darin enthalten.

Da sich nun herausgestellt hat, daß es Stickstoff in zweierlei Form enthält, nemlich als Salpetersäure, die durch Schwefelsäure abgeschieden werden kann, und in einer andern Form, wo Stickstoff durch Aetzkalkien als Ammoniak entwickelt wird; wenn man ferner voraussetzt, daß auf 1 Aeq. Platin 1 Aeq. Salpetersäure darin enthalten ist, so läßt sich auf diese Zahlen keine andere Formel, als die folgende, berechnen;

		Berechnet	gefunden
1 At. Platin . . .	1233,260	— 42,79	— 42,35 — 42,04
2 — Chlor . . .	442,650	— 15,30	— 15,49
6 — Stickstoff . .	531,120	— 18,43	— —
12 — Wasserstoff .	74,577	— 2,59	— 2,77
6 — Sauerstoff . .	600,000	— 20,83	— —
<hr/>			
1 At. salpeters. Salz	2581,907	— 100,00.	

Diese Formel schließt in Beziehung auf den Stickstoff und Sauerstoff zwei, der Menge nach, hypothetische Elemente ein. Allein eine directe Bestimmung der Stickstoffmenge bot bei diesem Salze so große Schwierigkeiten dar,

dafs der indirecten mehr Zutrauen zu schenken ist; in der letzteren meine ich das Verhalten analoger Verbindungen mit andern Säuren, bei denen alle Verhältnisse der Base sich gleich blieben, während die Säuren sich änderten.

Salzsaures Platinsalz.

Wenn man eine Auflösung des so eben beschriebenen salpetersauren Salzes mit Salzsäure oder einem Chlormetall vermischt, so schlägt sich sogleich ein weisses, in kaltem Wasser sehr schwerlösliches Pulver nieder. Erhitzt man das trockne salpetersaure Salz mit überschüssiger concentrirter Salzsäure, so entwickelt sich Chlor und salpetrige Säure, unter Bildung des nemlichen weissen Salzes. Wird das letztere, nemlich der mit Salzsäure erhaltene Niederschlag in überschüssiger Salpetersäure gelöst, so erhält man unter Entwicklung der nemlichen Produkte eine Krystallisation des ursprünglichen salpetersauren Salzes mit allen seinen Eigenschaften wieder.

Der krystallinische weisse Niederschlag, den wir *salzsaures Platinsalz* nennen wollen, löst sich in vielem kochendem Wasser vollständig auf und krystallisirt daraus, bei langsamem Erkalten, in gelblichen, durchsichtigen, regelmässigen Octaedern.

Mit Kali geschmolzen hinterläfst dieses Salz, indem sich Ammoniak entwickelt, metallisches Platin und Chlorkalium, mit Schwefelsäure und Kupfer gelinde erwärmt, entwickelt es keine Spur salpetriger Säure oder Stickoxydgas.

Eine Auflösung dieses Salzes gibt mit salpetersaurem Silberoxyd sogleich einen Niederschlag von Chlorsilber, allein erst nach langem und anhaltendem Kochen mit einem Ueberschufs des Silbersalzes gelingt es, alles Chlor vollständig zu fällen. Beim Schmelzen desselben mit kohlensaurem Natron geschieht es häufig, wenn die Temperatur bei der Zersetzung nicht hoch genug gesteigert wurde, dafs der Rückstand, in Wasser

250 *Gros, über eine neue Klasse von Platinsalzen.*

aufgelöst und mit Salpetersäure neutralisirt, mit salpetersaurem Silberoxyd einen braunen platinhaltigen Niederschlag giebt.

Von 0,716 Grm. des Salzes wurden erhalten 0,98 Chlor-silber, entsprechend 33,752 p. c. Chlor.

Zur Bestimmung des Stickstoffs wurde die Substanz auf gewöhnliche Weise mit Kupferoxyd verbrannt, das Gas durch eine Röhre mit Chlorcalcium geleitet um es trocken zu erhalten und auf die bekannte Weise das Volum bestimmt.

