

Om

Zeise's Platosemiæthylen- og Cossa's Platosemiamminsalte.

Af

S. M. Jørgensen.

Med 1 Tavle.

D. Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Skrifter, 6. Række, naturvidenskabelig og matematisk Afd. IX. 4.

København.

Bianco Lunos Kgl. Hof-Bogtrykkeri (F. Dreyer).

1900.

I Vid. Selsk. Overs. for 1829—30, S. LV—LVI, gav Zeise allerede en foreløbig Meddelelse om en Forbindelse, som dannes ved passende Behandling af Platinchlorid med Æthylalkohol, og i Overs. for 1830—31, S. LXXVIII, meddelte han, at den direkte dannede Forbindelse var sammensat $C_2H_4PtCl_2$ (med de nugældende Atomvægte), at Platinet deri var tilstede som Platinforchlorid, at de to Chloratomer forholde sig forskelligt overfor Sølsalte, hvorfor han antog, at Halvdelen af Chloret var bundet til Æthylen, Halvdelen til Platin, samt at Forbindelsen forenede sig med Chlorkalium og Chlorammonium til velkrystalliserende Salte af Formlen $RCl, C_2H_4, PtCl_2$ (hvor $R = K$ eller NH_4). Den udførlige Meddelelse om disse mærkelige Forbindelser offentliggjorde han i Programmet til Universitetets Reformationsfest 1830 i en latinsk Afhandling: «De chlorido platinæ et alcohole vini sese invicem permutantibus nec non de novis substantiis inde oriundis» (46 Kvartsider¹⁾), en Afhandling, hvis væsenlige Indhold er gengivet paa Tysk i Pogg. Ann. **21**, 497 (1831). En Forbindelse: $NH_3, C_2H_4, PtCl_2$, som dannes ved Indvirkning af Ammoniak eller kulsurt Ammon paa ovennævnte Kaliumsalt beskrev han snart efter²⁾.

Zeise's her nævnte Forbindelser maatte forekomme Datiden højst besynderlige. De savnede fuldstændig Analogier, og den Tids organiske Kemi var ude af Stand til at tyde dem. Dog vakte de strax stor Opmærksomhed. Offentliggørelsen af hans Arbejder faldt nemlig paa et Tidspunkt, da vigtige theoretiske Spørgsmaal, og især Vinaandens og Ætherens Konstitution var Genstand for en livlig Diskussion. Dumas og Boullay mente, at Alkohol burde opfattes som $C_2H_4 + H_2O$, Æther som $2C_2H_4 + H_2O$, altsaa som forskellige Hydrater af Æthylen (Datidens Ætherin); de sammensatte Ætherarter opfattede de analogt som Forbindelser af Ætherin med Syrer, Æthyloxalat f. Ex. som $2C_2H_4 + H_2O, C_2O_3$. Med denne Opfattelse maatte de altsaa finde en Støtte i Zeise's Forbindelse $C_2H_4, PtCl_2$, der jo tydelig nok var en Forbindelse af Ætherin med et Salt. Paa den anden Side udtalte Berzelius³⁾ netop i disse Aar, at Æther var at opfatte som et Ilte af Radikalet C_4H_{10} , altsaa $C_4H_{10}O$, og Liebig⁴⁾ støttede med stor Dygtighed og ud-

¹⁾ I det Følgende citeret som Progr. acad.

²⁾ Vid. Selsk. Skr. [4] M. N. A. **5**, 141; Pogg. Ann. **21**, 542.

³⁾ Pogg. Ann. **28**, 617.

⁴⁾ Liebigs Ann. Pharm. **9**, 1.

viklede yderligere denne Anskuelse, hvorefter de sammensatte Ætherarter vare Forbindelser af Æther med Syreanhydrid, Æthyloxalat f. Ex. $C_4H_{10}O + C_2O_3$. Liebig mente nu ogsaa at maatte borttage det Argument, Ætherintheorien kunde hente af Zeise's Forbindelser. Han paastod derfor, at Zeise's vandfrie Kaliumsalt indeholdt $\frac{1}{2}$ Mol. Vand og i Virkeligheden var sammensat $C_4H_{10}O, 2KCl, Pt_2Cl_4$. Det var muligt, sagde han, at Ilten var bunden paa anden Maade end her antaget, men han ansaa det for vist, at Forbindelsen indeholdt Ætherens Radikal C_4H_{10} , og med stor Dristighed paastod han, at Kaliumsaltet var den eneste af Zeise's Forbindelser, som kunde faas i analysen Tilstand. Zeise viste da i en fortræffelig Afhandling¹⁾, at Liebig tog fuldstændig fejl heri. Tværtimod var Ammoniumsaltet lettere at fremstille rent end Kaliumsaltet, og Ammoniumsaltets Analyse derfor den, der maatte tillægges størst Vægt, men den passede udelukkende med hans, slet ikke med Liebig's Formel. Tillige meddelte han nye Analyser af Kaliumsaltet, som i dette Øjemed var fremstillet med ganske særlig Omhu, og disse stadfæstede fuldstændig hans Formel, men passede ikke med Liebigs. Liebig aftrykte Zeise's sidste Afhandling i Udtog²⁾ og knyttede dertil endel spydige Bemærkninger, hvoraf den mest graverende var den, at det var lykkedes Zeise at bevise, «dass alle Data seiner früherer Analysen falsch sind». Dette er nu en uhyre Overdrivelse. For det første kan det da kun gælde Kaliumsaltet, thi for det vandfrie Ammoniumsalt stemme Zeise's Analyser og Formel fuldstændig. Men selv for det vandfrie Kaliumsalt er det kun nogle af Platinbestemmelserne, der ere for lave. Bestemmelserne af alle de øvrige Bestanddele ere upaa-klagelige. Men dernæst paastaar Liebig, at Zeise's sidste Analyse af Kaliumsaltet maa være urigtige, Chlorbestemmelsen, fordi Zeise har fundet 0.02 Proc. (sic!) for meget Chlor, Brintbestemmelsen, fordi han har fundet 0.005 Proc. (sic!) for lidt Brint, medens man ved Elementæranalyse altid plejer at finde lidt for meget Brint og ved Chlorbestemmelser i Reglen lidt for lidt Chlor. Dette smager i den Grad af Sofisteri, og Liebig fremsatte tilmed sine Paastande paa en saa saarende Maade³⁾, at det ikke kan undre Nogen, at Zeise ikke værdigede ham et Svar. Zeise's Analyser blev ogsaa godkendte af den kemiske Verden, og Ingen har vovet at gøre Liebig's Mening til sin. Liebig selv ændrede den. I sin Handbuch der Chemie (Heidelberg 1843), Bd. 2, S. 777, betragter han det omhandlede Salt som $C_2H_3, PtCl_2, KCl$. Lige saa lidt har Nogen sluttet sig til Malaguti's iøvrigt med den største Høflighed udtalte Formodning⁴⁾, at den nævnte Forbindelse mulig kunde være $C_4H_6O, 2PtCl_2, 2KCl$.

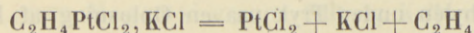
1) Vid. Selsk. Skr. [4] M. N. A. 6, 335; Pogg. Ann. 40, 234.

2) Lieb. Ann. Pharm. 23, 1.

3) F. Ex. «Die Chlorbestimmung ist falsch, wenn die Formel von Zeise richtig ist; oder der Körper enthält mehr Chlor als gefunden worden ist, und in diesem Falle ist die Formel falsch» o. s. v.

4) Ann. Chim. Phys. 70, 406 (1839).

Men det varede længe, før Spørgsmaalet blev taget op igen. Zeise's Forbindelser stod saa isolerede, at man ikke havde megen Anledning til at undersøge dem paa ny. Først 1861 viste Gries og Martius¹⁾, at den brændbare Luft, Zeise havde faaet af Kaliumsaltet ved at ophede det til omtr. 200°²⁾, var Æthylen, hvilket de med Lethed efterviste i Form af Æthylenbromid. For Sønderdelingsprocessen gav de følgende Ligning:

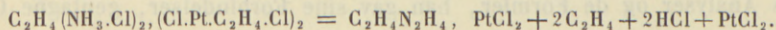


og udtalte: «Die Bildung von ölbildendem Gas sowohl als auch die Analyse mehrerer von uns dargestellten Salze sprechen mit Bestimmtheit für die ursprüngliche von Zeise für seine Verbindungen entwickelten Formeln, und widersprechen eben so entschieden der von Liebig gemachten Annahme, dass die Gruppe $C_4H_{10}O$ in ihnen enthalten sei». Gries og Martius meddele, at de have fremstillet Forbindelser, dels analoge med Zeise's Ammoniumsalt $C_2H_4, PtCl_2, NH_4Cl$, idet de i Steden for Salmiak have anvendt Chlorhydraterne af Anilin og Æthyldiammin, dels analoge med hans $NH_3, C_2H_4, PtCl_2$, idet de i Steden for Ammoniak have anvendt Anilin, Diæthylamin og Æthyldiamin. Men det Hele er en kort, foreløbig Meddelelse, som aldrig er bleven efterfulgt af en fuldstændigere Afhandling³⁾.

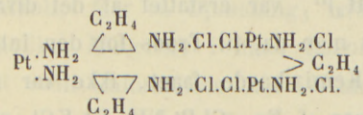
¹⁾ Lieb. Ann. Pharm. 120, 325.

