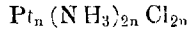


396. Alfonso Cossa: Ueber ein neues Isomere des grünen Magnus'schen Salzes.

[A u s z u g.]

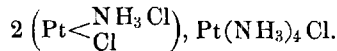
(Eingegangen am 29. Juli.)

1. Bisher kannte man vier Platinammoniumverbindungen, welche sämmtlich nach der Formel



zusammengesetzt sind.

Bei der Untersuchung eines der Körper, welche durch Einwirkung einer starken Ammoniumnitratlösung auf das grüne Magnus'sche Salz entstehen, habe ich gefunden, dass ausser den genannten vier Isomeren noch ein fünftes existirt. Letzteres zeigt ein durchaus anderes chemisches Verhalten als die anderen vier, und kann aufgefasst werden als eine Verbindung von 1 Molekül Platosodiaminchlorid mit 2 Moleküle des Chlorids einer neuen Platinbase:



Ich schlage für das Chlorid der neuen Base den Namen *Platososemiaminchlorid* vor, weil in ihr nur halb soviel Ammoniak als in den *Platosaminsalzen* enthalten ist.

2. Gegen Ende 1844 zeigte *Reiset*¹⁾, dass das grüne Magnus'sche Salz sich in einer concentrirten Lösung von Ammoniumchlorid, -nitrat, und -sulfat durch längeres Kochen löst und in eine Substanz übergeht, welche in gelben Blättern krystallisirt und dieselbe Zusammensetzung wie das grüne Salz, aus dem sie entstanden ist, zeigt. *Reiset* gab irrthümlich an, dass diese Substanz stets dieselbe wäre, gleichgültig, welches Ammoniumsalz man benutzt hätte, und dass sie auf Grund ihres Verhaltens identisch wäre mit dem *Platosaminchlorid*.

*Jørgensen*²⁾ bemerkt in dem Handbuch der anorganischen Chemie von *Gmelin-Kraut* bei der Erwähnung der *Reiset'schen* Angabe, dass es noch nicht festgestellt ist, ob *Reiset's* Isomeres das Chlorid des *Platosamins* oder des *Platososemidamins* ist. Meine Untersuchungen, welche zur Aufklärung der Sachlage unternommen worden sind, führten mich zur Entdeckung einer neuen Substanz, in welcher die Verbindung einer neuen Platinbase enthalten ist.

3. Aus meinen Beobachtungen ergibt sich, dass durch Einwirkung einer siedenden Ammoniumnitratlösung auf das grüne Magnus'sche Salz ein Gemisch verschiedener Körper entsteht, in welchem vorherrschen: ein neues Isomeres des grünen Magnus'schen Salzes, das

¹⁾ Mémoire sur les combinaisons de deux nouvelles bases alcalines contenant du platine. Ann. Chim. Phys. [3] 11, 417.

²⁾ Handbuch der anorganischen Chemie; Heidelberg 1875, III, 1114.

Chlornitrat des Platinodiamins (Chloronitrat von Gros) und Platosaminchlorid. Das Mengenverhältniss dieser Körper variiert einerseits mit dem Mengenverhältniss zwischen dem grünen Magnus'schen Salz und dem Ammoniumnitrat und andererseits mit der Dauer des Kochens. Die Versuche haben ergeben, dass man die beste Ausbeute an dem neuen Isomeren, welches den Gegenstand vorliegender Arbeit bildet, erhält, wenn man mehr als 10 g grünes Salz wiederholt mit concentrirter Ammoniumnitratlösung behandelt und mit dem Kochen aufhört, wenn die braune Farbe der Lösung in hellgelb umschlägt.

4. Das neue Isomere ist völlig unlöslich in Alkohol. 100 Theile Wasser von $+17^{\circ}$ lösen kaum 0.34 Theile und beim Kochen 1.82 Theile. Aus der siedenden Lösung scheidet sich das Salz in glänzend gelben, dem Musivgold ähnlichen Blättchen ab. Die Dichte der Krystalle ist 3.61; sie erscheinen unter dem Mikroskop als quadratische Tafeln mit den optischen Eigenschaften dimetrischer Körper.