0,462 Grm. lieferten nach der Correction auf 0° und auf 28" B. 50 CC. Stickgas = 13,74 p. c.

Es lieferten ferner 0,962 Salz mit Blei- und Kupfer-Oxyd verbrannt 0,248 Wasser entsprechend 2,995 p. c. Wasserstoff.

0,9175 Gr. gaben 0,434 Platin = 47,44 p. c.

0,5275 — — 0,2496 — = 47,336 p. c.

Die Zusammensetzung dieses Salzes entspricht hiernach folgender Formel:

		berechnet	gefunden
1 At. Platin . .	1233,26	48,41	47,44 — 47,336
4 — Chlor . .	885,30	34,75	33,752
4 — Stickstoff .	354,08	13,00	13,74
12 — Wasserstoff	71,87	2,94	2,995
<hr/>			
1 At. salz. Salz =	2544,51	100,00	97,927

Schwefelsaures Platinsalz.

Wenn man das beschriebene salpetersaure oder salzsaure Platinsalz mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, so löst es sich unter Entwicklung von Salpetersäure oder Salzsäure auf, man erhält nach dem Erkalten feine durchsichtige Nadeln, welche an der Luft erhitzt unter Wasserverlust undurchsichtig werden.

Das nemliche Salz wird augenblicklich gebildet, wenn zu einer Auflösung des salpetersauren Platinsalzes schwefelsaures Natron oder ein anderes lösliches schwefelsaures Salz zuge-

setzt wird; wenn diese Auflösungen concentrirt und warm sind, so gerinnt nach dem Erkalten die Mischung zu einem, aus feinen Nadeln bestehenden, krystallinischen Brei.

Dieses neue Salz, was wir mit *schwefelsaurem Platinsalz* bezeichnen wollen, ist schwerlöslich in kaltem, ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, und daraus unverändert krystallisirbar.

Wird eine heisse Auflösung davon mit einem Ueberschuß von Salpetersäure vermischt, so krystallisirt daraus salpetersaures Platinsalz und Schwefelsäure bleibt in der Auflösung, die man durch salpetersauren Baryt nachweisen kann. Auf dieselbe Weise verhält es sich gegen Salzsäure, bei welcher letzteren ein Niederschlag des salzsauren Platinsalzes entsteht.

Es ist merkwürdig, daß in der Auflösung dieses schwefelsauren Salzes die Schwefelsäure durch Barytsalze nicht angezeigt wird, nur in dem Fall findet eine Abscheidung von schwefelsaurem Baryt statt, wenn die mit Schwefelsäure verbundene Platinbase durch eine andere Säure in Beschlag genommen wird.

Das schwefelsaure Salz enthält neben der Schwefelsäure Chlor, beide finden sich im Rückstand, wenn man es mit kohlen-saurem Kali der stärksten Hitze aussetzt, die man durch eine Argand'sche Weingeistlampe hervorbringen kann. Nimmt man hierbei anstatt des kohlen-sauren Kali's, kohlen-saures Natron, so gibt der mit Salpetersäure neutralisirte Rückstand, mit salpetersaurem Silberoxyd stets einen gelben körnigen Niederschlag, der neben Chlorsilber, noch Platin enthält.

0,912 Grm. schwefelsaures Platinsalz lieferten 0,4105 = 45,01 p. c. Platin.

1,0065 Grm. schwefelsaures Platinsalz lieferten 0,454 = 45,11 p. c. Platin.

1,1720 Grm. schwefelsaures Platinsalz lieferten 0,695 Chlorsilber = 16,82 Chlor.

1,000 Grm. schwefelsaures Platinsalz lieferten 0,1765 Chlor Silber = 16,46 Chlor.

1,000 Grm. schwefels. Platinsalz lieferten 0,547 schwefelsauren Baryt = 18,76 p. c. Schwefelsäure.

1,396 Grm. schwefels. Platinsalz lieferten 0,185 Grm. Stickstoff = 12,89 p. c. Stickstoff.