²⁾ Progr. acad. S. 17; Pogg. Ann. 21, 513.

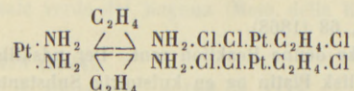
³⁾ Kun om Æthyldiaminsaltet af Zeise's Syre meddele de en Enkelthed af ikke ringe Interesse, og som jeg tidligere ikke har kendt. Saltet er naturligvis sammensat $C_2H_4(NH_3.Cl)_2, (Cl.C_2H_4.PtCl)_2$, det er meget letopløseligt i Vand og giver, naar den vandige Opløsning koges, strax meget Gas, og i samme Øjeblik udskilles smukke, gule, i Vand tungtopløselige Blade («Blättchen») af Sammensætningen $C_2H_4N_2H_4, PtCl_2$ efter Ligningen:



De eneste Forbindelser af Sammensætningen $C_2H_4N_2H_4, PtCl_2$, som kendes, ere to af mig fremstillede (se Journ. f. prakt. Chemie [2] 39, S. 2 og 4), nemlig det violette Magnussalt af Platodi-Æthyldiaminchlorid og det gule Platosemidi-Æthyldiaminchlorid. Med det første kan Gries' og Martius' Forbindelse allerede paa Grund af Farven ikke være identisk, men ogsaa fra det sidste synes det at maatte være forskelligt, thi dette krystalliserer i Naale. Der er derimod en Mulighed for, at Gries' og Martius' Salt kan være det hidtil ubekendte Platoso-Æthyldiaminchlorid eller det til Cossa's Platodiammin-Platosediamminchlorid svarende Æthyldiaminsalt:

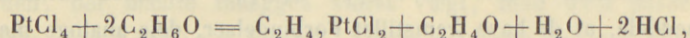


Da man imidlertid ikke ved, hvor mange af Bestanddelene Gries og Martius have bestemt, maa man regne med flere Muligheder. Have de f. Ex. kun bestemt Platin og Chlor, kan deres Salt ogsaa være Platodi-Æthyldiaminsaltet af Zeise's Syre, altsaa:



hvis Procentindhold af Chlor og Platin er næsten absolut de samme som de, der svare til deres Formel. Sagen skal blive undersøgt.

Den Sønderdelingsproces, hvorved Gries og Martius mente at have bevist Rigtigheden af Zeise's Formel, forløber imidlertid efter Birnbaum¹⁾ ikke rent. Der udskilles ved denne Reaktion ogsaa meget metallisk Platin og tillige et meget kulstofrigt Destruktionsprodukt. Derimod mente Birnbaum afgørende at have bevist Rigtigheden af Zeise's Formler ved at fremstille hans Kaliumsalt med Æthylen som Udgangspunkt. Ved flere Dages Indvirkning af Æthylen under Tryk paa en Opløsning af Platinforchlorid i koncentreret Saltsyre fik han en Vædske, som ved Tilsætning af Chlorkalium udskilte Zeise's Kaliumsalt²⁾. Men Birnbaum mener, at Zeise ikke fuldstændig kunde forklare sig, hvorledes Forbindelsen $C_2H_4, PtCl_2$ kunde dannes af Platinchlorid og Æthylalkohol. Han opstiller derfor følgende Dannelsesligning:



som han tror er ny, fordi han selv har eftervist Aldehyd i Destillatet. Men hertil maa bemærkes, at Zeise³⁾ ikke blot lige saa bestemt har eftervist Aldehyd i Destillatet og desuden isoleret det sekundært dannede Chloræthyl deraf, men med rene Ord givet den selv samme Dannelsesligning. Zeise's Udtryk ere ordret følgende: «Platintvechlorid er $PtCl_4$ Forestiller man sig Alkohol som en Forening af Æthyl-Oxyd og Vand, saa kan antages, at Chloret faaer Brinten fra 2 Atomer Æthyl, hvoraf da den ene Atom giver Ætherin for den nye Platinforbindelse, medens den anden danner Aldehyd med den frigjorte Ilt». Men dette er netop Birnbaum's Ligning, udtrykt i Ord.

At man saaledes til Trods for den glimrende Overensstemmelse, der var mellem Zeise's Analyser og de Formler, han gav sine Forbindelser, gentagne Gange fandt Anledning til baade analytisk og syntetisk at undersøge deres Sammensætning, laa naturligt i, at de fremdeles stod saa godt som ganske isolerede, uagtet der var hengaaet en saa lang og for Kemiens Udvikling saa frugtbar Periode, siden han opdagede dem. Vistnok kunde hans Æthylen-Platinchlorure-Ammoniak $C_2H_4, NH_3, PtCl_2$ opfattes som en af de to bekendte Forbindelser $Cl.NH_3.Pt.NH_3.Cl$ eller $Cl.Pt.NH_3.NH_3.Cl$, hvori et af de divalente Amminradikaler, $(NH_3)^{II}$, var erstattet af det divalente Æthylen. Men det maatte dog synes paafaldende, at man da, til Trods for den intensive Bearbejdelse, netop Platinammoniakforbindelsernes Kemi havde faaet, ikke var stødt paa de til Zeise's Salte svarende Amminforbindelser f. Ex. $Cl.Pt.NH_3.Cl, KCl$ eller lign. Dette Hul i Platinammoniaksaltenes Kemi er imidlertid for faa Aar siden blevet udfyldt af A. Cossa, som

¹⁾ Lieb. Ann. Pharm. **145**, 68 (1868).

²⁾ Dog forløber heller ikke denne Reaktion rent. Der udskilles samtidig et sort Pulver, som synes at indeholde baade metallisk Platin og en kulstofrig Substant.

³⁾ Vid. Selsk. Skr. [4] M. N. A. **6**, 352—353; Pog. Ann. **40**, 250—251.

i et klassisk Arbejde¹⁾ har vist, at det gule, meget tungtopløselige Salt, som Reiset, omtr. 50 Aar tidligere²⁾ havde faaet ved at koge Magnus' bekendte grønne Salt med en stærk Opløsning af Ammoniumnitrat, ikke, som Reiset paa utilstrækkelige Grunde³⁾ havde antaget, er Platosamminchlorid, men en isomer Forbindelse, nemlig Platodiamminsaltet $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2, (\text{Cl.Pt.NH}_3.\text{Cl})_2$, og at dette ved simpel Dobbeltdekomposition f. Ex. med Kaliumplatinchlorure giver Magnus' grønne Salt og Kalium-Platosemiamminchlorid, $\text{KCl, Cl.Pt.NH}_3.\text{Cl}$, hvilket sidste er sammensat ganske som Zeise's Kaliumsalt, kun at det indeholder NH_3 i Steden for C_2H_4 . Cossa fremdrager dog ikke denne Analogi, og af en saadan Overensstemmelse mellem Formlerne følger jo ogsaa kun Muligheden af en Analogi mellem Forbindelserne. Men at en saadan i Virkeligheden finder Sted, kan efter de Undersøgelser, jeg i det Følgende skal meddele, ikke betvivles. Her skal jeg blot anticipere, at baade Cossa's og Zeise's Kaliumsalte med Platodiamminchlorid give ganske analogt sammensatte, meget tungtopløselige, gule Platodiamminsalte, af hvilke tilsvarende letopløselige Salte med Metal i Steden for Platodiammonium med største Lethed kunne fremstilles ved passende Behandling med Metallets Platinchloruredobbelsalt, idet der da samtidig udskilles det uopløselige Magnussalt.

Men en nærmere Undersøgelse af Zeise's og Cossa's Salte har tillige ikke blot i flere Henseender udvidet vort Kendskab til disse Forbindelser, men desuden vist, at deres kemiske Forhold føre til Slutninger af ikke ringe theoretisk Betydning.

Fremstillingen af Zeise's Salte ved Hjælp af Brintplatinchlorid er noget usikker, hvad han selv har fremhævet⁴⁾, og Udbyttet langt fra det theoretiske. Man faar i bedste Tilfælde kun lidt over 2 g krystalliseret Kaliumsalt af 10 g krystalliseret Brintplatinchlorid. Jeg har da forsøgt, om ikke en kort Angivelse af Berzelius⁵⁾ skulde føre til en sikrere Fremstilling af Zeise's Kaliumsalt. Berzelius meddeler dog kun, at man ved at destillere Natriumplatinchlorid med Alkohol faar en Opløsning, hvoraf fast Chlorkalium udskiller et gult, glinsende Salt, hvilket Magnus i hans Laboratorium kvalitativt havde fundet bestaaende af et Dobbelsalt «von Chlorkalium und Platinchlorür mit einer eigenen ätherartigen Substanz». Men da Zeise kort efter offentliggjorde sine Undersøgelser, var Berzelius dog ikke i Tvivl om, at hint af Magnus undersøgte Kaliumsalt var identisk

¹⁾ Sopra un nuovo isomero del sale verde del Magnus (Mem. della R. Accad. delle scienze di Torino [2] 41, 3; 1891).

²⁾ Ann. Chim. Phys. [3] 11, 427—428 (1844).

³⁾ Sml. Gmelin-Kraut's Handb. d. anorg. Ch. 6. Aufl. 3, 1114.

