m The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.bio

Länge nach tief gefurchten Schnabel verlängert; mit schrägen tiefen Orbitalausschnitten. Das äussere Orbitaleck als schief vorwärts gerichtete Spitze weit vortretend. Die vorderen und hinteren Seitenränder bogenförmig in einander übergehend, und besonders die letzteren mit gerundeten Zähnen besetzt. Die Querfurchen sehr schmal und seicht, die hintere in der Mitte einen stumpfen, rückwärts gerichteten Winkel bildend. Auf der Schale ist weder die Genital- noch die Herzregion markirt; auf dem Steinkerne stellt letztere dagegen ein von deutlichen Furchen begrenztes Pentagon dar. Der Abdominalausschnitt schmal und tief. Die Oberfläche der Schale, sowie des Steinkernes, fein und regellos gekörnt.

Über das Platincyanäthyl.

Von **Karl v. Thann.**

Auf den Wunsch des Herrn Prof. Redtenbacher unternahm ich die Darstellung des Äthers der Platinblausäure, welcher um so mehr Interesse darbot, weil er den übrigen Platincyanverbindungen analog schöne optische Eigenschaften zu besitzen versprach.

Ich versuchte zuerst die Darstellung desselben, indem ich Jodäthyl auf Platincyansilber einwirken liess. Schon bei gewöhnlicher Temperatur trat nach mehrtägigem Stehen die gelbe Farbe des Jodsilbers hervor; zur Vollendung des Vorganges habe ich die Röhre im Wasserbade erhitzt, nach einigen Stunden verschwand die Flüssigkeit fast vollständig; ich behandelte dann die Substanz mit starkem Alkohol; das Filtrat hinterliess beim Verdunsten im luftleeren Raume nur eine sehr geringe Menge eines gelblichen dichroitischen (gelb und violet) Rückstandes, so dass nach dieser Methode der Äther nicht isolirt werden konnte. Wahrscheinlich ist in der gelben im Weingeist unlöslichen Substanz das gebildete Platincyanäthyl mit dem Jodsilber zu einer unlöslichen Verbindung vereinigt enthalten.

Dieser gelbe Rückstand wurde in Alkohol suspendirt und mit Schwefelwasserstoffgas zerlegt. Die von dem entstandenen Schwefelsilber abfiltrirte Flüssigkeit wurde im Wasserbade eingedampft, wobei ein ziegelrother amorpher Rückstand zurückblieb, der in Wasser und

m The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.bio

Alkohol sehr leicht löslich und an der Luft zerfliesslich war, einen höchst unangenehmen Geschmack und Geruch (ähnlich dem Mercaptan) besass. Die wässerige Lösung gab mit salpetersaurem Silberoxyd einen rothbraunen dem Eisenoxydhydrat ähnlichen, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen dunkelblauen käsigen Niederschlag, der an der Luft stellenweise eine hochrothe Farbe angenommen hat. Diese ziegelrothe Substanz ist wahrscheinlich eine Schwefelplatincyan-Verbindung des Äthyls. — Beim Glühen hinterliess sie 26·9 Procent Platin.

Da auf diese Art die Darstellung des Äthers nicht gelang, suchte ich ihn durch Behandlung der alkoholischen Lösung der Platinblausäure mit Chlorwasserstoff zu erhalten. Zu diesem Behufe wurde vollkommen reines Platincyanbarm [1]) in Wasser gelöst, und mit salpetersaurem Silberoxyd [2]) gefällt, der Niederschlag durch Decantiren mit heissem Wasser vollständig ausgewaschen, und der in Wasser suspendirte Niederschlag mit Schwefelwasserstoffgas zerlegt, die abfiltrirte Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne verdampft, die rückständige Platincyanwasserstoffsäure in absolutem Alkohol gelöst (1 Thl. in 10 Thln.) und dann vollkommen getrocknetes Chlorwasserstoffgas hineingeleitet, wobei sich die Flüssigkeit stark erwärmt; es ist daher nothwendig sie anfänglich abzukühlen; nach dem Erkalten schieden sich so viele kleine morgenrothe Krystalle ab, dass die ganze Flüssigkeit zu einem krystallinischen Brei erstarrte. Die Krystalle müssen schnell abfiltrirt und mit sehr wenig Alkohol einigemal abgespült, dann auf mehreren Lagen Filtrirpapier, über Schwefelsäure und Ätzkali getrocknet werden. Die Mutterlauge gibt beim nochmaligen Einleiten von Chlorwasserstoffgas neuerdings Krystalle, die aber bedeutend kleiner und von minder lebhafter Farbe sind.