0,8325 Grm. schwefelsaures Platinsalz lieferten 0,223 Wasser = 2,91 p. c. Wasserstoff.

0,7055 Grm. schwefelsaures Platinsalz lieferten 0,176 Wasser = 2,77 p. c. Wasserstoff.

Die Zusammensetzung dieses Salzes ist hiernach:

		berechnet		gefunden	
				I.	II.
1 At. Platin . . .	1233,26	—	45,575	—	45,11 — 45,01
2 — Chlor . . .	442,65	—	16,355	—	16,48 — 16,32
4 — Stickstoff . .	354,08	—	13,080	—	12,89 — 12,89
1 — Schwefelsäure	501,16	—	18,540	—	18,76 — 18,76
12 — Wasserstoff .	74,87	—	2,760	—	2,77 — 2,01
1 — Sauerstoff . .	100,00	—	2,720	—	3,99 — 4,11
<hr/>		<hr/>		<hr/>	
1 At. schwefels. Salz =	2706,02		100,000		100,00 100,00

Oxalsaures Platinsalz.

Wenn man eine warme Auflösung des salpetersauren oder schwefelsauren Platinsalzes mit Oxalsäure versetzt oder mit einem löslichen oxalsauren Alkali vermischt, so erhält man einen weissen körnigen, in Wasser unlöslichen Niederschlag, welcher keine Schwefelsäure, sondern an ihrer Stelle Oxalsäure, in allem übrigen aber dieselben Bestandtheile enthält, wie die beschriebenen Platinsalze, das heisst, Chlor, Platin, Stickstoff, und Wasserstoff. Dafs die Zusammensetzung dieses Salzes vollkommen analog ist den beschriebenen, dafs nemlich alle Verhältnisse der andern Elemente bis auf die Bestandtheile der Säure sich nicht geändert haben, geht daraus hervor, dafs man

mit einem Ueberschufs von Schwefelsäure, Salpetersäure oder Salzsäure, dieses oxalsaure Salz, in schwefelsaures, salpetersaures oder salzsaures wieder rückwärts verwandlen kann. Die quantitative Bestimmung seiner wichtigsten Elemente ist ein strenger Beleg dafür.

0,653 kleesaures Platinsalz lieferten 0,299 = 45,79 p. c. Platin.

0,792 kleesaures Platinsalz lieferten 0,3605 = 45,52 p. c. Platin.

0,483 kleesaures Platinsalz lieferten 0,008 Kohlensäure = 5,61 Kohlenstoff.

0,483 kleesaures Platinsalz lieferten 0,1302 Wasser = 2,00 Wasserstoff.

Wenn dieses Salz mit Kupferoxyd verbrannt wird, so liefert es Stickstoff und Kohlensäure in dem Volumverhältniß wie 2 : 1, auf 2 Atome Kohlenstoff sind mithin 4 Atome Stickstoff darin enthalten, welcher letztere sich aus der Menge des erhaltenen Kohlenstoffs mit Sicherheit berechnen läßt, es verhalten sich nemlich 76,43 (1 At. Kohlenstoff) zu 177,05 (2 At. Stickstoff) = 5,61 : x = 13,05 Stickstoff.

Die Zusammensetzung dieses Salzes ist hiernach:

		berechnet	gefunden
1 At. Platin	1233,26	— 46,40	— 45,79
2 — Chlor	442,65	— 16,65	— 16,65
4 — Stickstoff	354,08	— 13,32	— 13,05
12 — Wasserstoff . . .	74,87	— 2,82	— 2,99
2 — Kohlenstoff . . .	152,87	— 5,75	— 5,61
4 — Sauerstoff	400,00	— 15,06	— 15,91
<hr/>			
1 At. kleesaures Salz	2657,73	— 100,00	— 100,00.

Allgemeine Betrachtungen über die Zusammensetzung der beschriebenen Platinsalze.