⁴⁾ Progr. acad. § 6; Pogg. Ann. 21, 498.

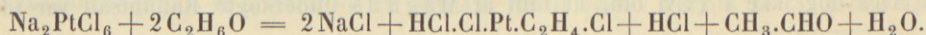
⁵⁾ Berz. Jb. 9, 162 (afgivet ³¹/₃ 29).

med Zeises¹⁾. Mærkelig nok synes hverken Zeise eller Andre at have gentaget Berzelius' Forsøg. Først mange Aar efter undersøgte Precht²⁾ nøjere Natriumplatinchlorids Forhold overfor varm Alkohol, men hans Angivelse herom: «Natriumplatinchlorid wird durch Kochen mit Alkohol nicht verändert» synes ikke at stemme med ovenstaaende Meddelelse af Berzelius. Denne sidste er dog naturligvis fuldstændig rigtig, hvilket ikke udelukker, at ogsaa Precht's Angivelse kan være rigtig, naar man nemlig ved Kogning forstaar en kortvarig Kogning.

Opvarmes derimod 10 g krystalliseret Natriumplatinchlorid med 100 ccm absolut Alkohol i en konisk Kogeflaske med omvendt Svalerør paa Vandbad til svag Kogning af Alkoholen i en halv Snes Timer eller, nøjere bestemt, indtil en lille udtagen Prøve af Opløsningen ikke mere fældes af koncentreret Salmiakopløsning, saa er Vædsken bleven blegere gul og indeholder foruden Alkohol og Aldehyd væsentlig den til Zeise's Kalium- og Ammoniumsulte svarende Syre, medens alt Kogsalt er udskilt som saadant. I to Forsøg blev, efter Frafiltrering af den fuldstændig afkølede Vædske, det paa Filtret tilbageblivende Kogsalt vasket 4 Gange, i første Forsøg med Vinaand af 96 Proc. Tr., i andet med absolut Alkohol. I første Forsøg erholdtes 1.81 g, i sidste endog 1.905 g Chlornatrium. Til 2 Mol. svarer 2.08 g. Kogsaltet indeholdt kun nogle faa mg Platin.

Blandes Filtratet med sit lige Rumfang koldt Vand, og tilsættes efter fuldstændig Afkøling (i koldt Vand) 3.5 g Platodiamminchlorid opløst i 25 ccm Vand, saa udskilles et pragtfuldt diamantglinsende, gult Bundfald af yderst tynde Blade i saa rigelig Mængde, at Vædsken næsten stivner. Under Mikroskopet vise Bladene sig sønderrevne og uden bestemt kendelig Form. Efter kort Henstand svinder deres Rumfang betydeligt, idet de nemlig omdannes til et meget tungt, rent gult, glinsende krystallinsk Bundfald. Krystallerne ere ikke godt udviklede, men let kendelige. De synes at være spidse Rhomboedre eller maaske monokline Tavler. De vaskes først med kold Vinaand af 45 Proc. Tr., derpaa med stærkere Vinaand og lufttørres. Det saaledes vundne Bundfald af det ganske rene Platodiamminsalt af Zeise's Syre vejer 5.6 g. Men af Moderluden kan ved frivillig Fordampning i Træk (i et temmelig højt og smalt Bægerglas) vindes ikke saa lidt mere, men dette storkrystallinske Salt maa skilles fra en mørkere Urenhed, hvad ganske let sker ved Slemning med Vinaand af 45 Proc. Tr. I alt erholdt jeg saaledes 7.1 til 7.5 g Salt (ber. 8.2).

Der kan derfor ingen Tvivl være om, at Zeise's Syre her er dannet, idet:

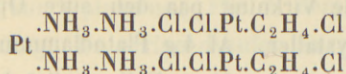


Dog dannes altid sekundært mere eller mindre Chloræthyl, men da Chlorbrintemængden er mindre, ikke saa meget som ved Zeise's Proces.

¹⁾ Berz. Jb. 12, 300.

²⁾ Zeitschr. f. analyt. Ch. 18, 515 (1879).

Platodiammin-Platosemiæthylenchlorid er sammensat:



og svarer altsaa ganske til Cossa's Platodiammin-Platosemiamminchlorid. Det lufttørre Salt taber Intet over Svovlsyre.

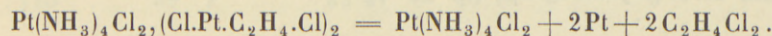
0.4461 g gav ved Smeltning med Natriumcarbonat 0.2825 g Platin og 0.4175 g Chlorsølv.

		Beregnet.	Fundet.
4 NH ₃	68	7.38	
2 C ₂ H ₄	56	6.07	
3 Pt	585	63.45	63.33
6 Cl	213	23.10	23.15
	922	100.00	

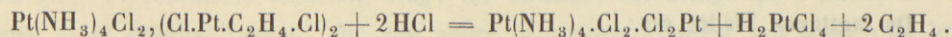
Saltet er meget vægtfyldigt. Det kræver flere Hundrede Dele koldt Vand til sin Opløsning. Ved Kogning med rent eller ganske svagt saltsyret Vand (10 ccm Vand + 1 Draabe normal Saltsyre) udskiller det Platin i rigelig Mængde, til Dels som Spejl, og giver under svag Luftudvikling en farveløs Opløsning, der indeholder alt Saltets Platodiamminchlorid som saadant. Man faar paa denne Maade $\frac{2}{3}$ af Saltets Platin udskilt som saadant, medens $\frac{1}{3}$ kan udfældes af Opløsningen med Kaliumplatinchlorure i Form af Magnus' Salt.

0.4011 g ophededes med Vand i Vandbadet, indtil det Platin, der først beklædte hele Glassets Inderside som et pragtfuldt Spejl, fuldstændig havde løsnet sig. Jeg erholdt saaledes 0.1677 g Platin = 41.81 Proc. (ber. for 2 af de 3 At. Platin: 42.30). Filtratet gav 0.2615 g Magnussalt, svarende til 21.19 Proc. af Platinet i Form af Platodiamminchlorid (ber. for 1 af 3 At. Platin: 21.15).

Processen gaar altsaa utvivlsomt væsenlig saaledes for sig:



Derimod kan Saltet omkrystalliseres af varm normal Saltsyre, men maa da, efter Afkøling i Mørke, strax filtreres fra. I Lys omdannes det nemlig under Vædsken efterhaanden til Magnussalt og Brintplatinchlorure, idet der sandsynligvis lidt efter lidt gaar Æthylen eller Chloræthyl bort:



Af Platodiamminsaltet kan Ammoniumsaltet fremstilles ved at udrøre det fint revne Salt med en vandig Opløsning af den beregnede Mængde Ammoniumplatinchlorure, sætte et Par Draaber fortyndet Saltsyre til det gule Filtrat fra det dannede Magnussalt og

lade Opløsningen fordampe over Svovlsyre i Vacuum eller i et med Kulsyre fyldt Rum for at forhindre Luftens iltende Virkning paa den sure Opløsning. Saltet faas herved i udmærket smukke og store Krystaller. Af 4 g Platodiamminsalt fik jeg over 2 g Krystaller af over 1 cm Længde og omtr. 0.5 cm tykke. Kaliumsaltet kan naturligvis faas paa samme Maade. Men begge Salte kunde ogsaa fremstilles direkte af den fra Chlornatrium skilte oprindelige Opløsning af Syren ved at tilsætte den af Platinmængden beregnede Mængde Chlorkalium eller Salmiak.

Saaledes opvarmedes 25 g krystalliseret Natriumplatinchlorid med 250 ccm absolut Alkohol i 16 Timer som ovenfor S. 234 beskrevet. Det udskilte Kogsalt vejede, efter 4 Ganges Vaskning med Vinaand paa 96 Proc., 4.91 g (ber. 5.21). Til det vinaandige Filtrat sattes 3.3 g Chlorkalium opløst i 70 ccm Vand. Ved svag Opvarmning af Blandingen fik man en klar Vædske, der destilleredes i Kulsyrestrom paa Vandbad til omtr. 125 ccm, som efter Afkøling og Filtrering henstilledes til Krystallisation i en kulsyrefyldt Beholder med Chlorcalcium. De i 3 Sæt udtagne Krystaller vaskedes 2 Gange med lidt Vand paa Skivefiltrum og vejede i lufttør Tilstand 15.05 g. De omkrystalliseredes af lunkent, ganske svagt saltsurt Vand, hvorved 1.56 g Kaliumplatinchlorid blev tilbage, ved Henstand over Chlorcalcium i Kulsyre og gav i Alt 11.68 g klart opløseligt, for metallisk Platin ganske frit Salt (ber. 17.2 g). Den sidste Moderlud gav med Platodiamminchlorid 1.06 g af det ovenfor S. 234 beskrevne Platodiamminsalt, som dog ikke var ganske rent.

Hvad Zeise bemærker om sine Salte, at de selv i Mørke holde sig slet, naar de ere fuldkommen neutrale, men langt bedre, naar de indeholde en selv ganske ringe Mængde Saltsyre, kan jeg fuldstændig bekræfte, ogsaa for Platodiamminsaltets Vedkommende.

