

**198. Ludwig Ramberg und Sten Kallenberg:
Über einige Salze der Tetra-sulfamino-platosäure.**

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Lund.]

(Eingegangen am 7. Mai 1912.)

Als die Mitteilung Kirmreuthers über Dichloro-disulfamino-platosalze¹⁾ erschien, waren wir seit einiger Zeit mit einer Untersuchung über verschiedene Schwermetallsalze der Sulfosäuren des Ammoniak und des Hydroxylamins beschäftigt, wobei wir u. a. auch die Kaliumsalze der beiden isomeren Dichloro-disulfamino-platosäuren dargestellt hatten. Nachdem durch das freundliche Entgegenkommen des Hrn. Prof. K. A. Hofmann, in dessen Laboratorium Kirmreuther seine Untersuchung ausgeführt hatte, eine Abrede getroffen worden war, laut welcher das weitere Studium der Platinverbindungen der Schwefelstickstoffsäuren uns überlassen wurde, haben wir die Untersuchung wieder aufgenommen und wollen in den folgenden Zeilen über einige Salze der neuen Säure $H_2Pt(SO_3.NH_2)_4$ kurz berichten.

In der Absicht, zum inneren Komplexsalz $Pt(SO_3.NH_2)_2$ zu gelangen, haben wir die Einwirkung von Sulfaminsäure auf Platin-oxydulhydrat untersucht. Es ist uns zwar nicht gelungen, die gewünschte Verbindung in dieser Weise darzustellen, wir konnten aber aus der von Kolloiden tiefschwarz gefärbten Lösung das farblose, schön krystallisierende Ammoniumsalz der Tetra-sulfamino-platosäure isolieren. Das für die Bildung dieses Salzes nötige Ammoniak ist offenbar durch teilweise Hydrolyse der Sulfaminsäure entstanden. Das in kaltem Wasser wenig lösliche Salz hat die Zusammensetzung $(H_4N)_2Pt(SO_3.NH_2)_4, 6H_2O$ und bildet große, flächenreiche Krystalle mit starkem Glasglanz. Aus heiß gesättigter Lösung wurden aber einige Male kleine Nadeln erhalten, die wahrscheinlich ein niederes Hydrat sind und vielleicht dem ebenfalls in Nadeln krystallisierenden Dihydrat des Kaliumsalzes entsprechen. Mit Natriumplatinchlorid in berechneter Menge gibt die Lösung des Ammoniumsalzes sogleich einen Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid. Das Filtrat liefert farblose, in kaltem Wasser leicht lösliche Tafeln oder dicke Prismen des Natriumsalzes, das aber wegen Mangels an Material noch nicht analysiert wurde. Das Kaliumsalz der Säure kann durch Umsatz von *cis*- oder *trans*-Kalium-dichloro-disulfamino-platoat mit Silberaminosulfat gewonnen werden. Es bildet kleine, in kaltem Wasser sehr wenig lösliche, büschelförmig gruppierte Nadeln von der Zusammensetzung $K_2Pt(SO_3.NH_2)_4, 2H_2O$, hat somit

¹⁾ B. 44, 3115 [1911].

einen anderen Krystallwassergehalt als die stabile Form des Ammoniumsalzes und ist mit dieser nicht isomorph. Daß es aber ein Salz derselben Säure ist, wie die oben erwähnten Ammonium- und Natriumsalze, geht daraus hervor, daß es auch durch Zusatz von Kaliumnitrat zur Lösung des Natriumsalzes gewonnen werden kann. Auch sind ja Isomerieerscheinungen bei der Tetra-sulfamino-platosäure theoretisch wenig wahrscheinlich. Die Bildung von Salzen dieser Säure aus Dichloro-disulfamino-platosalzen und Silberaminosulfat findet ihre Erklärung in der spezifischen Affinität des Aminosulfat-Ions zum Platinatom; denn mit anderen Silbersalzen erhält man, wie Kirmreuther schon angegeben, nur die Silbersalze der beiden isomeren Dichloro-disulfamino-platosäuren, welche, wie wir uns überzeugt haben, mit heißem Wasser längere Zeit digeriert werden können, ohne daß Chlorsilberbildung eintritt (diese findet aber aus leicht ersichtlichen Gründen statt — obwohl ziemlich langsam —, wenn Salpetersäure zugefügt wird¹⁾).

Die Zusammensetzung der oben erwähnten Salze zeigt deutlich, daß das Aminosulfat-Ion nur eine Koordinationsstelle des Platinatoms beansprucht, was ja auch aus den Verbindungen Kirmreuthers hervorgeht.

Experimentelles.

