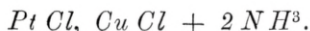


## En Række Dobbeltchlorider, henhørende til Platinbasernes Gruppe.

Af **Julius Thomsen.**

(Meddelt i Mødet d. 29de November 1867\*).

Naar man overgyder Kobberforchlor med en Opløsning af Platintvechlor, opløses den førstnævnte Forbindelse, og Opløsningen indeholder en Blanding af Kobbervchlor og Platinforchlor. Sætter man til denne Opløsning Ammoniakvand, fældes først Kobbervchlorhydrat; men ved et Overskud af Ammoniak opløses Bundfaldet atter, Vædsken bliver blaa af Kobberilteammoniak, og der danner sig et nyt Bundfald, som bestaaer af violette fire-sidede Prismer. Naar dette krystallinske Bundfald befries fra det vedhængende Kobbersalt ved Udvaskning med Vand og dernæst tørres, danner det et graaligt-violet krystallinsk Pulver, som er en Forbindelse af Platin, Kobber, Chlor og Ammoniak, i det Forhold, at dets Sammensætning kan udtrykkes ved den empiriske Formel



Denne Forbindelse har alt tidligere været fremstillet af Millon og Commaille (Compt. rend. LVII, 822), der erholdt den ved Fældning af en Platintvechloropløsning med en concentreret ammoniakalsk Opløsning af Kobberforchlor. De angive ogsaa den ovennævnte Sammensætning, men udtale sig iøvrigt ikke videre angaaende dette Stofs Natur.

Da jeg engang undersøgte Kobberforchlorets reducerende Indvirkning paa Platinopløsningen, dannede sig tilfældigt ved en Tilsætning af Ammoniak dette Bundfald, der strax tildrog sig min Opmærksomhed ved sine eiendommelige Egenskaber, navnlig Tungopløseligheden i Vand. Ved nærmere Undersøgelse viste

\*) See foran S. 219.

Sammensætningen sig at være den ovennævnte, og det var altsaa temmelig klart, at Forbindelsen maatte henhøre til den store Gruppe af Forbindelser, der kunne afledes af Platinbaserne. Ved at gjennemsoge den rige Literatur over dette Emne fandt jeg omsider, at denne Forbindelse havde været fremstillet af Millon og Commaille, men at disse Forskere havde indskrænket sig til navnlig at undersøge Forbindelsens quantitative Sammensætning.

Ved en nærmere Undersøgelse viste Forbindelsen følgende Egenskaber. Ved Opvarmning til  $150^{\circ}$  afgives intet Vand; ved høiere Varmegrad decomponeres Forbindelsen i Chlorammonium, Chlorbrinte, Qvælstof, Kobberforchlor og Platin. Den er næsten uopløselig i Vand og Ammoniak, men opløses temmelig let af fortyndede Syrer, navnlig Saltsyre, og lettest ved Opvarmning; der dannes derved en rød Opløsning, af hvilken der ved Neutralisation atter udskiller sig det oprindelige Salt. Derved blev det muligt at rense det først fremstillede Stof. Ved Opløsning i fortyndet Saltsyre og Overmætning med Ammoniak udfældes Forbindelsen med en renere og smukkere violet Farve og som oftest i større Krystaller, der meget let lade sig udvaske.

Naar man forsigtigt sætter Ammoniak til en Opløsning af Stoffet i Saltsyre, fældes Kobberet saagodtsom fuldstændigt som basisk Chlorkobber, og efter Filtrering erholdes en rød Vædske, der indeholder et Dobbelt salt af Platinforchlor med Chlorammonium foruden et Overskud af Chlorammonium.

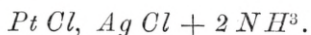
En Vædske af den samme Sammensætning lader sig ogsaa fremstille, naar man opløser Kobberforchlor i Platintvechlor og til denne Vædske, der altsaa indeholder Platinforchlor og Kobbertvechlor, sætter Ammoniak, saalænge der endnu fældes basisk Chlorkobber, og dernæst filtrerer.

Naar til den røde Opløsning af Platinforchlor-Chlorammonium sættes en ammoniakalsk Opløsning af et Kobbertveilt salt i smaa Portioner, dannes det violette Dobbelt salt i smukke Krystaller,

der undertiden blive en Centimeter lange. Paa denne Maade kan Kobber-Platinsaltet fremstilles i renest og smukkeste Tilstand.

Naar til Opløsningen af Platinforchlor-Chlorammonium sættes en ammoniakalsk Opløsning af Chlorzink, Chlornikkel, Chlorcadmium eller salpetersuurt Sølvilte, fældes tilsvarende Forbindelser, hvis Krystalform for de tre førstnævnte Forbindelsers Vedkommende synes fuldkomment analoge med Kobber-Platinsaltet, medens Sølv-Platinsaltet udskiller sig i lange spidse Naale. Alle disse Forbindelser ere tungopløselige i Vand og ligne Kobber-Platinforbindelsen overmaade meget i Egenskaber. De opløses i fortyndede Syrer og udfældes atter af Ammoniak, og med Undtagelse af Sølvsaltet kunne de taale en Opvarmning betydeligt udover Vandets Kogepunkt uden at decomponeres.

