

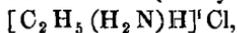
chlorigsaurem Natrium, das mittelst Soda und einer Lösung von Bleichkalk erhalten wird. Man erwärmt und misst den Stickstoff, der sich entwickelt. Der Verfasser bedient sich dieses Verfahrens, um die Gegenwart von Ammoniak in den Flüssigkeiten des Organismus nachzuweisen.

Hr. Berthelot stellt den Betrachtungen über Analogie, auf welche sich z. B. Henry stützt, andere gleichartige Betrachtungen entgegen, die den Beweis liefern sollen, dass zwei isomere Tribromhydrine existiren können. Er bleibt bei der Behauptung der positiven Resultate, die er mit Hrn. de Luca beobachtet hat, und denen gegenüber ihm die negativen, auf die Hr. Henry sich beruft, nicht überzeugend scheinen.

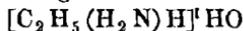
Hr. Fontaine kommt auf die Einwirkung von Kaliumalkoholat auf dreifach gebromtes Aethylen zurück, eine Untersuchung, über die schon einmal berichtet worden ist. Er fügt seinen früheren Beobachtungen folgende Thatsache hinzu: Gebromtes Acetylen, das an der Luft sich entzündet, wenn es rein ist, giebt, wenn es mit einem indifferenten Gase gemischt ist, in Berührung mit Luft Dämpfe von Bromessigsäure. Das Licht begünstigt diese Oxydation. Es tritt entschieden der Geruch von Ozon auf und das Gas bläut stark Jodstärkepapper.

194. R. Gerstl, aus London am 2. Juli 1870.

In der vorletzten Sitzung der Chemischen Gesellschaft hielt Dr. Odling einen Vortrag über die „Platinverbindungen des Ammoniaks;“ da derselbe aber damals nicht zu Ende gebracht wurde, so behielt ich den Bericht darüber bis jetzt zurück. Es ist dem Verfasser gelungen, die einfachste der Platinsalmiakverbindungen, und von derselben das Hydrat der entsprechenden Base darzustellen. Dies, sowie ein eingehenderes Studium dieser Gruppe von Verbindungen, veranlasste Dr. Odling, eine neue Klassifikation dieser Körper vorzuschlagen. Um das leitende Princip der neuen Eintheilung klar zu machen, holte der Verfasser in seinem Vortrage ziemlich weit aus. Wenn Ammoniak sich mit Salzsäure zu Salmiak verbindet, so zeigt diese Verbindung so entschiedene Analogien mit Chlorkalium, dass man nicht umhin kann, sie für $\text{NH}_4 \cdot \text{Cl}$ anzusehen, und nicht für $\text{NH}_3 \cdot \text{HCl}$. Auf diese Analogie gegründet ist Ammoniakgas in Wasser $\text{NH}_4 \cdot \text{HO}$. Aehnlich steht es mit den substituirten Ammoniakten, mit denen uns Hofmann so wohl bekannt gemacht hat. Aethylamin verbindet sich mit Salzsäure zu Aethylaminsalmiak (Aethylammoniumchlorid)



und dessen wässrige Lösung muss als



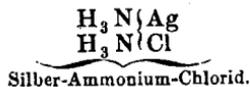
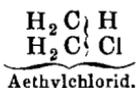
angesehen werden. Ebenso ist es mit den Ammoniakten, in denen 2 Atome Wasserstoff durch ein zweiwerthiges Radical ersetzt sind, wie im Aethylendiamin, und jenen, wo alle 3 Wasserstoffatome so substituiert sind. Die organische Chemie hat somit vollständig die

