

Rauchende Salpetersäure verwandelt ihn in seine Nitroverbindung  $C_6H_3NO_2 < \begin{matrix} CH_3O \\ CN \end{matrix}$ . Wenn man ihn in einer zugeschmolzenen Röhre mit einer mässig concentrirten Lösung von kaustischem Kali einige Zeit auf  $120^0 - 130^0$  erhitzt, so bildet er Anissäure zurück (Schmelzpunkt  $175^0$ ).



Dieser Körper entsteht, wie ich schon gesagt habe, bei Einwirkung von Salpetersäure auf Anisnitril.

Sehr concentrirte Salpetersäure löst schon bei gewöhnlicher Temperatur und ohne Gasabgabe das Anisnitril, indem sie sich lebhaft roth färbt und stark erhitzt; man muss kühlen und darf das Nitril jedes Mal nur in kleinen Portionen in die Säure eintragen. Beim Hinzufügen einer grossen Menge Wassers zu der Flüssigkeit fällt die Nitroverbindung in Form einer weissen, flockichten, voluminösen Masse aus.

Das Nitroanisnitril krystallisirt aus seiner alkoholischen Lösung bei der Abkühlung in kleinen weissen Nadeln von perlmutterähnlichem Ansehen. Der Körper ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol (namentlich in heissem), in Aether u. s. w.; er schmilzt bei  $149^0 - 150^0$  zu einer farblosen Flüssigkeit, die sich beim Erkalten in eine krystallinische Masse verwandelt, welche nach einiger Zeit zerfällt und sich in glänzenden dünnen Platten auseinanderblättert; ein wenig über seinen Schmelzpunkt erhitzt, sublimirt der Körper in durchsichtigen, dünnen Lamellen.

Die in dieser Mittheilung beschriebenen Körper wurden alle analysirt. Die Einzelheiten der Analysen finden sich in einer in dem Bulletin der Königl. Belgischen Akademie der Wissenschaften veröffentlichten Mittheilung.

Ich werde in einer späteren Veröffentlichung Beobachtungen über die Einwirkung von fünffach Chlorphosphor auf die Anisole und die ätherartigen Methyl-, Aethyl- u. s. w. Verbindungen des Phenols veröffentlichen.

### 223. Jul. Thomsen: Ueber eine neue den Platinbasen angehörige Gruppe von Doppelchloriden.

Wenn man Platinchlorürammonium ( $PtCl + NH^3 \cdot HCl$ \*) mit Ammoniak behandelt, bildet sich bekanntlich die Chlorverbindung der zweiten Reiset'schen Platinbasis ( $PtCl, NH^3$ ).

\*) Ich benutze in dieser Mittheilung die Aequivalentbezeichnung.

Wird eine Lösung dieser Verbindung einige Zeit mit einem Ueberschuss von Ammoniak erwärmt, bildet sich die Chlorverbindung der ersten Reiset'schen Basis ( $\text{PtCl} \cdot \text{N}^2\text{H}^6 + \text{HO}$ ).

Wenn eine Lösung dieser Verbindung mit Salpeter-Salzsäure, Chromsäure, Eisenchlorid oder Kupferchlorid erwärmt wird, bildet sich bekanntlich das Chlorür der Gros'schen Basis ( $\text{PtCl}^2, \text{N}^2\text{H}^6$ ).

Wenn ferner Platinchlorür zu einer Lösung des Chlorürs der ersten Reiset'schen Basis hinzugesetzt wird, entsteht nach Peyronne das grüne Magnus'sche Salz ( $\text{PtCl}, \text{N}^2\text{H}^6, \text{PtCl}$ ).

Wenn endlich mit Chlorwasserstoffsäure stark versetzte Lösungen verschiedener Chlormetalle, wie Zink-, Nickel-, Kupfer- und Cadmiumchlorid, zu der genannten Lösung der ersten Reiset'schen Basis hinzugefügt werden, bilden sich die von Buckton beschriebenen Doppelchlorüre der Platinbasen ( $\text{RCl}, \text{PtCl}, \text{N}^2\text{H}^6$ ).