Die Krystalle gaben bei der Analyse folgende Resultate:

I. 0·456 Gr. Substanz gaben 0·2255 Gr. Platin, entsprechend 49·45 %.

II. 0·3567 Gr. Substanz hinterliessen 0·177 Gr. Platin, entsprechend 49·62 %.

---

1) Nach der Methode des Herrn Weselsky dargestellt. Sitzungsberichte der kais. Akademie der Wissensch. Bd. XX, S. 282.

2) Es ist viel vortheilhafter die Fällung mit Silbersalz zu machen, denn das gallertartige Platincyankupfer lässt sich ausserordentlich schwer auswaschen.

m The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.bio

III. 0·8383 Gr. Substanz gaben 0·4198 Gr. Platin, entsprechend 50·07 %.

IV. 0·310 Gr. Substanz gaben 0·154 Gr. Platin, entsprechend 49·68 %.

Bei allen Platinbestimmungen wurde die Substanz in einem Strome von Sauerstoffgas verbrannt.

Die Elementaranalyse lieferte folgende Zahlen:

I. 0·925 Gr. Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas 0·306 Gr. Wasser und 0·7715 Gr. Kohlensäure, entsprechend 3·67% H und 22·75% C.

II. 0·765 Gr. Substanz auf dieselbe Weise verbrannt gaben 0·2505 Gr. Wasser und 0·6373 Gr. Kohlensäure, entsprechend 3·64% H und 22·72% C.

III. 0·640 Gr. Substanz gaben 0·2185 Gr. Wasser und 0·571 Gr. Kohlensäure, entsprechend 3·79% H und 24·33% C.

IV. 0·668 Gr. Substanz lieferten beim Glühen mit Natronkalk nach der Methode von Varrentrapp und Will 1·517 Gr. Platinsalmiak, entsprechend 14·22% N; dieser hinterliess beim Glühen 0·660 Gr. Platin, entsprechend 13·97% N, im Mittel = 14·09% N.

V. Bei der qualitativen Stickstoffbestimmung nach Liebig erhielt ich folgende Resultate:

	Beobachtetes Vol. Gas.	Nach der Absorpt. N_2	Diff. CO_2.
Nr. 1 . . .	25·2	6·5	18·7
„ 2 . . .	32·7	5·1	27·6
„ 3 . . .	32·9	4·0	28·9
„ 4 . . .	22 7	5·0	17·7
„ 5 . . .	21·3	3·3	18·0
„ 6 . . .	28·6	9·5	19·1
Summa . . .	163·4	33·4	130·0

Hieraus berechnet sich das Verhältniss des Stickstoffs zum Kohlenstoff.

Versuch. Theorie.

$$33{\cdot}4 : 130{\cdot}0 = 1 : 3{\cdot}89 — 1 : 4.$$

Bei den Analysen I, II, III befanden sich im vorderen Ende des Verbrennungsrohres 10 Centim. lange Rollen aus feinem Kupferblech, welche mit Wasserstoffgas reducirt waren um die möglicher Weise entstehenden Oxydationsstufen des Stickstoffs zu desoxydiren;

m The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.bio

nach dem Kaliapparat wurden überall Röhren mit festem Kali angebracht.

Stellt man diese Resultate zusammen, so berechnet sich aus ihnen die Formel $Pt\,Cy_2\,C_2\,H_5, H_2\,O$ [1]).