Da den eneste krystallografiske Oplysning, Zeise meddeler¹⁾, er, at Forchhammer har fundet Kaliumsaltet hemiprismatisk, Prismets egen Vinkel = $103^{\circ}58'$, Vinklen mellem Prismefladen og Endefladen $112^{\circ}5'$ har Hr. Cand. mag. O. B. Bøggild været saa venlig at maale baade Kalium- og Ammoniumsaltet og at meddele mig følgende udførlige Oplysninger om deres krystallografiske Forhold.

Kalium-Platosemiæthylenchlorid, $K_2Cl_2 \cdot Pt \cdot C_2H_4 \cdot Cl \cdot H_2O$. Tavlens Fig. 1 og Fig. 2. Krystalformen er monoklin hemimorf (sfenoidische Klasse, Groth). De krystallografiske Elementer ere:

$$\begin{aligned} \angle \beta &= 95^{\circ}29\frac{1}{2}' \\ a : b : c &= 0.6374 : 1 : 0.8637. \end{aligned}$$

De iagttagne Flader ere:

$$\begin{aligned} a (100), \quad b_1 (0\bar{1}0), \quad m (120), \quad m_1 (\bar{1}\bar{2}0), \quad (340), \quad t (102), \quad p (10\bar{2}), \quad f (106), \quad (201), \quad (302), \quad (7.0.10), \\ u (146), \quad (\bar{2}54), \quad v_1 (\bar{2}\bar{5}4). \end{aligned}$$

¹⁾ Progr. acad., S. 16, Note.

Fig. 1 viser de Kombinationer, som fandtes paa et Sæt Krystaller, der vare udskilte af en temmelig stærkt sur Opløsning, Fig. 2 dem, som fandtes paa Krystaller, dannede i en svagt sur Opløsning. De øvrige ovenfor nævnte Former forekomme kun paa enkelte Krystaller og ere meget lidet fremtrædende.

Ikke en eneste Krystal tilhører den med disse Typer enantiomorfe Form. Pyramiden ($\bar{2}54$) paa højre Side er vel fundet i enkelte Tilfælde, men er altid langt mindre udviklet end ($\bar{2}\bar{5}4$); Pyramiden (146) er kun fundet paa højre Side. Alligevel er selv den koncentrerede Opløsning af Saltet optisk inaktiv.

	Middelværdi.	Grænseværdier.	Antal Observ.	Beregnet Værdi.
* 100 : 120	$51^{\circ}45\frac{1}{2}'$	$51^{\circ}39\frac{1}{2}' - 51^{\circ}50'$	6	
* 102 : 120	$67^{\circ}41'$	$67^{\circ}18' - 67^{\circ}52'$	10	
* 102 : $\bar{1}02$	$68^{\circ} 9'$	$67^{\circ}51' - 68^{\circ}28'$	10	
100 : 102	$52^{\circ} 9\frac{1}{2}'$	$51^{\circ}44' - 52^{\circ}36'$	7	$52^{\circ} 9\frac{1}{2}'$
100 : $10\bar{2}$	$59^{\circ}43'$	$59^{\circ}18' - 59^{\circ}59'$	7	$59^{\circ}41\frac{1}{2}'$
$10\bar{2}$: 120	$71^{\circ}47\frac{1}{2}'$	$71^{\circ}45' - 71^{\circ}50'$	4	$71^{\circ}48'$
100 : 342	$40^{\circ}24'$		1	$40^{\circ}25\frac{1}{2}'$
201 : 100	$19^{\circ}29'$		1	$19^{\circ}32'$
302 : 100	$24^{\circ}58\frac{1}{2}'$		1	$25^{\circ} 5'$
7.0.10 : 100	$43^{\circ}10'$		1	$43^{\circ}37'$
106 : 100	$72^{\circ} 1'$	$70^{\circ}56' - 73^{\circ}16'$	3	$72^{\circ} 5'$
146 : 102	$34^{\circ}31'$	$34^{\circ}10' - 35^{\circ}15'$	6	$34^{\circ}27'$
146 : 120	$57^{\circ} 9'$	$56^{\circ}43' - 57^{\circ}27'$	4	$57^{\circ} 2'$
146 : $\bar{1}02$	$54^{\circ}41'$	$54^{\circ}19' - 54^{\circ}56'$	5	$54^{\circ}45\frac{1}{2}'$
146 : $\bar{1}20$	$77^{\circ}54'$	$77^{\circ}34' - 78^{\circ}20'$	6	$77^{\circ}52'$
$\bar{2}\bar{5}4$: $\bar{1}00$	$68^{\circ}12'$	$67^{\circ}11\frac{1}{2}' - 69^{\circ}30\frac{1}{2}'$	12	$68^{\circ}20'$
$\bar{2}\bar{5}4$: $\bar{1}20$	$108^{\circ} 3'$	$107^{\circ}30' - 109^{\circ} 6'$	6	$107^{\circ}52\frac{1}{2}'$
$\bar{2}\bar{5}4$: $\bar{1}20$	$39^{\circ} 2'$	$35^{\circ}41' - 40^{\circ}18'$	9	$40^{\circ}10\frac{1}{2}'$

Grunden til de store Variationer i Vinklerne for ($\bar{2}\bar{5}4$) er, at denne Flade altid er mere eller mindre krummet henimod ($\bar{1}20$). — Tvillinger ere ikke iagttagne.

Vægtfylden maalt ved Nedsækning i Æther = 2.88. Haardheden 1—2. Meget svag Spaltelighed efter (100), (102) og maaske flere Tværdomer, forøvrigt muslet Brud. Farven gul. Pleochroisme temmelig svag; for Straaler, der svinge \neq b-Axen, er Farven gul med svagt grønlig Nuance, for alle andre Svingningsretninger gul med svag brunlig Nuance.

Krystallerne ere optisk toaxede med negativ Karakter. De optiske Axers Plan er lodret paa Planet gennem a- og c-Axerne. Den første Halveringslinie, som tillige er Axe

for den største Elasticitet, ligger i dette sidste Plan og danner med c-Axen en Vinkel paa 22° i den stumpede Axelvinkel β . Ved Benyttelse af det Prisme, der dannes af (102) og $(\bar{1}00)$, bestemtes den største Brydningsindex

$$\gamma = 1.717.$$

Ved det samme Prisme faas en Brydningsindex $= 1.627$ for en Svingningsretning, der ligger i Axerne a og b's Plan og med den første af disse danner en Vinkel paa $41^\circ 50\frac{1}{2}'$. Dobbeltbrydningen bliver altsaa særdeles stor.

Axebilledet i konvergent Lys viser ingen udpræget horizontal Dispersion. Den ydre Axevinkel i Luft, 2E er

for rødt Lys (Svingningstal 665.9) 46° ,
 for Natriumlys 47° ,
 for blaat Lys (Svingningstal 488.5) $48\frac{1}{2}^\circ$,

altsaa $v > \rho$.

Ammonium-Platosemiæthylenchlorid, $\text{NH}_4.\text{Cl}_2.\text{Pt}.\text{C}_2\text{H}_4.\text{Cl}.\text{H}_2\text{O}$, (Fig. 3), er isomorft med Kaliumsaltet med meget nær de samme Axeforhold.

$$\angle \beta = 95^\circ 29'$$

$$a : b : c = 0.6456 : 1 : 0.8690.$$

De iagttagne Flader ere: (100), m (120), m_1 ($\bar{1}20$), (130), t (102), p ($10\bar{2}$), f (011), (0 $\bar{1}1$), y ($72\bar{4}$).

Krystallerne ere til Dels udviklede efter de samme Typer som Kaliumsaltets. Den mest gennemgaaende Forskel er, at Pyramiden ($\bar{2}54$) altid mangler, medens den næsten altid findes hos Kaliumsaltet. Undertiden findes baade (102) og ($10\bar{2}$), undertiden kun det første. Enkelte Krystaller ere mere karakteristisk udviklede, som Fig. 3 udviser. Da dette imidlertid er saa faa, ere Forholdene vedrørende Enantiomorfien ikke saa sikre som hos Kaliumsaltet. Dog tilhøre alle de forhaandenværende Krystaller samme Form.

	Middelværdi.	Grænseværdier.	Antal Observ.	Beregnet Værdi.
* 100 : 120	$52^\circ 7'$	$51^\circ 59\frac{1}{2}' - 52^\circ 11'$	5	—
* 100 : 102	$52^\circ 19'$	$51^\circ 57' - 52^\circ 42'$	7	—
* $\bar{1}00 : \bar{1}02$	$59^\circ 52'$	$59^\circ 43' - 59^\circ 63'$	3	—
102 : $\bar{1}02$	$67^\circ 42'$	$67^\circ 30' - 68^\circ 0'$	3	$67^\circ 49'$
120 : 102	$67^\circ 35'$	$67^\circ 14' - 67^\circ 54'$	3	$67^\circ 57'$
100 : 130	$63^\circ 8'$		1	$63^\circ 7\frac{1}{2}'$
102 : 011	$50^\circ 39'$		1	$50^\circ 13'$
$\bar{1}02 : 011$	$51^\circ 42'$		1	$52^\circ 4'$

	Middelværdi.	Grænseværdier.	Antal Observ.	Beregnet Værdi.
120 : 011	55°43'		1	55°53'
$\bar{1}20 : 011$	61°34'		1	61°50'
10 $\bar{2}$: 72 $\bar{4}$	38°23'		1	38°34'
120 : 72 $\bar{4}$	46°34'	46°30'—46°38'	2	46°40'
$\bar{1}20 : 72\bar{4}$	65°47'		1	64°44'

Vægtfylden maalt ved Nedsækning i Svovlkulstof 2.68. Haardhed 1—2. Tydelig Spaltelighed efter (100), ellers næsten muslet Brud. Farve og Pleochroisme nøjagtig som hos Kaliumsaltet.