Durch seine Krystallform ist also das Isomere von dem Platosamin- und dem Platososemidiaminchlorid verschieden. Aus meinen Versuchen geht hervor, dass Platosaminchlorid in rhombischen Blättern auftritt, welche parallel den Diagonalen Auslöschung zeigen. Der spitze Winkel, welcher circa 70° beträgt, ist an vielen Krystallen symmetrisch abgestumpft, wodurch sie das Aussehen hexagonaler Platten annehmen. Dagegen krystallisirt das Platososemidiaminchlorid in kleinen schiefen Prismen; die besser entwickelte Kante des Prismas bildet mit der Hauptebene des Nicols einen Auslöschungswinkel von circa 25° .

Der krystallographische Unterschied allein genügt nicht für die Behauptung, dass das neue Isomere in chemischer Beziehung von Platosamin- und Platososemidiaminchlorid verschieden ist, da die beiden letzteren sehr wohl die Erscheinung der Dimorphie zeigen könnten.

Beim Kochen mit überschüssigem Ammoniak verwandelt sich das neue Isomere völlig in Platosodiaminchlorid. Allein die Bestimmung der Menge des letzteren Salzes, welche aus einem bestimmten Gewicht des neuen Isomeren entsteht, genügt nicht zu seiner Unterscheidung von den anderen Isomeren des grünen Magnus'schen Salzes, da begrifflicher Weise gleiche Gewichte aller dieser Isomeren bei Behandlung mit überschüssigem Ammoniak das gleiche Gewicht an Chlorhydrat der ersten Reiset'schen Base ergeben.

Bekanntlich werden die Chloride des Platosamins und der Platososemidiamins durch Oxydationsmittel (Chlor, Kaliumpermanganat, Platinchlorid) verwandelt in Platinamin- bzw. Platinosemidiaminchlorid, welche durch ihre Krystallform leicht von einander zu unterscheiden sind: ersteres krystallisirt in dimetrischen Oktaëdern, letzteres in trimetrische Blättchen.

Nun entsteht aus dem neuen Isomeren bei ähnlicher Behandlung keines der beiden genannten Chloride, sondern es geht theilweise in Platinodiaminchlorid, $\text{PtCl}_2 \cdot (\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ über. Hieraus lässt sich also mit Sicherheit folgern, dass das neue Isomere von Platosamin- und vom Platososemidiaminchlorid durchaus verschieden ist und eine Verbindung des Platosodiamins darstellt.

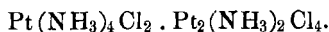
Zur nachdrücklicheren Bekräftigung dieser Deduction habe ich mehrere quantitative Versuche über die Einwirkung oxydirender Stoffe auf das neue Isomere angestellt. Aus diesen Versuchen, welche in meiner Originalarbeit ausführlich mitgeteilt worden sind, ergibt sich:

- 1) dass in dem neuen Isomeren alles Platin in Form einer Platinverbindung enthalten ist;
- 2) dass im Molekül des neuen Isomeren $\frac{1}{3}$ des Platins als Platosodiaminchlorid enthalten ist;
- 3) dass im neuen Isomeren das Platosodiaminchlorid verbunden ist mit einer anderen Substanz, welcher $\frac{2}{3}$ des gesammten Platins und des gesammten Chlors und $\frac{1}{3}$ des gesammten Ammoniak's enthält;
- 4) dass diese mit dem Platosodiaminchlorid verbundene Substanz unter Aufnahme von Chlor eine wasserlösliche Platinverbindung zu bilden vermag.

Wenn man in der allgemeinen, für die Isomeren des grünen Magnus'schen Salzes gültigen Formel



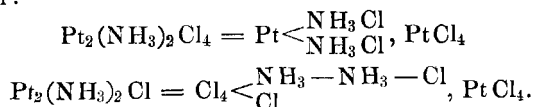
$n = 3$ setzt, das ist der kleinste nach vorliegender Untersuchung mögliche Faktor, so wird die Formel:



Nach dieser Formel sollte die neue Verbindung 37.12 pCt. Platosodiaminchlorid enthalten; mit diesem Werthe stimmt die gefundene Zahl (36.40) hinreichend genau überein.