	Gefunden.					Berechnet.
	I.	II.	III.	IV.	Äq. im Mittel	$Pt\,Cy_2\,C_2\,H_5H_2\,O$
Pt = 99	49·45	49·62	50·07	49·68	„	50·00
C_4 = 48	22·75	22·72	24·33	„	„	24·24
N_2 = 28	„	„	„	14·09 [2])	„	14·14
H_7 = 7	3·67	3·64	3·79	„	„	3·54
O = 16	„	„	„	„	„	8·08
198					199·35	100·00

Die ausserordentliche Unbeständigkeit der Substanz entschuldigt die Mängel der Analysen, denn beim Trocknen über Schwefelsäure oder über Schwefelsäure und Kali verliert die Substanz fortwährend an Gewicht, und es scheint, dass hierbei Äthyl in irgend einer Form (wahrscheinlich als Alkohol) entweicht, daher der Verlust an Kohlenstoff bei den Analysen I und II, welche von einer Substanz herrühren, die gleich nach dem Abfiltriren von der chlorwasserstoffhaltigen Mutterlauge über Schwefelsäure und Kali [3]) so lange getrocknet wurde, bis sie nicht mehr sehr bedeutend an Gewicht abnahm. Zu der Analyse III wendete ich eine Substanz an, welche noch einmal im absoluten Alkohol gelöst und unter dem Exsiccator verdunstet wurde, wo sie sich in grösseren aber nicht sehr regelmässigen Krystallen abschied.

Herr Prof. Grailich hatte die Gefälligkeit, die optisch-krystallographischen Eigenschaften der Substanz, wie ich sie aus der chlorwasserstoffhaltigen Mutterlauge gewonnen habe, zu untersuchen, wofür ich demselben meinen herzlichen Dank abstatte. Seine Angaben lauten wörtlich folgendermaasen:

„Die Substanz krystallisirt im rhombischen Systeme, dem Anschein nach isomorph mit Kaliumplatincyanür. Es sind Combinationen eines rhombischen Prisma mit einem Pinakoid und dem dazu gehörigen Doma. Meist herrscht das Pinakoid so vor, dass Platten entstehen,

[1]) Ich gebrauche hier überall die Gerhardt'schen Äquivalente C — 12, O — 16.

[2]) Im Mittel.

[3]) Im luftleeren Raume, wo die Substanz, wie später gezeigt wird, sich noch leichter zerlegt.

m The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.bio

die dann an den beiden Enden rechtwinkelig durch die Domenkanten begrenzt sind; zuweilen aber ist auch das rhombische Prisma allein ausgebildet, und man sieht dann je nach der verschiedenen Lage der Krystalle deutlich die beiden Domenflächen in der Projection."

„Die Farbe ist im Ganzen betrachtet morgenroth. Unter dem Mikroskope zerlegen sich aber deutlich Körper- und Oberflächen-Farbe."

„Die Körperfarbe ist braun. Die Absorption ist sehr verschieden, je nach den Richtungen, in welchen im Körper die Vibrationen geschehen. Für die Vibrationen parallel der Längsrichtung des Prisma sind die Krystalle dunkelbraun; für die Vibrationen, die senkrecht zur Längsrichtung geschehen, hellbräunlichroth. Darum erscheinen auch die Krystalle in sehr verschiedenen Abstufungen des Braunen, wenn man am Polarisationsmikroskop das untere polarisirende Prisma entfernt und nur das Ocularprisma beibehält; je nachdem die Längsrichtungen der im Gesichtsfelde zerstreuten Nadeln mit dem Hauptschnitte des Nicols übereinstimmen oder rechtwinklig dagegen gestellt sind, erscheinen sie dunkler und heller."

„Die Oberflächenfarben sind wie bei den übrigen Platinverbindungen, welche Flächenschiller zeigen, orientirt. Es ist ein helles Lasurblau, das von farblos bis dunkelstahlblau sich ändert, je nachdem die Incidenzen schiefer und schiefer werden. Die Strahlen, welche diese Farben zeigen, besitzen immer eine zur Längsrichtung des Prisma parallel gerichtete Schwingungsebene, die Incidenzebene sei welche immer."

„Fluorescenz ist bei gewöhnlichem Tageslichte weder an der unveränderten, noch auch an der zerlegten gelblichen, schwefelgelben, braun und schwärzlichen Substanz wahrzunehmen."