Krystallerne ere optisk toaxede med negativ Karakter. De optiske Axers Plan lodret paa Planet gennem a- og c-Axerne ligesom hos Kaliumsaltet. Den første Halveringslinie, som falder sammen med Axen α , ligger i dette sidste Plan og danner med c-Axen en Vinkel paa $8\frac{1}{2}^\circ$ i den stumpe Axevinkel β . Den ydre Axevinkel i Luft for Natriumlys

$$2E = 32\frac{1}{2}^\circ,$$

$$v > \rho.$$

Ved Benyttelse af Prismet (102) : ($\bar{1}00$) faas

$$\gamma = 1.702,$$

endvidere en Brydningsindex = 1.623 for en Retning, der ligger i Axerne α og β 's Plan og med den første af disse danner en Vinkel paa $55^\circ 21'$.

I de optiske Forhold er altsaa ogsaa Isomorfin med Kaliumsaltet meget fremtrædende.

Ligesom Fremstillingen af Zeise's Syre efter den af ham angivne Fremgangsmaade er noget usikker, saaledes er det samme Tilfældet med Fremstillingen af Cossa's Platodiammin-Platosemidiamminchlorid efter den af ham anvendte, oprindelig af Reiset angivne Fremgangsmaade, nemlig flere Timers Kogning af Magnus' Salt med en koncentreret Opløsning af Ammoniumnitrat, idet det Punkt, hvor man faar det største Udbytte af det nævnte Platodiamminsalt, og det, hvor man slet intet faar, ligge meget nær ved hinanden. Jeg har derfor anvendt en anden Fremgangsmaade, som Cossa vel ogsaa nævner¹⁾, men ikke benytter som Fremstillingsmaade, men kun til at bevise Saltets Forhold til Platosemidiamminchlorid, nemlig Opvarmning af sidstnævnte Salt med Overskud af Saltsyre. Vælges nemlig hertil den rette Mængde Saltsyre og den rette Opvarmningsvarighed, kan man indrette sig saaledes, at man strax faar Saltet rent.

¹⁾ l. c. S. 22.

2 g Platosemidiamminchlorid opvarmes med 130 ccm normal Saltsyre (omtr. 20 Mol.) i en Flaske, som næsten fuldstændig fyldes deraf, og som lukkes med et paalagt Uhrglas, i 30—36 Timer paa Vandbad. Naar Uhrglasset passer godt og Flaskehalsen rager et passende Stykke op over Vandbadet, fordampes der saa at sige Intet af Indholdet. Naar en lille udtagen Prøve ved Afkøling til almindelig Temperatur ikke mere udskiller Platosemidiamminchlorid, tilsættes efter Afkøling en Opløsning af 1.2 g Platodiamminchlorid (lidt over 1 Mol. paa 2 Mol. Platosemidiamminchlorid). Herved udskilles strax Cossa's Platodiamminsalt i glinsende Blade, og vel at mærke uden Indblanding af Magnus' Salt eller i alt Fald med næppe vejelige Spor deraf. Bundfaldet vaskes med koldt Vand til neutral Reaktion, derpaa en Gang med Vinaand for Sugerens og lufttørres. Udbyttet var i 2 Forsøg 2.50 og 2.55 g (ber. 3 g). Af Moderluden kan ved Inddampning og Afkøling vindes mere Salt, men det er ikke rent. Det til Fremstillingen anvendte Platodiamminchlorid behøver ikke at være rent. Det ammoniakalske Filtrat fra Fremstillingen af Platosemidiamminchlorid (af Ammoniumplatinchlorure) kan afdampes med Ammoniak, indtil alt Overskud af Ammoniak er fordampet, og det farveløse Filtrat, som foruden Platodiamminchlorid kun indeholder Salmiak, kan meget godt benyttes som Fældningsmiddel. Hvor meget Platodiamminchlorid Vædsken indeholder, bestemmes let ved at fælde en aliquot Del deraf med Kaliumplatinchlorure og veje det dannede Magnussalt.

Mere end 36 til 40 Timer er det ikke hensigtsmæssigt at opvarme Platosemidiamminchlorid med Saltsyre i de angivne Forhold. Ved et Forsøg, hvor jeg havde anvendt 5 g Platosemidiamminchlorid og opvarmet 50 Timer, var der dannet noget Ammoniumplatinchlorure, saa at det fældede Cossa's Salt indeholdt noget Magnussalt (dog kun 0.3 g), som blev tilbage, naar Saltet opløstes i kogende Vand. Af Filtratet vandt jeg 6.3 g rent Cossa's Salt (beregnet efter Fradrag af det erholdte Magnussalt: 7.27 g). Metoden frembyder derfor baade i Sikkerhed og Udbytte store Fortrin for Reiset's.

Af Platodiamminsaltet har jeg fremstillet Kaliumsaltet ganske som Cossa angiver. Ogsaa om dette Salt har Hr. Bøggild været saa venlig at meddele mig følgende krystallografiske Oplysninger:

Kalium-Platosemidiamminchlorid, $K_2Cl_2 \cdot Pt \cdot NH_3 \cdot Cl \cdot H_2O$, (Fig. 4), krystalliserer rhombisk (rhombisch-bipyramidale Klasse, Groth). Axeforholdet er:

$$a : b : c = 0.6310 : 1 : 0.8231.$$

Herved saavel som ved Fladernes Fordeling viser det stor Lighed med Zeise's Kaliumsalt. De iagttagne Flader, som ere særdeles godt egnede til Vinkelmaaling, ere: $a(100)$, $m(120)$, $t(102)$. Krystallerne ere alle udviklede som gengivet paa Fig. 4. (100) er altid meget smal og kan ofte mangle.

	Middelværdi.	Grænseværdier.	Antal Observ.	Beregnet Værdi.
* 120 : $\bar{1}20$	104°50'	104°46'—104°55'	4	—
* 100 : 102	56°53'	56°47'—56°56'	4	—
120 : 100	52°25½'	52°21'—52°34'	4	52°25'
102 : $\bar{1}02$	66°16'	66°11'—66°20'	3	66°14'
120 : 102	70°30'	70°21'—70°38'	3	70°32'

Haardhed 1—2. Ingen tydelig Spaltelighed findes. Farven rødgul, noget forskellig i forskellige Partier af samme Krystal, undertiden mere rødlig, undertiden mere gullig. Pleochroismen meget karakteristisk:

a gullig rød,
b rødlig gul,
c kraftig gul eller rød, henholdsvis i de mere gullige eller rødlige Partier af Krystallen.

Den optiske Orientering er:

$$a = c,$$

$$b = a,$$

$$c = b.$$

Den spidse Bisectrix \neq α -Axen; Krystallerne altsaa optisk negative; den indre Axevinkel

$$2V = c. 64^\circ.$$

Ved Hjælp af Prismerne (100) : ($\bar{1}02$) og (100) : ($\bar{1}20$) faas:

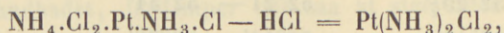
$$\alpha = 1.5438,$$

$$\gamma = 1.5754.$$

Overensstemmelsen med Zeise's Kaliumsalt viser sig altsaa ogsaa i de optiske Forhold, bl. a. ved de optiske Axers Orientering og Dobbeltbrydningens Art.

Ammonium-Platosemiamminchlorid, $\text{NH}_4.\text{Cl}_2.\text{Pt}.\text{NH}_3.\text{Cl}.\text{H}_2\text{O}$, har Cossa ikke fremstillet. Da det dog i flere Henseender syntes mig at frembyde Interesse, har jeg fremstillet det ad samme Vej som Kaliumsaltet, altsaa ved at sønderdele den kogende, svagt saltsure Opløsning af Platodiamminsaltet med den beregnede Mængde Ammonium-platinchlorure. Efter fuldstændig Afkøling filtreredes fra det dannede Magnussalt, og Filtratet inddampedes, indtil der begyndte at dannes Krystaller, hvorpaa det Hele afkøledes

med Vandbadet. Efter 24 Timer havde der da udskilt sig en gul krystallinsk tungt-opløselig Forbindelse, dog ikke i stor Mængde, som imidlertid ved nærmere Undersøgelse viste sig at være Platosemidiamminchlorid, dannet, idet:



ganske overensstemmende med hvad Cossa¹⁾ meddeler, at man ved i længere Tid at koge en Opløsning af hans Kaliumsalt med en Salmiakopløsning faar udskilt Platosemidiamminchlorid.

Filtratet fra det dannede Platosemidiamminchlorid koncentreredes da videre over Svovlsyre ved almindelig Temperatur, hvorved Ammoniumsaltet af Cossa's Syre erholdtes i temmelig store, glinsende orangerøde Prismer, ganske af samme Form som Kaliumsaltet. Saltet forvitrer over Svovlsyre og taber derved meget langsomt 1 Mol. Vand, som det optager igen ved Henstand over Vand, men paany taber ved 98°. Den vandige Opløsning udskiller med Platodiamminsalte strax og næsten fuldstændigt Platodiamminsaltet i gule-glinsende kvadratiske Blade.