Es verdient bemerkt zu werden, dass in obiger Formel nur das erste Glied $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ rationell auf Grund des chemischen Verhaltens geschrieben ist; das zweite Glied $\text{Pt}_2 \cdot (\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4$ giebt nur die Rohformel der Substanz an, welche in molecularer Verbindung mit dem Platosodiaminchlorid das neue Isomere bildet.

5. Zur Vervollständigung der Untersuchung des neuen Isomeren erübrigte es die Structur der Gruppe $\text{Pt}_2(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4$ aufzuklären. A priori ist die Annahme zu verwerfen, es läge ein Chloroplatinat des Platosamins oder des Platososemidiamins im Sinne folgender Formeln vor:



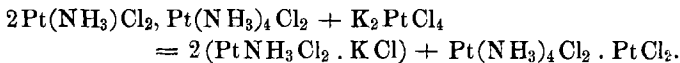
Das neue Isomere müsste nämlich, wenn es wirklich ein lösliches Chloroplatinat enthielte, wie alle löslichen Chloroplatinite mit Reiset's Chlorids reagieren unter Bildung des grünen Salzes von Magnus, was aber nicht der Fall ist. Andererseits ist die Annahme unzulässig, dass ein complexes Molekül bei der molecularen Vereinigung zweier Körper entsteht, welche bei Anwesenheit von Wasser auf einander zu reagieren vermögen unter Bildung einer unlöslichen Substanz.

Ebensowenig ist es meines Erachtens annehmbar, dass die Gruppe $\text{Pt}_2(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4$ eine Diplatinosoverbindung darstellt, weil man sich nicht vorstellen kann, wie 2 Platinatome, welche beide nachweislich als bivalente Radicale fungiren, mit einander verkettet in demselben Molekül und 2 Molekülen Ammoniak und 4 Atomen Chlor vorhanden sein sollen.

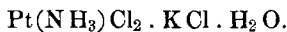
Viel annehmbarer erscheint dagegen die Hypothese, dass die Gruppe $\text{Pt}_2(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4$ aus 2 Molekülen des Chlorids einer Platinobase, welche nur 1 Molekül Ammoniak enthält, besteht:



6. Das Chlorid der neuen Base, für welche ich, wie angegeben, den Namen Platososemiamin vorschlage, habe ich bis jetzt noch nicht isoliren können; dagegen erhielt ich eine ihrer Verbindungen mit Chlorkalium, indem ich eine berechnete Menge Kaliumchloroplatinat auch das neue Isomere reagieren liess:



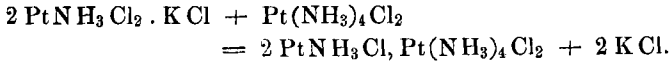
Das neue Salz lässt sich ziemlich leicht von dem unlöslichen grünen Magnus'schen Salze trennen und krystallisirt in trimetrischen orangegelben Prismen, welche im polarisirten Lichte stark pleochroitisch sind; sie zeigen nämlich ganz hellgelbe Färbung, wenn die schärfere Kante der Hauptebene des Nicols parallel ist, und andererseits orangerothe Färbung in einer zur vorigen senkrechten Stellung. Das Salz enthält 1 Molekül Krystallwasser, und die Ergebnisse der Analysen führen zur Formel



	Versuch		Theorie
	a.	b.	
H ₂ O	4.94	4.92	4.79
Pt	51.76	51.57	51.90
Cl	28.02	28.11	28.34
R	10.49	—	10.42
N	3.87	—	3.72

7. Wenn man das Doppelsalz mit einer berechneten Menge Platosodiaminchlorid behandelt, so entsteht das neue Isomere mit allen

Eigenschaften, wie sie das aus Ammoniumnitrat und dem grünen Magnus'schen Salz erhältliche aufweist. Die Reaction verläuft folgendermaassen:



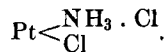
Das Ergebniss dieses synthetischen Versuches ist nach meiner Meinung sehr wichtig, denn es beweist, dass das neue Isomere wirklich aus einer Verbindung von 1 Molekül Platosodiaminchlorid mit 2 Molekülen einer neuen Platinbase (Platososemiamin) besteht, welch' letztere 1 Molekül Ammoniak enthält.