Idee entwickelt, das Ammoniak als Typus aufzustellen. Allein es scheinen Untersuchungen in der Mineralchemie den ersten Anstoss dazu gegeben zu haben. Sehr frühe schon hat Graham behauptet, dass gewisse Verbindungen von Metallchloriden mit Ammoniak metallisirte Salmiake wären. Doch war es Laurent, der zuerst die typische Bedeutung des Ammoniaks erfasste und dessen Fähigkeit, complicirte Radicale an die Stelle seiner Wasserstoffe aufzunehmen, darlegte. Er benutzte diese Theorie unter anderm zur Erklärung der Constitution der verschiedenen von Magnus, Gros, Reiset u. A. entdeckten Platinamine. Platin bildet mit Chlor das Platinchlorid, $PtCl_4$, und das Platinchlorür, $PtCl_2$. Löst man letzteres in Salzsäure und übersättigt man die Lösung mit Ammoniak, so erhält man, wie Magnus gezeigt hat, einen grünen, krystallinischen Niederschlag. Verschiedene Ansichten wurden über dessen Constitution aufgestellt, doch fand keine derselben genügend allgemeine Anerkennung, so dass die Verbindung ohne systematischen Namen verblieb und nur als Grünes Salz von Magnus bekannt ist. Durch Behandlung dieses Salzes mit Salpetersäure erhielt Gros eine Reihe von blassgelben oder farblosen Platinaminen. Später haben Reiset und Peyrone, unabhängig von einander, zwei andere Reihen von Verbindungen gewonnen durch Einwirkung von Ammoniak auf Magnus' Salz oder auf das Platinchlorür. Im Jahre 1846 hat Raewsky mittelst Salpetersäure aus dem Grünen Salze eine Reihe von Körpern erhalten, die ganz verschieden sind von denen, welche Gros durch dasselbe Reagens aus Magnus' Salz erhalten hat. Die Formeln, welche Raewsky seinen Salzen gab, waren so unvereinbar mit Laurent und Gerhardt's allgemeinen Ansichten über chemische Constitution, dass Gerhardt jene Salze sowohl als auch die anderen zu seiner Zeit bekannt gewesenen Platinamine in genaue Untersuchung zog. Das Resultat derselben war die Entdeckung einer neuen Reihe von Platinammoniakverbindungen, und die Aufstellung eines Schemas, in welchem die verschiedenen Platinamine als mit einander und mit Ammoniak verwandt erklärt werden. Seit dem Erscheinen von Gerhardts Abhandlung wurden aber wichtige Beiträge zur Kenntniss der Platinamine von verschiedenen Chemikern geliefert, insbesondere von Buckton, Hadow und Thomsen*), so dass seine Systematisirung heutzutage nicht mehr haltbar ist. Im Grunde genommen war dieselbe niemals eine richtige. Gerhardt repräsentirte z. B. seine eigene Platinaminbase durch die sehr unwahrscheinliche Formel $Pt'HN$, und deren Verbindung mit Salzsäure durch die noch weit unwahrscheinlichere Formel $Pt'HN.2HCl$, worin ein einwerthiges Ammoniak mit zwei Einheiten von Salzsäure verbunden erscheint. — Nach dieser

*) vgl. auch Gordon, diese Ber. III, 174 ff.

Einleitung schritt Dr. Odling zur Darlegung seiner Ansichten. Dieselben stützen sich auf zwei Fundamental-Propositionen: 1) Alle Platinamine werden in erster Reihe aus dem Platinchlorür erzeugt, und sowie das Platin dieses letzteren Körpers die Eigenschaft besitzt, zwei weitere Atome Chlor aufzunehmen, um die Platinverbindung Cl_2PtCl_2 oder $\text{Pt}^{\text{III}}\text{Cl}_4$ zu bilden, ebenso besitzt das Platin der verschiedenen vom Platinchlorür gewonnenen Ammoniakverbindungen die Fähigkeit, zwei additionelle Chloratome oder deren Aequivalent eines andern negativen Radicals aufzunehmen, und so den Platinchlorür-Verbindungen analoge Platinchlorid-Verbindungen zu liefern. Dies führt zur Theilung der Platinamine in die zwei Klassen der Platino- und der Platini-Amine; die Körper der ersten Klasse unterscheiden sich in der Constitution von denen der zweiten, wie Platino-Chlorid (Platinchlorür) von Platini-Chlorid (Platinchlorid) sich unterscheidet.

2) Das einwerthige Radical Amidogen, H_2N , ist fähig, in das einwerthige Radical Ammon-Amidogen, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{H}_3\text{N}$ oder H_5N_2 überzugehen, gerade wie das monadische Radical Methyl, H_3C , im Stande ist, das einwerthige Radical Methylen-Methyl oder Aethyl, $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{H}_2\text{C}$ oder H_5C_2 zu werden. Salmiak ist wohl analog mit dem Methylchlorid, doch findet der Unterschied statt, dass während das Ammoniak des Salmiaks sowohl als des Ammon-Amidogens leicht abscheidbar ist, das Methylen weder vom Methylchlorid noch vom Methylenmethyl getrennt werden kann. Es ergiebt sich aus dieser Betrachtung die Scheidung der Platinamine in zwei Klassen, in die Amin- und die Ammon-Amin-Platin-Verbindungen; die letzteren unterscheiden von den ersteren durch den Hinzutritt eines zweiwerthigen Ammoniaks, gleich wie die Aethyl- von den Methylverbindungen durch das Mehr des zweiwerthigen Methylens differiren. Folgende Beispiele mögen die Analogie ersichtlich machen:

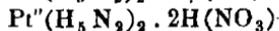
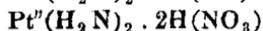
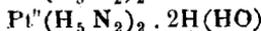
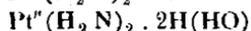
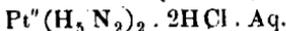
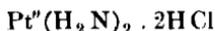


Die Platinbasen sind somit eintheilbar in Platino- und Platini-Verbindungen, und jede dieser Klassen wieder in die zwei Unterabtheilungen der Amin- und der Ammon-Amin-Verbindungen. An diese vier Klassen schliesst sich dann eine fünfte von Di-Platin-Verbindungen an, welche das Nitrat-Chlorid von Raewsky und das später entdeckte Nitrat von Gerhardt und Chlorid von Hadow in sich begreift. Das Schema der ganzen Gruppe ist nunmehr das folgende:

Platino-Amine

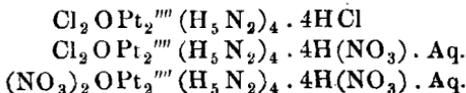
Ammon-Platino-Amine

(Reiset's)



Platini-Amine (von Gerhardt)		Ammon-Platini-Amine (von Gros)	
Cl ₂	Pt ^{'''} (H ₂ N) ₂ · 2HCl	Cl ₂	Pt ^{'''} (H ₅ N ₂) ₂ · 2HCl
Cl ₂	Pt ^{'''} (H ₂ N) ₂ · 2H(HO)?	Cl ₂	Pt ^{'''} (H ₅ N ₂) ₂ · 2H(NO ₃)
(HO) ₂	Pt ^{'''} (H ₂ N) ₂ · 2H(HO)	(HO) ₂	Pt ^{'''} (H ₅ N ₂) ₂ · 2H(NO ₃)
O	Pt ^{'''} (H ₂ N) ₂ · 2H(NO ₃)	(NO ₂) ₂	Pt ^{'''} (H ₅ N ₂) ₂ · 2H(NO ₃)
	+ 3 Aq.?		
(NO ₃) ₂	Pt ^{'''} (H ₂ N) ₂ · 2H(NO ₃)	(NO ₂) ₂	Pt ^{'''} (H ₅ N ₂) ₂ · 2HCl

Ammon-Diplatinamine (von Raewsky etc.)



Ueber die Bereitung der einzelnen Salze giebt Dr. Odling die folgenden Andeutungen:

Platino-Amine. Die Salzsäure-Verbindung wird erhalten durch directe Einwirkung von Platino-Chlorid, PtCl₂, auf Ammoniak, gerade so wie Aethylendiammoniumchlorid gewonnen wird durch Einwirkung von Aethylenchlorid auf Ammoniak. In beiden Reactionen sind die Verbindungen von verschiedenen anderen Produkten begleitet. Der Parallelismus, in Constitution sowohl als in Eigenschaften, der zwei Salze und der denselben entsprechenden Hydrate ist eine vollständige:



Platindiammoniumchlorid (salzsaures Platino-Amin) ist in reinem Zustande von matter, gelblich-weisser Farbe, nahezu unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslicher in heissem. Es scheidet sich aus concentrirten heissen Lösungen bei langsamem Abkühlen in krystallinischen Nadeln aus, welche anfänglich flockenartig erscheinen. Man erhält diese Base aus dem Hydrochloride durch Ueberführung des letztern in das schwefelsaure Salz und Zersetzung dieses mittelst Barytwassers. Sie ist sehr löslich in Wasser und leicht krystallisirbar. Die Lösung ist entschieden alkalisch, befreit Ammoniak aus dessen Salzen, neutralisirt Säuren, absorbt Kohlensäure aus der Luft und zersetzt Metallsalze, — in welchem Falle übrigens die Niederschläge grösstentheils Doppelverbindungen sind. Die Base und andere lösliche Platinoamine besitzen die charakteristische Eigenschaft, mit Salzsäure Niederschläge von Hydrochlorid, welches beinahe immer gelb und krystallinisch ist, zu erzeugen. Alle Platino-Amin-Verbindungen, das Hydrochlorid mit einbegriffen, vermögen Chlor zu absorbiren und so in die entsprechende Platini-Amin-Verbindung überzugehen; ferner sind alle Platino-Amine, einschliesslich der Salzsäureverbindung, löslich in mässig erwärmtem Aetzammoniak und liefern so die entsprechenden Ammon-Platino-Amine.