Zufolge meiner Untersuchungen lässt sich eine zweite Reihe von Doppelchloriden von derselben quantitativen Zusammensetzung wie die von Buckton beschriebenen, aber mit ganz abweichenden Eigenschaften darstellen, indem man zu einer Lösung des Platinchlorürammoniums ( $\text{PtCl}, \text{NH}^3, \text{HCl}$ ) eine ammoniakalische Lösung eines Metallsalzes, wie des Kupfers, Zinks, Cadmiums, Nickels oder Silbers hinzusetzt.

Das zuerst entdeckte Glied dieser Reihe von Doppelchloriden ist von Millon und Commaïlle dargestellt, indem sie eine concentrirte Lösung von Platinchlorid mit einer ammoniakalischen concentrirten Lösung von Kupferchlorür behandelten. Es bildete sich ein violetter krystallinischer Niederschlag von der Zusammensetzung  $\text{CuCl}, \text{PtCl}, \text{N}^2\text{H}^6$ .

Die Haupteigenschaften dieser Doppelchloride sind die folgenden: Sie sind krystallinisch, bilden oft zolllange Prismen von verschiedener Farbe, je nach dem Metall. Das Kupfersalz ist violett; das Nickelsalz ist goldgelb, nach dem Trocknen gräulichgelb; das Cadmiumsalz ist orange; das Zinksalz hellorange und das Silbersalz hellrosa. Mit Ausnahme des Silbersalzes vertragen diese Salze die Temperatur von  $120^{\circ}$ , ohne zersetzt zu werden. Bei dieser Temperatur giebt aber das Silbersalz eine bedeutende Menge Ammoniak. Bei höherer Temperatur werden sie alle zersetzt; es bildet sich Chlorammonium, Chlorwasserstoff und Stickstoff, und es bleibt ein Rückstand von Platin und Chlormetall. Sie sind unlöslich oder schwer löslich in Wasser und in Ammoniak, lösen sich aber ziemlich leicht in verdünnter Chlorwasserstoffsäure, und aus dieser Lösung schlägt Ammoniak das Salz wieder nieder.

Eben durch die Löslichkeit in Chlorwasserstoffsäure und die Unlöslichkeit in Wasser unterscheiden sie sich von den Salzen Buckton's, welche löslich in Wasser, aber fast unlöslich in Chlorwasserstoffsäure sind. Sie unterscheiden sich ferner ganz bestimmt durch ihre Farben und dadurch, dass die Salze Buck-

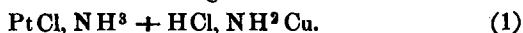
ton's mit Chlorwasserstoffsäure und Kupferchlorid einen fast weissen Niederschlag (die Chlorverbindung der Gros'schen Basis)\*) geben, während die von mir dargestellten Doppelsalze diese Reaction nicht zeigen.

Ich werde jetzt versuchen zu zeigen, welcher Zusammenhang zwischen dem grünen Magnus'schen Salze, den von Buckton und den von mir dargestellten Doppellchloriden existirt. Folgende Positionen geben darüber Aufschluss.

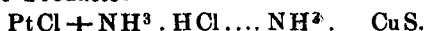
Wenn man das von M. und C. dargestellte, zu meiner Reihe gehörige Kupfer-Platinsalz, in Salzsäure löst und mit Ammoniak vorsichtig versetzt, scheidet sich die ganze Kupfermenge als Oxychlorid aus der Lösung, und die Flüssigkeit giebt nach Hinzusetzen von einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure und Eindampfen Krystalle von Platinchlorürammonium ( $\text{PtCl} + \text{NH}^3 \cdot \text{HCl}$ ).

Behandelt man ferner dasselbe Salz auf nassem Wege mit Schwefelwasserstoff, indem man das Hinzuleiten von Schwefelwasserstoff unterbricht, bevor die Zersetzung vollständig wird, so zeigt sich die Flüssigkeit alkalisch und riecht nach Ammoniak. Die filtrirte rothgefärbte Flüssigkeit giebt nach Neutralisation mit Salzsäure und Concentration ebenfalls Krystalle von Platinchlorür-Chlorammonium.