8. Eigenschaften des Platososemiaminkaliumchlorids. Das Salz löst sich sehr leicht in Wasser, nicht in Alkohol; beim Kochen mit Alkohol scheidet sich daraus metallisches Platin ab.

Beim Erhitzen giebt es Platin, Chlorkalium, Salmiak und Salzsäure. Durch längeres Erwärmen mit Salzsäure verliert es alles Ammoniak, wobei Kaliumchlorplatinit und Salmiak entsteht: wird nämlich der Rückstand von der Einwirkung der Salzsäure mit Platosodiaminchlorid behandelt, so bildet sich das grüne Salz von Magnus; doch scheiden sich einige Krystalle von Kaliumplatinchlorid und Platinsalmiak ab, welche einer theilweisen Umwandlung des Platinchlorürs in Platinchlorid unter dem Einflusse der Salzsäure und der Luft ihren Ursprung verdanken.

Beim Kochen mit Natronlauge entweicht nicht merklich Ammoniak; doch bildet sich eine amorphe, schwarze Substanz, welche chlorfrei ist und bis jetzt noch nicht von constanter Zusammensetzung zu erhalten war. Diese Substanz explodirt lebhaft beim Erhitzen und ist dem Körper ähnlich, welchen Cleve aus Alkali und Platosodiaminchlorid erhalten hat.

Wird eine kalte Lösung des Salzes mit überschüssigem Silbernitrat versetzt, so fällt $\frac{2}{3}$ des Chlors als Chlorsilber aus, also alles Chlor des Chlorkaliums und die Hälfte des im Platososemiaminchlorid enthaltenen. Hieraus lässt sich folgende Constitutionsformel ableiten:



Durch längeres Kochen fällt alles Chlor an Silber gebunden aus.

Die Lösung des Platososemiaminkaliumchlorids giebt mit Quecksilber-, Stanno- und Zinkchlorid keine schwer oder nicht löslichen Doppelsalze.

In der Lösung des Doppelsalzes rufen Sulfocyanplatin- und Sulfocyankalium braungelbe, amorphe Fällungen hervor, welche sich im Ueberschuss des Reagens wieder lösen. Die Zusammensetzung

dieser Niederschläge entspricht einem Platososemiaminsulfocyanat bzw. -sulfoplatincyant.

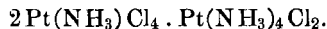
9. Einige quantitative Versuche haben gezeigt, dass auf Zusatz wechselnder Mengen Ammoniak zu Kaliumplatososemiaminchlorid schrittweise 1, und 3 Moleküle Ammoniak vom Chlorid der neuen Base absorbiert werden, indem die Chloride des Platososemidiamins, des Platosomonodiamins und des Platosodiamins entstehen.

Kocht man eine Lösung von Kaliumplatososemiaminchlorid mit Ammoniumchlorid oder -oxalat, so dissociiren sich letztere und geben Kaliumplatososemiaminoxalat und -chlorid, welche sich angesichts ihrer Schwerlöslichkeit leicht vom Chlorkalium und den überschüssigen Ammoniumsalzen trennen lassen.

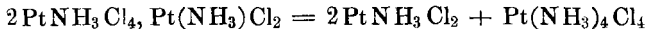
10. Durch Chamaeleon oder Chlor wird das Kaliumplatososemiaminchlorid unter Aufnahme von zwei Chloratomen in Platinosemiaminkaliumchlorid $Pt \cdot NH_3 \cdot Cl_4 \cdot KCl$ verwandelt, welches triklin mit 1 Molekül Wasser krystallisirt.