Die Substanz löst sich in Alkohol ausserordentlich leicht, die Lösung gibt beim Verdampfen über Schwefelsäure grössere, aber unregelmässige Krystalle. Die alkoholische Lösung reagirt vollkommen neutral auf Lackmuspapier. In Wasser löst sich die Substanz auch mit grosser Leichtigkeit, zerlegt sich aber dabei und reagirt daher sauer; sie scheint sich durch Wasser in Alkohol und Platinblausäure zu zerlegen:

$$\left.\begin{matrix} Pt'\,Cy_2 \\ C_2'H_5 \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} Pt'\,Cy_2 \\ H \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C_2'H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O.$$

m The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.bio

Lässt man die wässerige Lösung an der Luft verdunsten, so bleiben äusserst zarte metallisch glänzende Krystallnadeln zurück, welche die Eigenschaften der Platinblausäure besitzen, und die kohlensauren Salze unter Aufbrausen zerlegen. In Äther löst sich die Substanz nur theilweise, indem ein schmieriger gelber Rückstand zurückbleibt, der sich mit dem Äther nicht mischt und wahrscheinlich aus $Pt\,Cy_2\,pt$ [1]) Platincyanplatinicum (gewöhnlich Platincyanür genannt) besteht. Beim Verdunsten bekommt man auch denselben amorphen gelben Rückstand.

Besonders schnell zerlegt sich die Substanz an der Luft. Wenn man eine kleine Menge der Krystalle auf einem Uhrglas einige Zeit an der Luft stehen lässt, färben sie sich schon nach einigen Secunden am Rande dunkler, und in wenigen Minuten verwandeln sie sich in einen bräunlich grünen Körper; nach etwa 24 Stunden nimmt dieser eine goldbraune metallische Farbe an, und besteht dann aus sehr feinen verfilzten Nadeln, die sauer reagiren und grösstentheils aus Platincyanwasserstoff bestehen.

Wird die Substanz im Wasserbade erhitzt, so nimmt sie nach einigen Minuten eine citrongelbe Farbe an, wird undurchsichtig und scheint hierbei dieselbe Veränderung zu erleiden wie beim langen Stehen über Schwefelsäure; nur geht die Zerlegung im Wasserbade rascher und vollständiger vor sich, sie verwandelt sich nämlich nach längerem Erhitzen bei 100° C. in wasserfreie Platincyanwasserstoffsäure.

0·635 Gr. der gelben Substanz, welche bei 100° C. so lange erhitzt wurde, bis das Gewicht constant blieb, hinterliessen beim Verbrennen 0·4135 Gr. Platin, entsprechend 65·12% Pt.

		Gefunden.	—	ber: $PtCy_2H$.
Pt	—	65·12	—	65·13
C_2	—	„	—	15·79
N_2	—	„	—	18·42
H	—	„	—	0·66
				100·00

Diese Platincyanwasserstoffsäure hat eine gesättigt citrongelbe Farbe, ist undurchsichtig, und besitzt noch die Krystallform des Platincyanäthyls, ist daher eine wahre Pseudomorphose.

---

[1]) Das pt (Platinicum) von Gerhardt ist gleich ½ Pt (Platinosum).

m The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.bio

Erhitzt man die Substanz in einer Proberöhre über eine Weingeistlampe, so wird sie zuerst ebenfalls gelb, nach Verlauf von wenigen Secunden aber weiss, zugleich entwickelt sich ein starker Geruch nach Cyanäthyl und an den kälteren Stellen der Röhre verdichten sich ölige Tropfen von demselben: — wäscht man diese mit Alkohol in einem kleinen Becherglase und versetzt die Lösung mit alkoholischem Kali, so entwickelt sich namentlich bei gelindem Erwärmen eine reichliche Menge Ammoniak; im Rückstande kann die gebildete Propionsäure frei gemacht und an dem angenehm stechend sauren Geruche erkannt werden.

Aus diesen Beobachtungen geht es hervor, dass das wasserhaltige Platincyanäthyl bei einer 100° C. nicht übersteigenden Temperatur eine langsame Zerlegung erleidet [1]), bei welcher ein Austausch zwischen Äthyl und Wasserstoff stattfindet, ohne dass das Radical desselben ($Pt\,Cy_2$ = Platinocyan) zerstört würde;

$$\left.\begin{matrix} Pt\,Cy_2 \\ C_2\,H_5 \end{matrix}\right\} \cdot \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} Pt\,Cy_2 \\ H \end{matrix}\right\}, \left.\begin{matrix} C_2\,H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O,$$

während bei höherer Temperatur eine andere Zerlegung vor sich geht, wobei auch das Radical gespalten wird, und ein Theil des Cyans mit Äthyl in selbstständige Verbindung eingeht.

$$Pt\,Cy_2\,C_2\,H_5 = Pt\,Cy + Cy\,C_2\,H_5.$$

In einem offenen Gefässe erhitzt, geht dieselbe Veränderung vor. Etwa bei 300° C. entzündet sich die Masse an einer Stelle und glimmt dann sofort ab, bis endlich eine Pseudomorphose der Krystalle aus Platin zurückbleibt.