Vergleicht man die Zusammensetzung der analysirten

254 *Gras, über eine neue Klasse von Platinsalzen.*

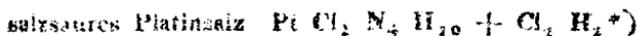
Platinsalze mit einander, so ergeben sich folgende empirische Formeln:

Für das salzsaure Platinsalz	$\text{Pt Cl}_2 \text{ N}_4 \text{ H}_{12} \text{ Cl}_2$
— — salpeters. —	$\text{Pt Cl}_2 \text{ N}_4 \text{ H}_{12} \text{ O} + \text{N}_2 \text{ O}_5$
— — schwefels. —	$\text{Pt Cl}_2 \text{ N}_4 \text{ H}_{12} \text{ O} + \text{SO}_3$
— — oxalsaure —	$\text{Pt Cl}_2 \text{ N}_4 \text{ H}_{12} \text{ O} + \text{C}_2 \text{ O}_3$

Die drei letzteren Salze unterscheiden sich lediglich in so fern von einander, als die darin enthaltenen Säuren verschieden sind, über ihre Constitution scheint die Existenz des erstangeführten, nemlich des salzsauren Salzes, keinen Zweifel zu lassen, dieses Salz enthält keinen Sauerstoff, es enthält aber die nemliche Quantität Wasserstoff wie die übrigen Salze, allein die Menge des Chlors ist doppelt so groß. Diese Platinsalze besitzen eine unäußbare Aehnlichkeit mit den Ammoniaksalzen, in deren Formeln wir die nemlichen Ausdrücke wiederfinden. Vergleichen wir den Salmiak, das salpetersaure, schwefelsaure und oxalsaure Ammoniak mit einander, so haben wir

Salmiak	$\text{N}_2 \text{ H}_6 \text{ Cl}_2$
salpeters. Ammoniak	$\text{N}_2 \text{ H}_8 \text{ O} + \text{N}_2 \text{ O}_5$
schwefels. Ammoniak	$\text{N}_2 \text{ H}_8 \text{ O} + \text{SO}_3$
oxalsaures Ammoniak	$\text{N}_2 \text{ H}_8 \text{ O} + \text{C}_2 \text{ O}_3$

Nimmt man an, daß in den Ammoniaksalzen nicht Ammoniumoxyd, sondern Ammoniak und Wasser zugegen sind, so läßt sich der nemliche Schluß rückwärts und mit demselben Rechte auf die Platinsalze anwenden, in dieser Form würde die Zusammensetzung in der folgenden Weise ausgedrückt werden müssen



*) In meiner Abhandlung über die Constitution der organischen Säuren (Ann. Bd. 26 S. 187), habe ich eine Hypothese über die Constitution des Melanins, Anarchins und Amabelids aufgestellt, welche diese Klasse von

salpeters	Platinsalz	$\text{Pt Cl}_2 \text{N}_4 \text{H}_{10} + \text{N}_2 \text{O}_5 + \text{aq.}$
schwefels.	—	$\text{Pt Cl}_2 \text{N}_4 \text{H}_{10} + \text{SO}_3 + \text{aq.}$
oxalsaures	—	$\text{Pt Cl}_2 \text{N}_4 \text{H}_{10} + \text{C}_2 \text{O}_3 + \text{aq.}$

Die dem Ammoniak entsprechende Platinbase würde demnach durch die Formel $\text{Pt Cl}_2 \text{N}_4 \text{H}_4$, und die dem Ammoniumoxyd correspondirende durch $\text{Pt Cl}_2 \text{N}_4 \text{H}_{12} \text{O}$ ausgedrückt werden müssen.