0.5713 g lufttørt Salt tabte over Svovlsyre til konstant Vægt meget langsomt 0.0289 g = 5.06 Proc. (ber. for 1 Mol. H₂O = 5.08), vejede efter 24 Timers Henstand over Vand igen 0.5713 g og tabte derpaa ved 24 Timers Henstand ved 98° paany 0.0289 g.

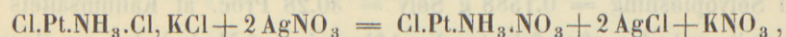
Af særegen Betydning for Forklaringen af Konstitutionen af Zeise's og Cossa's Salte er deres Forhold overfor Sølvsalte. Herom meddeler Cossa, at der ved et Overskud af Sølvnitrat af hans Kaliumsalts kolde og fortyndede Opløsning kun udfældes $\frac{2}{3}$ af Chloret som Chlorsølv, nemlig alt Kaliumchloridets og Halvdelen af Platosemidiamminchloridets Chlor (precipitano allo stato di cloruro d'argento appena i due terzi del cloro, cioè tutto il cloro del cloruro potassico e metà del cloro di platosemiammina²⁾). Zeise giver vel ikke en saa præcis Oplysning, men det fremgaar med fuld Sikkerhed af hans Afhandling, at han antog, at hans Kaliumsalt forholdt sig paa samme Maade. Medens det ikke er lykkedes Cossa trods flere Forsøg at fremstille den med Chlorkalium forbundne Del af hans Kaliumsalt for sig, mener Zeise at have fremstillet Forbindelsen C₂H₄,PtCl₂ som saadan (ved at behandle en koncentreret Opløsning af Ammoniumsaltet med Brintplatinchlorid og passende Inddampning af Filtratet fra Platinsalmiaken). Han fremhæver nu stærkt, at den koldtvandige Opløsning af denne Forbindelse med Sølvnitrat

¹⁾ Mem. d. R. Accad. d. Scienze di Torino [2], 41, 17.

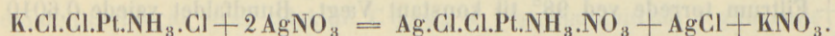
²⁾ l. c. S. 15.

kun udskiller en Del af Chloret som Chlorsølv, medens Resten først fældes af Filtratet efter den deri indeholdte Forbindelses fuldstændige Sønderdeling ved Henstand eller Opvarmning. Vel meddeler han ingen Talstørrelser. Men at han mener, at det er Halvdelen af Chloret, som fældes i Kulden i Form af Chlorsølv, kan der dog ingen Tvivl være om. Thi paa Grundlag af dette Forøg slutter han¹⁾: «alteram chlorinæ partem in hocce connubio [C₂H₄,PtCl₂] eo adesse modo quo in chloridis metallicis, alteram vero eodem modo ligatam atque in iis connubiis, quæ aether chloricus et aether hydrochloricus vulgo audiunt», og han giver derfor²⁾ denne Forbindelse en saadan Formel, at Halvdelen af Chloret tænkes bunden til Platin, Halvdelen til Æthylen, altsaa med vore Atomvægte Cl.Pt.C₂H₄.Cl. Da han nu tillige finder, at Chlorkaliumdobbeltsaltet forholder sig analogt overfor Sølvnitrat³⁾, at dette altsaa i Kulden ogsaa deraf kun fælder en Del af Chloret som Chlorsølv, og der for ham selvfølgelig ikke er nogen Tvivl om, at i Kaliumchloridet alt Chloret fældes, saa er det klart, at ogsaa Zeise mener, at i hans Kaliumsalt de $\frac{2}{3}$ af Chloret udskilles ved Sølvnitrat i Form af Chlorsølv.

I det sidste Brev, jeg modtog fra Blomstrand (Septbr. 1897), skrev han imidlertid, at han havde Grund til at tro, at Cossa's Kaliumsalt sønderdeltes ved Sølvnitrat ikke, saaledes som denne Forfatter angiver, nemlig under Udskillelse af 2 Mol. Chlorsølv, men at Forholdet var ganske analogt med Kaliumplatinchlorures overfor Sølvnitrat. Medens Reaktionen efter Cossa er:



skulde den efter Blomstrands Mening være:



Der skulde altsaa efter Blomstrands Opfattelse til Sønderdelingen vel medgaa 2 Mol. Sølvnitrat paa 1 Mol. Kaliumsalt, ganske som Cossa angiver, men medens Bundfaldet efter Cossa bestaar af 2 Mol. Chlorsølv, skulde det efter Blomstrand være en Blanding af 1 Mol. Chlorsølv og 1 Mol. af Dobbeltsaltet Ag.Cl.Cl.Pt.NH₃.NO₃.

Hvorvidt Blomstrand har udført kvantitative Forsøg for at støtte sin Opfattelse, vides ikke. Af hans Udtryk i Brevet kan Intet sluttes. I hans efterladte Arbeidsjournaler findes, som Hr. Dr. Hj. Löndahl har været saa venlig at skaffe mig Oplysning om, Intet desangaaende, og i Universitetslaboratoriet i Lund er man nærmest tilbøjelig til at tro, at han kun har udført «något kvalitativt försök» angaaende Spørgsmaalet. Dette er forresten i det foreliggende Tilfælde ogsaa tilstrækkeligt til at give et bestemt Indtryk af, at

¹⁾ Progr. acad. p. 13.

²⁾ Pogg. Ann. 21, 542.

³⁾ Progr. acad. p. 19.

Reaktionen ikke forløber ganske, som Cossa angiver. Thi i saa Fald maatte 1° Bundfaldet bestaa af hvidt Chlorsølv; 2° den ovenstaaende Vædske indeholde alt Platinet i Form af $\text{Cl.Pt.NH}_3.\text{NO}_3$ og altsaa efter al Sandsynlighed være gul. Men ingen af Delene finder Sted. Bundfaldet er chamoisgult, den ovenstaaende Vædske er aldeles farveløs, og den indeholder højst Spor af Platin. Men ved et kvantitativt Forsøg maatte det desuden vise sig, hvis Blomstrands Opfattelse er den rette, at Bundfaldets Vægt er 158.8 Proc. af det anvendte (vandholdige) Kalium-Platosemiamminchlorids, medens det, hvis Cossa's Opfattelse er den rette, kun skal veje 76.4 Proc. af det anvendte Kaliumsalts Vægt. Dette Forsøg syntes derfor af afgørende Betydning, og da det var uvist, om Blomstrand havde foretaget det, og hans Resultat i alt Fald ikke forelaa, har jeg udført Forsøget. Resultatet deraf viser, som det vil ses af det Følgende, at Blomstrand ikke kan have gjort det kvantitative Forsøg.

0.5245 g Kalium-Platosemiamminchlorid opløstes i 50 ccm koldt Vand. Opløsningen fældedes med 24.95 ccm Sølvnitratopløsning, hvoraf 100 ccm = 0.67137 g Cl = 2.0440 g Ag. Det chamoisgule Bundfald filtreredes efter Omrøring strax paa et ved 98° tørret, vejet Filtrum¹⁾, 50 ccm af Filtratet titreredes med en Kogsaltopløsning, hvoraf 20 ccm = 10.75 ccm af den nævnte Sølvopløsning. Der forbruges 21.3 ccm. af Kogsaltopløsningen, svarende til 11.45 ccm Sølvopløsning. Alle 75 ccm Filtrat havde altsaa indeholdt 17.18 ccm Sølvopløsning. Til Dannelsen af det chamoisgule Salt var følgelig forbrugt 24.95 — 17.18 = 7.77 ccm Sølvopløsning = 0.1588 g Sølv = 30.28 Proc. af Kaliumsaltets Vægt. Det chamoisgule Salt vaskedes efter fuldstændig Afdrypning af Moderluden een Gang med Vand, derpaa med Vinaand af 95 Proc. Tr., hvorved Vaskevædsken meget hurtig blev sølvfri. Bundfald + Filtrum tørrede ved 98° til konstant Vægt. Bundfaldet vejede 0.6010 = 114.58 Proc. af det anvendte Kaliumsalts Vægt.

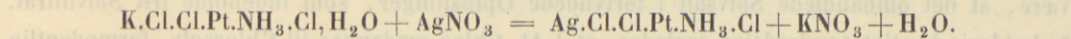
Da dette Resultat afveg baade fra Cossa's og Blomstrands Opfattelse af Processen, anmodede jeg Hr. Dr. phil. S. P. L. Sørensen om at gentage Forsøget uden at meddele ham andet om mit Resultat, end at det var anderledes, end jeg havde Grund til at vente. Dr. Sørensen opløste da

0.4032 g af Cossa's Kaliumsalt i 50 ccm Vand, tilsatte 25 ccm af samme Sølvopløsning, som jeg havde brugt, og frafiltrerede 50 ccm. af Vædsken. Disse brugte 11.82 ccm af en Rhodanammoniumopløsning, hvoraf 10 ccm = 10.75 ccm af Sølvopløsningen. De 50 ccm Filtrat indeholdt altsaa 12.71 ccm Sølvopløsning, alle 75 ccm følgelig 19.06 ccm. Til Bundfaldets Dannelse var herefter brugt 25 — 19.06 = 5.94 ccm Sølvopløsning = 0.1214 g Sølv = 30.11 Proc. af Kaliumsaltets Vægt. Bundfaldet vejede, vasket og tørret som ovenfor, 0.4600 g = 114.10 Proc. af Kaliumsaltets Vægt.