1. Einwirkung von Sulfaminsäure auf Platin-oxydulhydrat.

Aus 4.15 g Kaliumplatinchlorür (0.01 Mol.) wurde Platinoxidulhydrat nach der Methode von Lothar Wöhler²⁾ dargestellt. Nach gründlichem Waschen durch Dekantieren mit ausgekochtem Wasser wurde eine Lösung von 1.94 g (0.02 Mol.) Sulfaminsäure in wenig Wasser hinzugefügt und das Gemisch 2 Stunden im Kohlendioxidstrom bei Siedehitze digeriert. Nach Filtrieren durch Papier wurde eine schwarze Flüssigkeit erhalten, die auch nicht beim Durchgang durch ein Kolloidumfilter nach Zsigmondy³⁾ ganz entfärbt wurde. Beim freiwilligen Verdampfen schieden sich farblose, luftbeständige, anscheinend reguläre Krystalle aus (etwa 1 g). Weitere Versuche mit größeren Mengen Sulfaminsäure (4—5 Mole auf 1 Pt) gaben nur wenig bessere Ausbeute (1.3—1.5 g).

0.2131 g Sbst.: 0.0577 g Pt, 0.2736 g BaSO₄ (Verbrennung nach Klason).
 — 0.3699 g Sbst.: 0.0558 g H₂O (Verlust bei 110°). — 0.3263 g Sbst.: 33.4 ccm N (17°, 751 mm).

(H₄N)₂Pt(SO₃.NH₂)₄.6H₂O(723.8). Ber. Pt 26.97, S 17.73, N 11.62, H₂O 14.94.
 Gef. » 27.08, » 17.63, » 11.68, » 15.09.

¹⁾ Kirmreuther, l. c.

²⁾ Z. a. Ch. 40, 456 [1904].

³⁾ B. 45, 579 [1912].

0.65 g des Ammoniumsulfates wurden in 7 ccm Wasser gelöst und 1.79 g einer Natriumplatinchlorid-Lösung von 9.76 % Plattingehalt hinzugefügt. Sogleich entstand ein Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid, der am folgenden Tag abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen wurde. Gewicht 0.34 g, Korrektion für die Löslichkeit des Salzes: 0.05 g, somit Gesamtansbeute: 0.39 g; ber. 0.40 g. Aus dem Filtrat schieden sich nach Zusatz von Kaliumnitrat die charakteristischen, büschelförmig gruppierten Nadeln des Kaliumsulfates aus.

2. Einwirkung von Silberaminosulfat auf *cis*-Kaliumdichloro-disulfamino-platoat.

Zu einer heißen Lösung von 2.86 g (0.005 Mol.) $(\text{KSO}_3 \cdot \text{NH}_2)_2 \text{PtCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 25 ccm Wasser wurde eine ebenfalls warme Lösung von 2.04 g (0.01 Mol.) $\text{AgSO}_3 \cdot \text{NH}_2$ in 10 ccm Wasser gegeben. Der sogleich entstehende Niederschlag war anfangs etwas gelblich, wurde aber nach halbstündigem Erwärmen im Wasserbad fast rein weiß. Die heiß filtrierte Flüssigkeit gab beim Erkalten keine, farblose Nadeln, welche aus kochendem Wasser umkrystallisiert wurden. Ihre Löslichkeit ist auch in der Siedehitze ziemlich gering, etwa 1:10. Ausbeute 90 % der Theorie. Die Substanz erwies sich als völlig chlorfrei. Die Krystalle verwittern nicht an der Luft.

0.3360 g Sbst.: 0.0180 g H_2O (Verlust bei 120°), 0.0949 g Pt, 0.0838 g K_2SO_4 . — 0.2063 g Sbst.: 0.0578 g Pt, 0.2740 g BaSO_4 (Verbrennung nach Klason). — 0.2845 g Sbst.: 19.8 ccm N (15° , 750 mm).

$\text{K}_2\text{Pt}(\text{SO}_3 \cdot \text{NH}_2)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (693.8).

Ber. Pt 28.14, K 11.27, S 18.49, N 8.08, H_2O 5.19.

Gef. » 28.02, 28.24, » 11.19, » 18.25, » 8.00, » 5.36.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

194. Alfred Stock, Hans Schrader und Erich Stamm: Zur Kenntnis des roten Phosphors.

[Aus dem Anorgan.-chemischen Institut der Technischen Hochschule Breslau.]

(Eingegangen am 3. Mai 1912.)

Die hier beschriebenen, sich an frühere Untersuchungen¹⁾ anschließenden Beobachtungen sollen weiteres Material zur Entscheidung der Frage liefern, in welchem Verhältnis die verschiedenen Modifikationen des Phosphors zu einander stehen. Trotz vieler Bemü-

¹⁾ Vergl. Stock, B. 41, 250 [1908]; Stock und Johannsen, B. 41, 1593 [1908]; Stock und Gomolka, B. 42, 4510 [1909]; Stock, Ch. Z. 1910, 254.