Sølv-Platinsaltet decomponeres derimod temmelig let; naar det fældes, er det rosafarvet, men forandrer allerede Farven noget ved Udvaskning. Tørret og opvarmet udvikler det Ammoniak med stor Lethed, og der bliver et grønt Legeme tilbage, som ved yderligere Opvarmning giver Chlorammonium og efterlader en Rest, der bestaaer af Platin og Chlorsølv. Sammensætningen af Saltet er



Zink-Platinsaltet danner ved Fældningen meget lange Krystalnaale, ofte af flere Centimetres Længde; men de ere tillige meget skjøre og vanskelige at opbevare i uskadt Tilstand. Naar man til Opløsningen af Chlorzinkammoniak sætter Platinforchlor-Chlorammonium, danne sig paa Overfladen smaa Naale af Zinkplatinsaltet, der langsomt synke ned igjennem Vædsken og paa deres Vandring voxe til en meget betydelig Størrelse. Saltets Farve er rødguul; det er ligesom Kobbersaltet opløseligt i fortyndet Saltsyre og fældes paany af Ammoniak.

Nikkelplatinsaltet fældes paa samme Maade; det danner, saalænge det er svævende i Vædsken, guldglindsende prismatiske Naale, der vel vise samme almindelige Form som Kobbersaltet,

men Krystallerne ere betydeligt bredere. I tørret Tilstand fremtræder det som et graat Pulver.

Cadmiumplatinsaltet fældes som et teglsteensrødt Krystalmeel med samme Egenskaber som de foregaaende Salte.

Af Svovlbrinte decomponeres disse Forbindelser let, idet der dannes Chlorammonium og Svovlmetaller. Ledes Svovlbrinte til Kobberplatinsaltet udrørt i Vand, saalænge der optages noget, udfældes dog ikke alt Platin, thi en Deel bliver i Opløsningen og farver denne stærkt bruun; men ved Opvarmning fældes Platinet fuldstændigt som Svovlplatin, og Vædsken indeholder kun Chlorammonium, hvis Mængde ligefrem kan bestemmes ved Inddampning. Af de fældede Svovlmetaller bestemmes let Mængden af Platin og Kobber som Platin og Kobberilte.

1 Gram af Kobberplatinsaltet giver

Salmiak . . . 0,451 — 0,453 beregnet 0,454

Platin . . . . 0,425 — 0,420 — 0,420

Kobberilte. . 0,167 — 0,165 — 0,168

hvilket altsaa svarer til den ovenangivne Formel.

Sølvplatinsaltet giver ved Opvarmning en Rest, som bestaaer af Platin og Chlorsølv og i to Forsøg udgjorde for 1 Gram

0,790 — 0,779 beregnet 0,777.

Den deri tilstedeværende Chlormængde udgjorde

0,110 — 0,113 beregnet 0,114.

Det har naturligviis været mig magtpaaliggende at undersøge, i hvilket Forhold disse Forbindelser maatte staae til de tidligere bekendte ammoniakalske Platinforbindelser. I den Henseende ydede Kobberplatinsaltets Decomposition med Svovlbrinte et meget smukt Udgangspunkt. Naar man nemlig decomponerer Forbindelsen partielt med Svovlbrinte, det vil altsaa sige, kun leder saa meget Svovlbrinte til Stoffet udrørt i Vand, at en Deel af Stoffet forbliver udecomponeret, da vil, selv om den udecomponerede Deel kun er meget ringe, Vædsken ikke



indeholde fri Svovlbrinte. Filtrerer man nu Bundfaldet fra, erholdes en rødfarvet Vædske af stærk alkalisk Reaction og Lugt af Ammoniak. Dette allerede i og for sig ret interessante Forhold, at det neutrale Stof ved Decomposition med Svovlbrinte giver en alkalisk reagerende Vædske, kan, som senere skal vises, tjene til at tyde Stoffets rimelige Sammensætning. Den rødfarvede, svagt alkaliske Vædske giver med en svagt ammoniakalsk Kobberopløsning atter det ovennævnte Kobberplatin salt og ligeledes de tilsvarende Salte med de andre Metaller ammoniakalske Opløsninger.

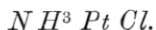
Neutraliseres den frie Ammoniak og inddampes Opløsningen, erholdes Krystaller af Platinforchlor-Chlorammonium. Den røde Opløsning er altsaa netop af samme Beskaffenhed som den, der vindes ved til en Opløsning af Kobberplatin saltet i Saltsyre at sætte Ammoniak, indtil alt Kobber er udfældet.