¹⁾ Bedst vædes dette med Vand, og det først gennemløbende Filtrat benyttes ikke.

Resultatet var da ganske det samme som i mit Forsøg.

Heraf følger, at Bundfaldet ligefrem er dannet ved, at 1 At. Sølv er traadt i Stedet for 1 At. Kalium i Cossa's Salt, at der ved dets Dannelse ikke er brugt 2 Mol. Sølvnitrat, som baade Cossa og Blomstrand antog, men kun 1, og at Dannelsesligningen ligefrem er:

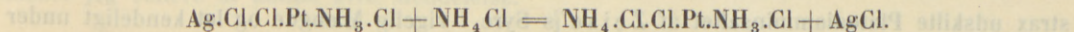


Herefter beregnes til Sølvsaltets Dannelse et Forbrug af 29.76 Proc. Sølv (fundet 30.27 og 30.11 eller 1.05 i Steden for 1 At. Sølv) og en Vægt af det tørre Sølvsalt = 113.58 Proc. af Kaliumsaltets (fundet 114.58 og 114.10). Bundfaldet indeholder derfor, som rimeligt er, et Spor af frit Chlorsølv, hidrørende fra en videregaaende Sønderdeling. For en Sikkerheds Skyld foretog jeg dog endnu følgende Forsøg.

0.5205 g af mit ovennævnte Sølvsalt smeltedes med Natriumcarbonat og gav 0.3703 g Pt + Ag = 71.14 Proc. og 0.5142 g Chlorsølv.

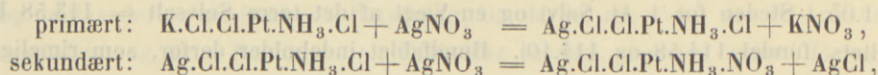
		Beregnet.	Fundet.
Pt + Ag	303	71.04	71.14
NH ₃	17	3.99	
3 Cl	106.5	24.97	24.44
Ag.Cl ₂ .Pt.NH ₃ .Cl	426.5	100.00	

Endel af det af Dr. Sørensen erholdte Bundfald blev revet sammen med et Overskud af fortyndet Salmiakopløsning, hvorved dannedes Chlorsølv og et gult Filtrat, som med Platodiamminchlorid strax udskilte Cossa's Platodiamminsalt i glinsende, gule kvadratiske Tavler og i rigelig Mængde. Det tilbageblivende Chlorsølv var paa en ganske ubetydelig, næppe vejelig, sort Rest nær opløseligt i koldt fortyndet Ammoniak og fældedes af denne Opløsning med fortyndet Salpetersyre i sædvanlig Form. Heraf følger, at Sølvsaltet er sønderdelt efter Ligningen:



Da Forsøgene saaledes førte til uventede Resultater, skrev jeg 18. Jan. 1899 til Professor Cossa om Sagen. I sit overordentlig venlige Svar meddelte han mig da, at han i 1890 anvendte en meget fortyndet Opløsning af sit Kaliumsalt og fældede den med en fortyndet Opløsning af 3 Mol. Sølvnitrat, altsaa med den til Fældning af alt Chlor som Chlorsølv nødvendige Mængde. Efter Henstand filtreredes, og i en aliquot Del af Filtratet bestemtes den uforbrugte Sølvmenge, som viste sig at være tilnærmelsesvis $\frac{1}{3}$ af den anvendte. Efter at have modtaget mit Brev har Prof. Cossa været saa elskværdig at gentage Forsøget, saaledes som jeg har udført det, og i mere koncentreret Opløsning, og han

er da kommet til samme Resultat som jeg: «Io sono persuaso con Voi» — skriver han — «che in soluzioni non troppo diluite si formi realmente il sale argentico AgCl , $\text{Cl.Pt.NH}_3.\text{Cl}$, ma che questo sale abbia una esistenza poco stabile e si decomponga coll'acqua. — — Ma io credo di potere ancora sostenere che non tutti e tre gli atomi di chloro del mio sale si comportano nello stesso modo come vorrebbe Werner.» Resultatet synes da at være, at det omhandlede Sølv salt i fortyndede Opløsninger, som indeholde frit Sølvnitrat, forholdsvis hurtigt sønderdeles saaledes, at 1 At. Chlor omdannes til Chlorsølv, formodentlig under Dannelse af den af Blomstrand antagne Forbindelse. Altsaa:



saa at der under disse Forhold i Virkeligheden tilnærmelsesvis forbruges 2 Mol. Sølvnitrat. Det forekommer mig dog, at det kun er den primære, nøje undersøgte Proces, som kan give Oplysning om Kaliumsaltets Konstitution, og det maa indrømmes, at den stemmer lige saa godt med Werner's som med Blomstrand's Theori.

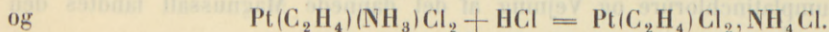
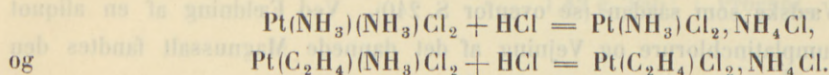
Saa fuldstændigt som for Cossa's Salt kan nu Beviset ikke føres for, at ogsaa Zeise's Kaliumsalt danner et tilsvarende Sølv salt, som fremkommer ved simpel Dobbeltkomposition deraf med 1 Mol. Sølvnitrat. Dertil er Zeise's Sølv salt altfor ubestandigt og tillige langt lettere opløseligt i Vand end Cossa's. Efter følgende Forsøg kan der dog ingen Tvivl være om, at Forholdene ere ganske analoge for begge. Til en Opløsning af 0.5 g af Zeise's Kaliumsalt sattes nøjagtigt 1 Mol. Sølvnitrat, og det derved dannede gullige Bundfald filtreredes strax fra. Filtratet viste sig at indeholde Sølv som Ion, altsaa ikke Chlor som Ion, saa at 1 Æquivalent Sølvnitrat er tilstrækkeligt til at udskille Alt, hvad der kan fældes med Sølv salte. Bundfaldet vaskedes nogle Gange med Vinaand af 96 Proc. Tr., hvorved der opløstes noget og dekomponeredes noget, tilsidst med Æther og lufttørredes derpaa. Det vejede da kun omtr. Halvdelen af det anvendte Kaliumsalt og maa altsaa være langt lettere opløseligt i Vand end Sølv saltet af Cossa's Syre. Det tørre Bundfald gav med Salmiakopløsning Chlorsølv og et Filtrat, som med Platodiamminchlorid strax udskilte Platodiamminsaltet af Zeise's Syre i rigelig Mængde og let kendeligt under Mikroskopet, om det end var ledsaget af en ringe Mængde Urenheder.

Men naar Zeise's Kaliumsalt saaledes til sin Sønderdeling kun bruger 1 Æqv. Sølvnitrat, forekommer det mig i høj Grad sandsynligt, at hans Chloridum platinae inflammabile, hvis det virkelig var sammensat $\text{Cl.Pt.C}_2\text{H}_4.\text{Cl}$, saaledes som han antager, ikke efter Analyse, men fordi det med Chlorkalium og Chlorammonium giver henholdsvis Kalium- og Ammonium-Platosemiæthylenchlorid, slet ikke vilde fældes af Sølvnitrat. Da dette imidlertid sker, hvad Zeise's omhyggelig beskrevne Forsøg¹⁾ utvivlsomt

¹⁾ Progr. acad. § 15; Pogg. Ann. 21, 509.

viser, har nævnte Forbindelse sikkert ikke den af Zeise antagne Sammensætning, men er sandsynligvis $\text{HCl} \cdot \text{Cl} \cdot \text{Pt} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{Cl}$, altsaa selve Syren til Zeise's Salte. Hermed stemmer baade hans Fremstillingsmaade af den rene Forbindelse (Fældning af Ammoniumsaltet med Brintplatinchlorid) og dennes Egenskaber.

I det Foregaaende er det paavist, at der til Analogien mellem Formlerne for Zeise's og Cossa's Salte svarer paafaldende Analogier i Egenskaberne. Vel ere Kalium- (og Ammonium-) Saltene i de to Rækker ikke isomorfe i stræng Forstand, idet Zeise's ere monokline, Cossa's rhombiske, men baade i Axeforholdene, Fladernes Fordeling, de optiske Axers Orientering og Dobbeltbrydningens Art viser der sig dog stor Overensstemmelse. Ammonium- og Kaliumsaltene ere i begge Rækker letopløselige og indeholde alle 1 Mol. Vand. Ogsaa mange andre Metalsalte ere letopløselige, kun Sølv- og Thalliumsaltene ere i begge Rækker tungtopløselige, om end Cossa's ere langt tungere opløselige end Zeise's. Platodiamminsaltene ere i begge Rækker næsten uopløselige og vandfrie. Cossa's Ammoniumsalt kan dannes af Peyrone's Chlorid og Saltsyre, Zeise's af hans «kulbrintede Platinchlorure-Ammoniak» og Saltsyre, begge efter ganske analoge Ligninger:



Omvendt giver Zeise's Kaliumsalt med Ammoniak hans «kulbrintede Platinchlorure-Ammoniak», Cossa's giver Peyrone's Chlorid, og Dannelsesligningerne ere ogsaa her ganske analoge.