Diese neue Verbindung kann man bereiten, indem man Chlor auf das neue Isomere einwirken lässt; wenn man die Lösung, welche ziemlich leicht vom unlöslichen Platinodiaminchlorid getrennt werden kann, einengt und mit Chlorkalium versetzt. Auf diesem Wege hoffe ich den Körper $Pt(NH_3)Cl_4$ zu isoliren. Die Schwierigkeiten, welche sich bis jetzt gezeigt haben, beruhen darauf, dass durch die Wirkung des Chlors Nebenproducte entstehen, welche die Scheidung erschweren.

11. Aehnlich wie sich aus Platososemiaminkaliumchlorid und Platosodiaminchlorid synthetisch das neue Isomere des Magnus'schen Salzes darstellen lässt, erhält man aus Platosodiaminchlorid und Platinosemiaminkaliumchlorid ein neues Salz von der Formel



Dieses Salz, welches in zinnoberrothen Nadeln ausfällt, ist unbeständig, denn es zerfällt schon bei gewöhnlicher Temperatur in Platinodiaminchlorid und Platososemiaminchlorid, welches sich wieder mit Chlorkalium zu dem bekannten Doppelsalz zu vereinigen vermag. Der Uebergang des Chlors von dem einen Theil der Verbindung in den anderen, welcher durch folgende Gleichung versinnlicht wird:



ist nicht neu in der Geschichte der Platinbasen; eine ähnliche Wanderung habe ich schon beim Chloroplatinat des Platosodiamins beobachtet, welches freiwillig in Platinodiaminchlorid und Platinchlorür zerfällt ¹⁾.

¹⁾ Ricerche sopra la proprietà di alcuni composti ammoniacali del platino. Atti d. l. R. Acc. delle Sci. di Torino 22 (1887); diese Berichte XX, Ref. 462.

12. Bei Versuchen über die Einwirkung begrenzter Ammoniakmengen auf Kaliumchlorplatinit habe ich beobachtet, dass neben den anderen Producten, welche in meiner Abhandlung erwähnt sind, Kaliumplatosemiaminchlorid auftritt, welches durch die Eigenschaft charakterisirt ist, in das neue Isomere des Magnus'schen Salzes überzugehen, wenn es mit Platosodiaminchlorid zusammenkommt.

Zu demselben Ergebniss bin ich auf entgegengesetztem Wege gelangt, indem ich durch andauernde Einwirkung von Salzsäure aus dem Platososemidiaminchlorid die Hälfte des Ammoniaks eliminirte.

13. Die Ergebnisse meiner Untersuchungen bestehen in Folgendem:

- 1) Das Isomere des grünen Magnus'schen Salzes, d. i. das Hauptproduct bei der Einwirkung vom Ammoniumnitrat auf das letztgenannte Salz, ist entgegen der bisherigen Annahme weder mit dem Platosaminchlorid noch mit dem Platososemidiaminchlorid identisch.
- 2) Das Isomere ist eine Molekularverbindung von 1 Molekül Platosodiaminchlorid mit 2 Moleküle des Chlorids einer neuen Platinbase (Platososemiamin), welche 1 Molekül Ammoniak enthält.
- 3) Das Chlorid der neuen Base vermag ähnlich den anderen Platinosobasen durch Chlor in das Chlorid der entsprechenden Platinbase (Platinosemiamin) überzugehen.
- 4) Das Chlorid der neuen Base kann sich unter allmählicher Aufnahme von Ammoniak in die Chloride höherer Platinbasen (Platososemidiamin, Platosomonodiamin, Platosodiamin) verwandeln.
- 5) Das Chlorid der neuen Base lässt sich nach zwei einander entgegengesetzten Verfahren herstellen, nämlich einerseits durch Zusatz einer begrenzten Menge Ammoniak zu Platinchlorür, andererseits durch Ammoniakentziehung aus Platososemiaminchlorid.

Turin, chemisches Laboratorium der Ingenieurschule; Juni 1890.