Es ist mir nicht gelungen, die wasserfreie Verbindung $Pt\,Cy_2\,Ae$ zu isoliren, obgleich ich verschiedenartige Wege zu ihrer Darstellung einschlug. — Im Wasserbade erhitzt wird die Verbindung, wie oben gezeigt wurde, in Platincyanwasserstoff umgewandelt; auf ähnliche Weise zerlegt sie sich im luftleeren Raume über concentrirter Schwefelsäure nach längerem Stehen, wie auch nach Monate langem Stehen im Exsiccator in nicht verdünntem Raume.

Von einer auf die letztere Art behandelten Substanz, welche etwa nach 3 Monaten kaum mehr eine wägbare Gewichtsabnahme zeigte, erhielt ich bei der Analyse folgende Resultate:

---

[1]) Ich hatte zum obigen Versuch die Substanz im Wasserbade 3 Tage lang erhitzen müssen.

m The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.bio

0·6067 Gr. Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas 0·381 Gr. Kohlensäure und 0·0998 Gr. Wasser.

0·1877 Gr. derselben Substanz gaben 0·1159 Platin.

Berechnet man die Resultate auf Procente, so sieht man auf den ersten Blick, dass die gelbe Substanz ein Gemenge von Platincyanwasserstoff und unverändertem $Pt\,Cy_2\,C_2\,H_5,\ H_2\,O$ ist.

		Gefunden.	Berechnet. $Pt\,Cy_2\,C_2\,H_5,\ H_2\,O$	Berechnet. $Pt\,Cy_2\,H$
Pt	=	61·75	50·00	65·13
C	=	17·13	24·24	15·79
N	=	„	14·14	18·42
H	=	1·83	3·54	0·66
O	=	„	8·08	„
			100·00	100·00

Die zur Analyse verwendete Substanz war citrongelb, undurchsichtig und matt; sie stellte eine Pseudomorphose des Platincyanäthyls dar.

Da die Substanz beim Lösen in Äther scheinbar eine Veränderung erleidet, versuchte ich die Darstellung der wasserfreien Verbindung durch Vermischen einer concentrirten alkoholischen Lösung der wasserhaltigen Substanz mit Äther zu bewirken [1]); im Anfange trat keine Veränderung ein, nach und nach entstand eine Trübung, und zuletzt schied sich ein gelber vollkommen amorpher Niederschlag ab, der auch nach längerem Stehen nicht krystallinisch geworden ist; daher war auf diese Weise die Gewinnung des wasserfreien Äthers auch nicht zu hoffen.

Endlich habe ich eine concentrirte alkoholische Lösung des Äthers vorsichtig über Schwefelsäure gegossen, so dass die Flüssigkeiten sich nicht mischten; nach kurzer Zeit schied sich an der Berührungsfläche eine Schichte rothen Salzes ab, die aber bald von unten nach oben theilweise weiss geworden ist und wahrscheinlich dieselbe Veränderung erfahren hat, welche die Substanz in höherer Temperatur erleidet; so dass ich auch diesen Weg zur Darstellung der wasserfreien Verbindung aufgeben musste, obgleich ich an der Möglichkeit der Isolirung derselben gar nicht zweifle.

---

[1]) Auf ähnliche Weise hat H. L. Buff das wasserfreie Ferrocyanäthyl erhalten. Ann. d. Ch. und Pharm. Bd. XCI, S. 253.

m The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.bio

Merkwürdig ist die Reaction des Ammoniaks auf die wasserhaltige Verbindung. Wenn man den Krystallen einen mit wässerigem Ammoniak befeuchteten Glasstab nähert, zerfliessen sie; betrachtet man dann die entstandenen Tröpfchen unter dem Mikroskope, so bemerkt man nach kurzer Zeit, dass in einem jeden Tropfen stossweise ein kleiner gelber Krystall anschiesst, der sich nach und nach vergrössert. Diese Krystalle zeigen alle prachtvollen Eigenschaften des Platincyanammoniums.