Om nogle vigtige theoretiske Slutninger, som kunne drages af den Konstitution, der ifølge det ovenfor Paaviste maa tillægges Zeise's og Cossa's Salte, men som endnu kræve et bredere experimentalt Underlag, før jeg ønsker at udtale mig nærmere om dem, haaber jeg senere at kunne give Meddelelse.

Derimod vil jeg dog strax tilføje nogle Oplysninger om en hensigtsmæssig Maade til Fremstilling af de to Platinammoniaksalte, som finde Anvendelse i det Ovenstaaende, nemlig Platosemidiamminchlorid (Peyrone's Chlorid) og Platodiamminchlorid (Reiset's 1ste Chlorid). Der findes som bekendt Angivelser nok om begge Dele, men ikke en eneste af dem meddeler Noget om, hvor stort Udbyttet er, eller i hvilket Mængdeforhold Udgangsmaterialerne skulle anvendes. De lide derfor af den kun altfor hyppige Fejl ved

Angivelser af præparative Metoder, at man aldrig er sikker paa at arbejde under samme Forhold som den, der har angivet Fremgangsmaaden.

Som Udgangsmateriale har jeg benyttet Ammoniumplatinchlorure fra Heraeus i Hanau. Dette Salt er, med Undtagelse af at det indeholder en minimal Mængde Magnussalt og 0.9 Proc. Vand, at betragte som kemisk rent og kan købes næsten for samme Pris som det deri indeholdte Platin.

Til Fremstilling af Platosemidiamminchlorid opløses 20 g Ammoniumplatinchlorure i 100 ccm koldt Vand. Den filtrerede Opløsning blandes med 50 ccm $\frac{5}{1}$ normalt Ammoniakvand og henstilles i en med Uhrglas lukket Flaske i 12 til 18 Timer i Isvand, hvorved næsten Alt omdannes til en Grød af Platosemidiamminchlorid og lidt Magnussalt, medens Vædsken er farveløs. De blandede Salte filtreres fra, vaskes under Sugning med Isvand, indtil en Prøve af Filtratet ikke mere giver Bundfald af Magnussalt med Kaliumplatinchlorure, og behandles derpaa paa Filtret med kogende Vand, hvorved Platosemidiamminchloridet opløses, medens 0.9 til 1.0 g Magnussalt bliver tilbage. Til Filtratet sættes $\frac{1}{3}$ Rumfang halvkoncentreret Saltsyre, efter 24 Timers Henstand frafiltreres Platosemidiamminchloridet, vaskes syrefrit med iskoldt Vand, tilsidst med Vinaand og lufttørres. Udbytte 10.7 g. Det ammoniakalske (og salmiakholdige) Filtrat indtørres i Træk og oparbejdes paa Platodiamminchlorid, som nedenfor beskrevet, hvis man ikke har Brug for den for frit Ammoniak befriede Vædske som saadan (se ovenfor S. 240). Ved Fældning af en aliquot Del af den med Kaliumplatinchlorure og Vejning af det dannede Magnussalt fandtes den at indeholde 3.44 g vandfrit Platodiamminchlorid. Man har altsaa:

10.70 g Platosemidiamminchlorid	=	13.30 g $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_4$
1.0 g Magnussalt	=	1.24 g —
3.44 g vandfrit Platodiamminchlorid	=	3.84 g —

18.4 g

Anvendt 20 g $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_4$ med 0.9 Proc. Vand 19.82 g

1.42 g Tab: 7 Proc.

Til Fremstilling af Platodiamminchlorid af 20 g Ammoniumplatinchlorure gaar man frem nøjagtig som ovenfor, men efter de 18 Timers Henstand i Isvand bringes 100 ccm 20 Procents Ammoniakvand i Flasken, og det Hele opvarmes ganske kort Tid paa Vandbad, indtil Alt undtagen Magnussaltet er opløst. Dette filtreres fra (og vejer som ovenfor 0.9 til 1 g), medens det ganske farveløse Filtrat ved frivillig Fordampning i Træk efterlader en aldeles hvid Saltmasse, en Blanding af Platodiamminchlorid og Salmiak. Denne pulveriseres fint i selve Skaalen og udrøres 3 Gange, hver Gang med 100 ccm kold Vinaand paa 80 Proc. Tr., hvorved næsten al Salmiak gaar i Opløsning. Det uop-

løste Salt opløses i 45 ccm varmt Vand, Opløsningen filtreres og fældes efter nogen Afkøling med 4 Rumfang absolut Alkohol. Efter $\frac{1}{2}$ Times Henstand i koldt Vand filtreres det snehvide Salt fra og vaskes for Sugerens 3 Gange med 80 Procents Vinaand og derpaa 1 Gang med absolut Alkohol. Lufttørt vejer da Platodiamminchloridet 15.0 g og er salmiakfrit (det giver ikke Spor af Ammoniak ved passende Opvarmning med Natron).

De 300 ccm Vinaand, hvormed Raaproduktet er behandlet, inddampes til Tørhed, pulveriseres og behandles 1 Gang med 100 ccm og derpaa 1 Gang med 50 ccm kold Vinaand af 80 Proc. Tr. Den herved uopløste Rest bliver sammen med Inddampningsresten af Vaskevinaanden og Moderluden fra 1ste Produkt endnu udtrukket med 40 ccm Vinaand af 80 Proc. Den uopløste Rest opløses i 20 ccm varmt Vand, Opløsningen filtreres og fældes som ovenfor med 80 ccm absolut Alkohol. Det fældede Salt opløses igen i 10 ccm Vand og fældes med 40 ccm absolut Alkohol. Udvasket som ovenfor og lufttørret vejer det 2det Produkt 1.2 g. Man har altsaa:

1 g Magnussalt	=	1.24 g Ammoniumplatinchlorure	
16.2 g Platodiamminchlorid	=	17.16 g	—
		18.4 g	
Anvendt		19.82 g	
		1.42 g Tab: 7 Procent.	

Før jeg slutter denne første Afdeling af mine Undersøgelser om Platinbasernes Konstitution, er det mig en kær Pligt at takke Hr. Cand. mag. Bøggild for hans krystallografiske Bestemmelser, Hr. Dr. phil. S. P. L. Sørensen for velvillig Bistand ved den experimentelle Del af Arbejdet og endelig Carlsbergfondet for dets Understøttelse til Anskaffelse af det til Undersøgelsen anvendte, for Tiden saa kostbare Platinmateriale.

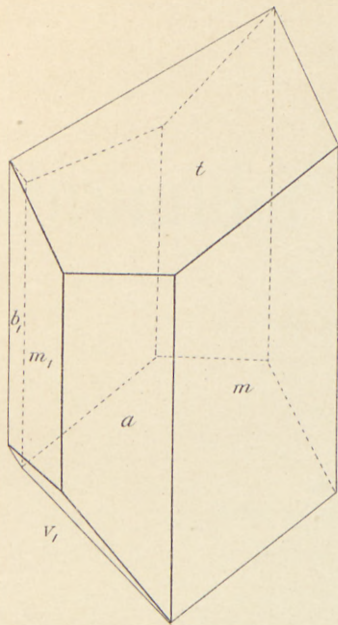


Fig. 1. Zeise's Kaliumsalt.

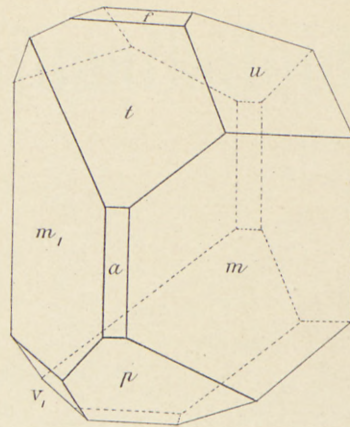


Fig. 2. Zeise's Kaliumsalt.

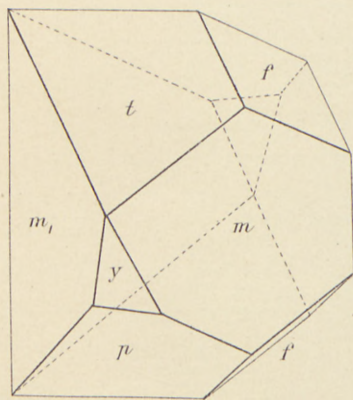


Fig. 3. Zeise's Ammoniumsalt.

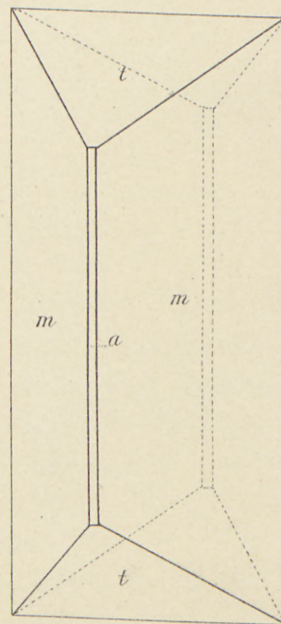


Fig. 4. Cossa's Kaliumsalt.