Ammon-Platino-Amine. Die Salzsäure-Verbindung dieser Reihe ist ungemein leicht löslich in Wasser, bildet ein sehr schönes Salz von länglichen Nadeln, und wird erhalten durch Lösen von Platino-Chlorid oder dem Salz von Magnus, oder dem oben erwähnten salzsauren Platino-Ammin-Chlorid in wässrigem Ammoniak bei gelinder Wärme. Die Base der Verbindung wird, wie im vorigen Falle, aus der entsprechenden schwefelsauren Verbindung erhalten. Diese Base, oder vielmehr deren Hydrat ist kräftig alkalisch, im Stande aus Lösungen verschiedener Metallsalze die entsprechenden metallischen Hydrate niederzuschlagen. Die Ammon-Platino-Amin-Salze besitzen, wie die Platino-Amine, die Eigenschaft, eine Mischung von Salzsäure und übermangansaurem Kali zu entfärben, Chlor und Brom direct zu absorbiren, und auch Stickstoffhyperoxyd*) (Untersalpetersäure) direct aufzunehmen, und so Ammon-Platini-Verbindungen zu erzeugen. Ammon-Platino-Amin unterscheidet sich ferner vom Platino-Amin durch die grössere Löslichkeit seines Hydrochlorides und durch die Reaction dieses Salzes mit Platinochlorid-Lösung das Magnus'sche Salz niederzuschlagen.

Platini-Verbindungen. Das am meisten charakteristische der Platini-Aminsalze ist das Chlorid $\text{Cl}_2 \text{Pt}^{\text{III}} (\text{H}_2 \text{N})_2 \cdot 2 \text{HCl}$. Seine Darstellung gelingt am besten durch Zusatz von übermangansaurem Kali in sehr geringem Ueberschusse zu einer mit etwas Salzsäure angesäuerten heissen Lösung von salzsaurem Platino-Amin. Es ist ein prachtvolles, hellgelbes Salz, wenig löslich in kaltem Wasser, etwas mehr löslich in kochendem, und leicht krystallisirend beim Abkühlen in isolirten Octaëdern oder quadratischen Tafeln. Mit Ueberschuss von Ammoniak behandelt, liefert es das unlösliche Chlorid des Ammon-Platini-Amins. Sein Chlor ist, wie das des Ammon-Platini-Chlorides in zwei verschiedenen Zuständen darin enthalten. Das Hydrat des Platini-Amins wird aus dem hydrirten Nitrat mittelst Ammoniak dargestellt; es ist ein beinahe unlösliches, hellgelbes, krystallinisches Präcipitat. — Das best bekannte Salz aus der Reihe der Ammon-Platini-Amine ist das Chlor-Nitrat $\text{Cl}_2 \text{Pt}^{\text{III}} (\text{N}_2 \text{H}_3)_2 \cdot 2 \text{HNO}_3$, erhalten durch Behandlung des Salzes von Magnus, oder mit grösserem Vortheil des salzsauren Ammon-Platino-Amins mit Salpetersäure. Es ist ziemlich löslich in Wasser und krystallisirt aus demselben in glänzenden, weissen, flachen Prismen. Sein Chlor wird durch salpetersaures Silberoxyd nicht sogleich angezeigt, und in keinem Falle kann die ganze Menge desselben durch dieses Reagens niedergeschlagen werden. — Das am allgemeinsten bekannte Salz der Ammon-Di-platini-Amine ist das Chloroxy-Nitrat $\text{Cl}_2 \text{O Pt}_2^{\text{III}} (\text{H}_5 \text{N}_2)_4 \cdot 4 \text{HNO}_3 \cdot \text{Aq}$.

*) Diese Reaction der Ammon-Platino-Amine mit $\text{N}_2 \text{O}_4$ wurde zuerst von Hadow beobachtet, erhielt aber von ihm eine von Dr. Odling's Ansichten abweichende Auslegung.

Man erhält es durch Kochen des Chloro-Chlorides des Ammon-Platini-Amins mit Salpetersäure oder salpetersaurem Silberoxyd. Seine Lösung giebt mit Platino-Chlorid einen moosartigen, äusserst charakteristischen Niederschlag, welche Reaction zuerst von Hadow aufgefunden wurde.

Nächste Sitzung: 11. Juli.

Berichtigungen.

In No. 11 Seite 626, Zeile 29 v. o. lies: „constantes“ statt konstantes.
 Seite 628, Zeile 9 v. o. „ „J. Bell“ „ J. Bill.
 Zeile 26 v. o. „ do. „ do.
 Zeile 7 v. u. „ „minder“ „ wieder.
 Seite 629, Zeile 18 v. o. „ „Herman“ „ Hermann.
 Zeile 7 v. u. füge nach den Worten „mittelist einer“ hinzu:
 einmal gekerbten.