Erinnert man sich ferner, dass diese Doppelverbindungen derart dargestellt werden, dass man zu einer ammoniakalischen Lösung von Platinchlorür eine ebenfalls ammoniakalische Lösung des entsprechenden Chlormetalls hinzusetzt, so ergibt sich leicht, dass die Bestandtheile folgendermassen aneinandergereiht sein müssen:



Die Zersetzung dieser Verbindung durch Schwefelwasserstoff giebt alsdann folgende Producte:

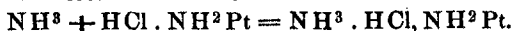


Die rationelle Formel der Salze des Hrn. Buckton und das grüne Magnus'sche Salz lässt sich folgendermassen ableiten.

Ammonium-Platinchlorür giebt mit Ammoniak das Chlorür der zweiten Reiset'schen Basis und Chlorammonium:



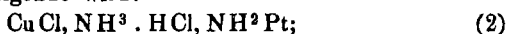
Eine fernere Reaction des Ammoniaks auf diese Verbindung giebt das Chlorür der ersten Reiset'schen Basis:



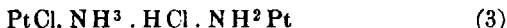
Dieses Salz giebt mit stark chlorwasserstoffhaltiger Lösung von Kupferchlorid das von Buckton dargestellte schöne Kupferplatinsalz,

\*) Ich habe die Beobachtung gemacht, dass die in Wasser und Salzsäure fast ganz unlösliche Chlorverbindung der Gros'schen Basis ( $\text{PtCl}^2, \text{N}^2 \text{H}^6$ ) durch Schwefelwasserstoff auf nassem Wege unter Ausscheidung von Schwefel in die leicht lösliche Chlorverbindung der ersten Reiset'schen Basis verwandelt wird.

dessen Formel die folgende wird:



dagegen giebt es mit einer chlorwasserstoffsäuren Lösung von Platinchlorür das grüne Magnus'sche Salz, dessen Formel demnach folgende wird:



Vergleicht man die drei Formeln 1, 2 und 3, so sieht man leicht, dass das Magnus'sche Salz eine intermediäre Stufe zwischen den von Buckton und den von mir dargestellten Salzen bildet; es ist nämlich:

Buckton:  $\text{R Cl, NH}^3 \cdot \text{HCl, NH}^2 \text{Pt}$ , löslich in HO, unlöslich in HCl,  
 Magnus:  $\text{PtCl, NH}^3 \cdot \text{HCl, NH}^2 \text{Pt}$ , unlöslich in HO, unlöslich in HCl,  
 Thomsen:  $\text{PtCl, NH}^3 \cdot \text{HCl, NH}^2 \text{R}$ , unlöslich in HO, löslich in HCl,  
 wenn R die verschiedenen Metalle bezeichnet, welche in die Verbindungen hineintreten. Wie man sieht, steht das Magnus'sche Salz auch bezüglich der Eigenschaften zwischen den beiden Gruppen von Salzen.

Es folgt demnach aus dieser Untersuchung, dass die von Buckton und die von mir dargestellten ammoniakalischen Platindoppelchloride mit dem grünen Magnus'schen Salze eine grosse Reihe von Verbindungen bilden, deren allgemeine Formel

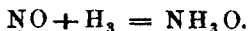


ist, indem R oder Q oder beide zugleich Platin bezeichnen. Von diesen Verbindungen bilden sich die von Buckton dargestellten, durch Fällung von Platinchlorür-Biammoniak (Chlorverbindung der ersten Reiset'schen Basis) mittelst einer salzsäuren Lösung eines Chlormetalls, während die von mir beschriebenen durch Fällung von Platinchlorür-Chlorammonium mittelst einer ammoniakalischen Lösung eines Chlormetalls dargestellt werden.

Universitäts-Laboratorium zu Kopenhagen, November 1869.

#### 224. E. Ludwig und Th. Hein: Synthese des Hydroxylamins. \*)

Durch die Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Salpetersäure-Aethyläther erhielt W. Lossen \*\*) neben andern Producten die chlorwasserstoffsäure Verbindung einer Base  $\text{NH}_3\text{O}$ , welche er Hydroxylamin nannte; es ist uns gelungen, diesen Körper durch directe Addition von nascirendem Wasserstoff zu Stickoxyd darzustellen:



\*) Vergl. d. Bericht über d. Naturf.-Versamml. in No. 17 dieser Berichte. W.

\*\*) Zeitschrift f. Chem., neue Folge I., 551 u. Ann. d. Chem. u. Pharm., VL Suppl.-Bd., 220.