Man kann diese Salze ferner als Doppelsalze betrachten von Ammoniaksalzen mit einer eigenthümlichen Platinverbindung, die nach der Formel $\text{Pt Cl}_2 \text{N}_2 \text{H}_4$ zusammengesetzt und als Platinchlorer-Amid betrachtet werden kann.

salzsaures	Platinsalz	$\text{Pt Cl}_2 \text{N}_2 \text{H}_4 + \text{Cl}_2 \text{N}_2 \text{H}_8$
salpeters.	—	$\text{Pt Cl}_2 \text{N}_2 \text{H}_4 + \text{N}_2 \text{O}_5, \text{N}_2 \text{H}_8 \text{O}$
schwefels.	—	$\text{Pt Cl}_2 \text{N}_2 \text{H}_4 + \text{SO}_3, \text{N}_2 \text{H}_8 \text{O}$
oxalsaures	—	$\text{Pt Cl}_2 \text{N}_2 \text{H}_4 + \text{C}_2 \text{O}_3, \text{N}_2 \text{H}_8 \text{O}$

Das chemische Verhalten dieser Salze scheint aber gänzlich im Widerspruche zu stehen mit dieser Annahme.

Verbindungen in eine Reihe mit den Ammoniaksalzen bringt, wenn die Existenz einer Verbindung darin angenommen wird, die aus gleichen Atomen Stickstoff und Wasserstoff besteht; um die Aehnlichkeit zwischen beiden Verbindungsreihen zu versinnlichen, habe ich mich des Symbols M für diesen hypothetischen Körper bedient. Wenn nun die Schlüsse, die ich damals entwickelte, auf die beschriebenen Platinsalze ausgedehnt werden, so ergibt sich für diese ein ähnliches Gesetz. Die Basis dieser Salze läßt sich betrachten als eine Verbindung von $\text{Pt Cl}_2 \text{M}_4 + 6 \text{H}$

Setzen wir $\text{Pt Cl}_2 \text{M}_4 = 2 \text{R}$, so haben wir $2 \text{R} + 6 \text{H}$, die Platinbasis; $2 \text{R} + \text{H}_4 \text{Cl}_2$ die Chlorverbindung entsprechend dem Salmiak; $2 \text{R} + \text{H}_4 \text{O}$ die Basis in den Verbindungen mit Sauerstoffsäuren. Man wird, wie sich von selbst versteht, auf diese Folgerungen nicht mehr Werth legen, als sie im Augenblick verdienen, wo so viele Elemente zu festen Schlüssen in der organischen Chemie noch fehlen. Die Vergleichung dieser Verbindungen mit den von Hrn. Zeise entdeckten führt zu nicht minder interessanten Betrachtungen.

J. L.

Wenn man das salpetersaure Platinsalz mit einem löslichen phosphorsauren Alkali zusammenbringt, so erhält man nach einiger Zeit kleine, glänzende, durchsichtige Krystalle, welche weit schwerer löslich sind, wie das salpetersaure Salz, und die Phosphorsäure enthalten; auf eine ähnliche Weise verhalten sich Weinsäure, Citronensäure, Zuckersäure, Aepfelsäure, sie bilden mit der Platinbase wohlkrystallisirte Salze.

Durch ein kohlensaures Alkali erhält man aus einer Auflösung des salpetersauren Salzes einen weissen, im Wasser unlöslichen, flockigen Niederschlag, der wohlausgewaschen und getrocknet, sich mit Aufbrausen in Säuren löst.

Mit ameisensaurem Natron erhält man aus dem salpetersauren Platinsalz feine, glänzende, gelbe, durchsichtige Prismen, welche beim Erwärmen schwarz werden.

Kocht man eine Auflösung des salpetersauren Platinsalzes anhaltend mit einem Ueberschuss von Aetzkali, so löst sich das Salz anfänglich auf, aber sobald die Entwicklung von Ammoniak aufhört, schlägt sich ein weisses Pulver nieder, welches im Wasser und Ammoniak unlöslich ist.

Nach dem Trocknen bei 120° ist dieses Pulver weisgrau, auf 250° erhitzt, explodirt es mit heftiger Gasentwicklung, es enthält kein Chlor und kein Kali, sondern Platin, Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, es ist löslich in Essigsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure etc., und scheint ebenfalls eine neue Reihe krystallisirbarer Verbindungen zu bilden.

Ich werde die angefangenen Versuche in gröfserer Ausdehnung fortsetzen und das Resultat zu seiner Zeit mittheilen.