Det synes heraf at fremgaae, at Kobberet er tilstede i Forbindelsen paa en anden Maade end Platinet, og at de nærmere Bestanddele rimeligviis ere



altsaa Platinforchlor-Chlorammonium + Kobberamid. Med Svovlbrinte vilde denne Forbindelse da give Svovlkobber, Ammoniak og Platinforchlor-Chlorammonium.

Naar den ammoniakalske Opløsning af Platinforchlor-Chlorammonium, som fremkommer ved Svovlbrintens Decomposition, opvarmes, udskiller der sig en meget ringe Mængde af et meget fintkornet, næsten sort Legeme, Vædsken taber sin alkaliske Reaction og viser efter Filtrering en reen gul Farve. Efter Inddampning og Afkøling af Vædsken udkrystalliserer der et guult Salt, hvis Sammensætning og Egenskaber vise, at det er Chlorforbindelsen af Reiset's 2den Platinbase; Sammensætningen er nemlig



Forandringen, som er foregaaet i Vædsken, viser sig ikke alene ved dennes Farveforandring, men ogsaa derved, at den gule

Opløsning ikke mere fælder en ammoniakalsk Kobberopløsning, altsaa ikke giver det oprindelige Kobberplatinsalt.

Det mørke Bundfald, som danner sig ved Opvarmning af den røde Opløsning, er en Forbindelse af Platin, Chlor, Qvælstof og Brint; det exploderer svagt ved Opvarmning, giver Chlorbrinte, Chlorammonium og Qvælstof, idet der bliver omtrent 72 pCt. Platin tilbage i metallisk Tilstand. Det opløser sig i concentreret Saltsyre til en bruun Vædske; men den meget ringe Mængde, i hvilken det fremtræder, har forhindret mig i at anstille en fuldstændig Undersøgelse af dette interessante Stof, der ogsaa synes at være fremkommet ved Peyronnes Undersøgelser over dette Æmne.

Den gule Opløsning af Chlorforbindelsen af Reiset's 2den Base, der altsaa erholdes ved Opvarmning af en ammoniakalsk Opløsning af Platinforchlor-Chlorammonium, omdannes med Letthed ved yderligere Tilsætning af Ammoniak og Kogning. Vædsken bliver ufarvet, og efter stærk Inddampning udkrystalliserer ved Afkjøling Chlorforbindelsen af Reiset's 1ste Platinbase



i den Form, i hvilken Peyronne har fremstillet dem, nemlig som sneehvide, glindsende, yderst let opløselige Naale.

Naar til en Opløsning af dette Stof sættes Chlorforbindelser af forskellige Metaller, dannes en Række Dobbeltchlorider af samme quantitative Sammensætning som de, der danne Gjenstanden for mit Arbeide, men med væsentligt forskellige Egenskaber. De herhenhørende Forbindelser ere først blevne fremstillede af Buckton. Deres almindelige Egenskaber ere følgende: de ere let opløselige i Vand, men udskilles af deres Opløsninger ved Tilsætning af concentreret Saltsyre.

De af mig fremstillede Forbindelser ere derimod meget tungopløselige i Vand, men opløses af Saltsyre; deres Forhold til Vand og Saltsyre er altsaa det omvendte.

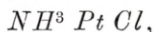
Naar en Opløsning af Chlorforbindelsen af Reiset's 1ste Base eller af de af denne fremstillede Dobbeltchlorider blandes

med en Opløsning af et eller andet iltende Stof i Saltsyre, saasom Salpetersyre, Chromsyre, Jernchlorid, ja selv Kobberchlorid, udfældes et meget lyseguult, i Vand og Syrer næsten uopløseligt Stof, som er Chlorforbindelsen af Gros's Platinbase,

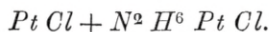


medens en lignende Virkning ikke finder Sted ved de af mig fremstillede Dobbeltchlorider\*).

Som bekjendt har man stillet Magnus's grønne Salt i Klasse med de af Buckton fremstillede Dobbeltchlorider, efterat Peyronne havde viist, at det danner sig ved Fældning af en Opløsning af Platinforchlor i Saltsyre med Chlorforbindelsen af Reiset's 1ste Base. Saltet har den empiriske Sammensætning



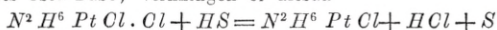
er altsaa isomert med Chlorforbindelsen af Reiset's 2den Base, men betragtes rationelt sammensat i Analogi med Dobbeltchloriderne



Dette Salt slutter sig til de af Buckton fremstillede Dobbeltchlorider ved sin Uopløselighed i Saltsyre og ved Maaden, paa hvilken det fremstilles; men det er forskjelligt fra disse ved sin Uopløselighed i Vand. Derimod nærmer det sig netop af denne Grund til de af mig fremstillede Dobbeltchlorider, og dets Krystalform ligner ogsaa ganske disses, der er et langstrakt fiirsidet Prisme; men det adskiller sig fra disse derved, at det ikke decomponeres ved Kogning med Saltsyre.