Vermischt man aber eine sehr concentrirte alkoholische Lösung der Substanz mit dem 4—5fachen Volumen Äther, und setzt dann so viel wässeriges Ammoniak zu, dass der Geruch desselben deutlich wahrnehmbar sei, so entstehen nach mehrtägigem Stehen in der unteren wässerigen Schichte prachtvolle farblose Krystalle, die sich mehrere Wochen lang fortwährend aber langsam vermehren; sie zeigen bei einer gewissen schiefen Beleuchtung einen schönen violblauen Flächenschiller, so lange sie sich in ihrer Mutterlauge befinden; in getrocknetem Zustande haben sie eine rein weisse Farbe und ändern sich an der Luft nicht.

Die Krystalle wurden abfiltrirt, mit etwas Äther abgewaschen, über Schwefelsäure getrocknet und der Analyse unterworfen:

0·312 Gr. Substanz gaben beim Verbrennen im Sauerstoff 0·215 Gr. Platin, entsprechend 68·91 % Pt.

0·332 Gr. Substanz gaben beim Glühen mit Natronkalk 1·012 Gr. Platinsalmiak, entsprechend 19·09 % N.

Aus diesen Procenten leitet sich die empirische Formel $PtCyNH_3$ ab.

				Versuch.		Theorie.
Pt	=	99	—	68·91	—	69·72
C	=	12	—	„	—	8·45
N_2	=	28	—	19·09	—	19·71
H_3	=	3	—	„	—	2·12
		142		„		100·00

Die gefundenen Zahlen sind etwas zu niedrig, weil den Krystallen eine kleine Menge eines braunen flockigen Niederschlages (wahrscheinlich das Zerlegungsproduct des zugleich in der Flüssigkeit entstehenden Cyanammoniums) beigemengt war, der sich nicht entfernen liess.

m The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.bio

Die Eigenschaften und die Zusammensetzung dieser Substanz stimmen mit denen des von Buckton[1]) dargestellten Diplatosammoniumplatincyanids[2]) vollkommen überein, so dass die Identität beider nicht bezweifelt werden kann.

Die Substanz stellt sehr schön ausgebildete wasserhelle 1—2 Millimeter lange Prismen (Nadeln) dar, die sich meistens in der Weise gruppiren, dass je drei senkrecht auf einander in der Mitte verwachsen, wodurch sie das zierliche Aussehen eines regelmässigen Sternchens annehmen. — Sie sind in kaltem Wasser äusserst schwer löslich, in kochendem etwas leichter, aus der warmen Lösung scheiden sie sich beim Erkalten wieder aus, aber bei weitem nicht so schön krystallisirt; es scheint, dass sie sich hierbei theilweise zerlegen, denn sie nehmen beim Umkrystallisiren eine gelbliche Farbe an; werden sie längere Zeit mit Wasser gekocht, so zerlegen sie sich gänzlich, indem sich Ammoniak entwickelt, und zuletzt bleibt ein gelblich weisser amorpher in Wasser unlöslicher Körper zurück. — Kalilauge und Ammoniak lösen die Substanz beim Erwärmen ebenfalls auf. In einer Proberöhre erhitzt, entwickelt sie reichlich Ammoniak. Die warme wässerige Lösung gibt mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen, dem Cyansilber ähnlichen Niederschlag, der in Ammoniak löslich ist und aus Platincyansilber besteht. An der Luft erhitzt, zündet sich die Substanz an und glimmt wie ein Zunder von selbst fort, während eine Pseudomorphose der Krystalle aus Platin zurückbleibt. — Durch Kali, Eisenoxydul und Salzsäure lässt sich darin das Cyan nicht nachweisen, und daher kann die rationelle Formel der Verbindung nicht $\left.\begin{matrix}P\\H_3\end{matrix}\right\}$ N, Cy, als die eine eines einfachen Cyanürs geschrieben werden, sondern muss vielmehr, wie Buckton a. a. O. bewiesen hat, als ein sogenanntes Platincyandoppelsalz aus Platincyanür und aus dem Cyanür des Diplatosammoniums betrachtet werden; nimmt man in den Platincyanverbindungen das zusammengesetzte Radical Platinocyan = ($Pt\ Cy_2$) an, so gestaltet sich die rationelle Formel der Verbindung zu:

---

[1]) Annalen der Chemie und Pharm. Bd. 78, S. 328

[2]) Gewöhnlich wird dieses als das Cyanür der zweiten Reiset'schen Basis $\left.\begin{matrix}Pt\\H_3\end{matrix}\right\}$ N, Cy betrachtet, welches damit nur isomer ist.

m The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.bio

$$\left.\begin{matrix} PtCy_2 \\ (NH_4)PtH_2 \end{matrix}\right\}N = Pt_2N_2H_6Cy_2 = 2[PtCyNH_3]$$

d. i. Platincyanwasserstoff, in welchem der metallische Wasserstoff durch Diplatosammonium $= N \left\{\begin{matrix} [NH_4] \\ Pt \\ H_2 \end{matrix}\right.$ ersetzt ist.

Die Mutterlauge der Krystalle wurde nach dem Filtriren im Wasserbade destillirt, und der Rückstand bei 100° C. eingetrocknet, dann mit absolutem Alkohol behandelt und filtrirt (es ist ziemlich viel unlöslicher Rückstand geblieben), die Lösung über Schwefelsäure im luftleeren Raume abgedampft, wobei eine rothbraune krystallinische Masse zurückblieb, welche alle Eigenschaften des Platincyanammoniums [1]) zeigte. — Die zuerst, namentlich am Rande der Schale sich gebildeten Krystalle stellten sich als wasserhaltiges Platincyanammonium heraus:

0·666 Gr. gaben 0·350 Gr. Platin, entsprechend 52·55%

Gefunden . . . berechnet $PtCy_2NH_3, H_8O$.

Pt = 52·55 . . . . 52·94

Die zuletzt am Boden der Schale entstandenen Krystalle gaben bei der Platinbestimmung folgendes Resultat:

0·4305 Gr. Substanz hinterliessen beim Verbrennen 0·2195 Gr. Platin, entsprechend 50·98 % Pt. Dieser Platingehalt lässt vermuthen, dass die Verbindung Platincyanäthylammonium ist.

Gefunden berechnet $PtCy_2C_2H_5$.

Pt = 50·98 50·26%.

Leider hatte ich nicht so viel von der Substanz, dass ich eine Elementaranalyse hätte anstellen können, wodurch es einzig möglich gewesen wäre die Zusammensetzung der Verbindung festzustellen, da das Platincyanäthylammonium noch nicht dargestellt worden ist.

Die Substanz löst sich in Wasser und Alkohol sehr leicht, die Lösung hinterlässt beim Verdunsten an der Luft lange gelbe Nadeln, welche im reflectirten Lichte einen prachtvollen violblauen Flächenschiller und einen sehr starken Glanz zeigen. Hiernach lässt sich der Vorgang der Entstehung des Platincyandiplatosammoniums durch die Gleichung ausdrücken:

---

[1]) Siehe Schafařik, Sitzungsb. der kais. Akademie math.-naturw. Cl. Bd. XVII, S. 67.

m The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.bio

$$3PtCy_2C_2H_5 + 3NH_3 = \left.\begin{matrix} NH_4 \\ Pt \\ H_2 \end{matrix}\right\} NPtCy_2 + PtCy_2N\left\{\begin{matrix} C_2H_5 \\ H_3 \end{matrix}\right. + 2CyC_2H_5,$$

oder für den Fall, wenn kein Platincyanäthylammonium entsteht:

$$3PtCy_2C_2H_5,H_2O + 3NH_3 = \left.\begin{matrix} NH_4 \\ Pt \\ H_2 \end{matrix}\right\} NPtCy_2 + PtCy_2NH_4 +$$

$$+ \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O + 2CyC_2H_5 + 2\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O.$$

Wahrscheinlich gehen beide Processe neben einander vor sich. Das abgeschiedene Cyanäthyl erleidet aber durch das im Überschuss vorhandene Ammoniak eine weitere Zerlegung, welche noch nicht näher untersucht wurde. Möglicher Weise könnten bei dieser Reaction Cyanammonium und Äthylammin entstehen:

$$CyC_2H_5 + 2NH_3 = CyNH_4 + NH_2C_2H_5.$$

In dieser Voraussetzung habe ich das ammoniakalische Destillat von der Mutterlauge der Diplatosammoniumplatincyanid-Krystalle mit Chlorwasserstoff übersättigt, im Wasserbade zur Trockne verdampft und den Rückstand mit einem Gemische von absol. Alkohol und Äther behandelt, — nur ein geringer Theil der Substanz löste sich darin auf, da ein sehr grosser Überschuss an Salmiak im Rückstand enthalten war. Die ätherisch-alkoholische Lösung hinterliess einen hygroskopischen Rückstand, der 61·84 % Chlor enthielt und daher als ein Gemenge von Chlorammonium mit Chloräthylammonium betrachtet werden kann; denn es enthalten:

$$\begin{matrix} ClNH_4 & ClN(C_2H_5)H_3 \\ Cl = 66{\cdot}36\% & 42{\cdot}9\,\%. \end{matrix}$$

Allein es könnte auch die Zerlegung von der oben angenommenen verschieden vor sich gehen, z. B.

$$CyC_2H_5 + NH_3 = CyN(C_2H_5)\,H_3.$$

Diese Verbindung wäre das noch unbekannte Cyanäthylammonium, welches analog dem Cyanammonium wahrscheinlich sehr unbeständig ist, und als Zerlegungsproduct Äthylammin geben könnte.

Wenn Cyanäthyl längere Zeit aufbewahrt wird, zerlegt es sich, wie bekannt, und es lässt sich dann Cyan darin mit Kali, Eisenoxydul und Salzsäure nachweisen, indem wahrscheinlich sich Cyanammonium bildet, auf ähnliche Weise scheint Ammoniak auf Cyanäthyl in kürzerer Zeit einzuwirken.

m The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.bio

Ich habe mir vorgesetzt, diese interessante Reaction weiter zu verfolgen, und hoffe später etwas Genaueres darüber mittheilen zu können.

Ganz verschieden erfolgt die Einwirkung des getrockneten Ammoniakgases auf das trockene Platincyanäthyl. Leitet man über in einer Röhre eingefülltes Platincyanäthyl vollkommen trockenes Ammoniakgas im Überschuss, so verwandelt sich die morgenrothe Farbe der Krystalle durch das Blaue ins Milchweisse, während zugleich Wasser abgeschieden wird, welches aber durch die bedeutende Temperaturerhöhung gleich mit dem Ammoniakstrome verdampft; die zurückgebliebene weisse Masse wurde über Schwefelsäure im luftleeren Raume getrocknet: 0·7958 Gr. Substanz gaben beim Verbrennen 0·463 Gr. Platin, entsprechend 58·18 % Pt.

Der weisse Rückstand ist daher wasserfreies Platincyanammonium, das nur noch eine Spur Wasser enthält, das sich über Schwefelsäure nicht entfernen liess, denn $PtCy_2NH_4$ fordert 58·58 % Pt., gefunden 58·18% Pt.

Da bei der Zerlegung des Äthers mit Ammoniakgas Platincyanammonium zurückbleibt, musste Äthylammin entweichen:

$$\left.\begin{matrix} PtCy_2 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} + 2N \left\{\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix} PtCy_2 \\ NH_4 \end{matrix}\right\} + N \left\{\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right.$$

Um mich zu überzeugen dass bei diesem Versuch Äthylammin entsteht, habe ich bei der Wiederholung desselben die entweichenden Gase in Salzsäure geleitet, die mit Ammoniak überstättigte Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne gebracht, den Rückstand mit einem Gemische von Alkohol und Äther wie oben ausgezogen, die Lösung abgedampft, und im Rückstand das Chlor bestimmt.

0·112 Gr. des Salzes gaben 0·278 Gr. Chlorsilber, entsprechend 61·40 % Cl.

$ClN(C_2H_5)H_3$ erfordert 42·9 % Cl.

$ClNH_4$ erfordert 66·36 % Cl.

Die Substanz war daher ein Gemenge von Chlorammonium mit Äthylsalmiak. — Die Trennung des Äthylsalmiaks von sehr grossen Mengen gewöhnlichen Salmiaks mittelst des Gemisches von absol. Alkohol und Äther gelingt, wie man sieht, nur sehr unvollständig, obgleich ich in den angeführten Fällen immer frisch bereitete vollkommen wasserfreie Lösungsmittel angewendet hatte.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1858

Band/Volume: 31

Autor(en)/Author(s): Thann Karl von

Artikel/Article: Über das Platincyanäththyl. 13-25