Magnus's Salt synes altsaa at danne Overgangen imellem de af mig og de af Buckton fremstillede Dobbeltchlorider, og

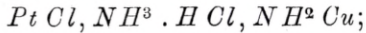
\*) Ved Undersøgelsen af denne Forbindelse gjorde jeg den interessante Iagttagelse, at Chlorforbindelsen af Gros's Base udrørt i Vand fuldstændigt decomponeres af Svovlbrinte, saaledes, at der udfælder sig Svovl og danner sig et i Vand meget let opløseligt Stof, som er Chlorforbindelsen af Reiset's 1ste Base; Virkningen er altsaa



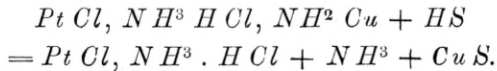
og Stoffet tilbageføres altsaa af Svovlbrinte til det, af hvilket det blev dannet.

det er derfor rimeligt, at der ligger samme almindelige Formel til Grund for begge Rækker, uagtet deres væsentligt forskellige Egenskaber.

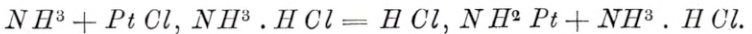
Som ovenfor anført lader de af mig fremstillede Dobbeltchloriders og specielt Kobberplatinsaltets Dannelse og dets Adskillelse ved Syrer og ved Svovlbrinte sig lettest og, som det synes, tilfredsstillende forklare ved at antage Formlen



thi Svovlbrinte giver da, som Forsøget viser, Platinforchlor-Chlorammonium, Ammoniak og Svovlkobber, medens Saltsyre giver en Opløsning af Platinforchlor-Chlorammonium og Kobbertvechlor-Chlorammonium, af hvilke Kali eller Ammoniak fuldstændigt fælder Kobberet af Opløsningen. Svovlbrintens Virkning er altsaa følgende:



Naar dernæst Ammoniak virker paa Platinforchlor-Chlorammonium, dannes Chlorforbindelsen af Reisetts 2den Base og Chlorammonium, efter Schemaet



Der dannes altsaa to analoge Forbindelser, idet det neppe er nogen Tvivl underkastet, at Ammoniak virker paa en lignende Maade paa Platinforchlor som paa Chlorforbindelserne af Alkoholradicalerne. Chlorforbindelsen af Reisetts 2den Base vilde altsaa være Chlorbrinte-Platinamid. Naar denne Forbindelse yderligere paavirkes af Ammoniak, dannes Chlorforbindelsen af Reisetts 1ste Base, idet



der altsaa bliver Chlorammonium-Platinamid. Naar nu til en Opløsning af dette Salt sættes en Opløsning af Kobberchlorid, dannes Bucktons grønne Kobberplatinsalt





Sættes derimod en Opløsning af Platinforchlor til Chlorforbindelsen af Reiset's 1ste Base, dannes Magnus's grønne Salt, hvis Formel altsaa bliver



Sammenligner man disse tre Dobbeltchloriders Formel og Egenskaber, vil man finde, at Magnus's Salt danner en fuldständig Forbindelse imellem de af Buckton og de af mig fremstillede Rækker af Dobbeltchlorider, nemlig

Buckton:  $R Cl, NH^3 . H Cl, NH^2 Pt$  opl. i Vand, uopl. i Saltsyre

Magnus:  $Pt Cl, NH^3 . H Cl, NH^2 Pt$  uopl. — uopl. —

Thomsen:  $Pt Cl, NH^3 . H Cl, NH^2 R$  uopl. — opl. —

idet  $R$  betegner de forskjellige Metaller, som kunne indgaae i disse Forbindelser.

Det synes altsaa heraf at fremgaae, at de af Buckton og de af mig fremstillede ammoniakalske Dobbeltchlorider af Platin tilligemed Magnus's grønne Salt danne een stor Gruppe, hvis almindelige Formel er



idet enten  $R$  eller  $Q$  eller begge disse Led ere Platin. Medens Buckton's Salte fremstilles ved Fældning af en ammoniakalsk Platinforchlorforbindelse med et Chlormetal, dannes de af mig fremstillede Salte ved Fældning af et ammoniakalsk Chlormetal med Platinforchlor. —

Til Slutning skal jeg kun tilføie, at Reduction af Platintvechlor ved Kobberforchlor synes at være den letteste og hurtigste Maade, ved hvilken man kan forskaffe sig en Opløsning af Platinforchlor, der som bekjendt danner Udgangspunktet for alle Platinbasernes Fremstilling.