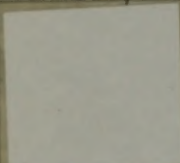


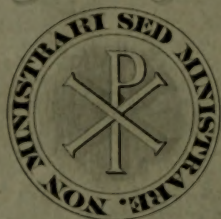


Chemistry Library



Library of

Wellesley



College.

Purchased from  
The Horstford Fund.

Nº 105189





Gmelin-Kraut's  
Handbuch  
der  
anorganischen Chemie

Unter Mitwirkung hervorragender Fachgenossen

Herausgegeben von

**C. Friedheim** †

o. ö. Professor an der Universität Bern

und

**Franz Peters**

Dr. phil., Professor, Dozent an der Kgl. Bergakademie in Berlin

Siebente gänzlich umgearbeitete Auflage

Band V, Abteilung 3

Platin, bearbeitet von Dr. W. Loewenstein, Berlin.

Die kristallographischen Angaben von Dr. H. Steinmetz, München



Heidelberg 1915

Carl Winter's Universitätsbuchhandlung

H

K925(1)

---

Alle Rechte, besonders das Recht der Uebersetzung in  
fremde Sprachen, werden vorbehalten.

---

105189

Chemistry

QD

151

G5

1905

5:247

# Vorwort

zur dritten Abteilung des fünften Bandes.

---

Die dritte Abteilung des fünften Bandes bringt

## Platin und seine Verbindungen,

während die übrigen Platinmetalle der vierten Abteilung, deren Herausgabe sich erst nach Beendigung des Krieges bewerkstelligen lassen wird, überwiesen worden sind.

Verlag und Herausgeber haben den dringenden Wunsch gehabt, die dritte Abteilung des fünften Bandes noch im Jahre 1915 den Fachgenossen abgeschlossen vorlegen zu können. Die Schwierigkeiten waren groß, zumal der Bearbeiter, Herr Dr. W. LOEWENSTEIN, im Anfange der zweiten Hälfte des Jahres zur Fahne einberufen wurde. Er konnte dem Herausgeber noch die im wesentlichen abgeschlossene Handschrift bis zu dem Abschnitt „Platin und Titan“ übergeben, während die folgenden Abschnitte, die der Redaktion gegen Ende des Jahres zuzingen, zwar zum größten Teile bearbeitet waren, aber nach den beigegebenen Quellen- und anderen Notizen noch vervollständigt werden mußten. Aus oben erwähntem Grunde konnte auch die erste Korrektur von der letzten Hälfte der „Platiake“ ab nicht mehr von dem Bearbeiter gelesen werden. Ich gebe mich trotz allem der Hoffnung hin, daß die Abteilung bis zum Schlusse berechtigten Erwartungen entsprechen wird.

Die Nachträge, die während der Zeit der Herausgabe notwendig geworden sind, werden am Schlusse der vierten Abteilung des fünften Bandes erscheinen, damit die Literatur über die gesamten Platinmetalle einheitlich bis zu dem gleichen Zeitpunkte berücksichtigt werden kann.

Das Ziel, den Fachgenossen ein möglichst vollständiges Handbuch der anorganisch-chemischen Literatur einschließlich der einschlägigen physikalischen Arbeiten zu bieten, sind Bearbeiter und Herausgeber zu erreichen bemüht gewesen. Indessen bedarf ein Quellenwerk wie der

„Gmelin-Kraut“ der dauernden wohlwollenden Unterstützung aller. Ich wiederhole deshalb meine Bitte, das Unternehmen durch Ueberlassung von Sonderabdrücken, Dissertationen und Habilitationsschriften, sowie durch Hinweise auf schwerer zugängliche, in Vergessenheit geratene oder übersehene Literaturstellen zu fördern. Dieselbe Bitte ergeht an die Hochschul-Behörden und -Bibliotheken, namentlich in bezug auf die Dissertations-Literatur, und auch an die Körperschaften und zuständigen Behörden des In- und Auslandes. Wenn dem Werke auch vielfach wohlwollende Förderung zuteil geworden ist, so hat es andererseits verschiedentlich die Unterstützung nicht gefunden, auf die billigerweise zu hoffen gewesen wäre.

All denen, die ihr Interesse an dem Werk auf irgendeine Weise durch Rat und Tat bekundet haben, spreche ich auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aus.

Berlin-Lichterfelde, im Dezember 1915.

**Franz Peters.**



# Verzeichnis der Abkürzungen.

## A. Zeitschriften.

Die Titel selbständiger Werke und hier nicht angeführter periodischer Veröffentlichungen sind unverkürzt oder mit ohne weiteres verständlichen Abkürzungen im Text wiedergegeben. Die Zahl in [ ] vor der fett gedruckten Zahl des Bandes oder des Jahrganges bedeutet die Nummer der Serie, die römische Zahl die der Abteilung. Bei Dissertationen gibt der nicht eingeklammerte Ortsname den der Universität oder Technischen Hochschule, der eingeklammerte den Druckort an.

Abh. Bayr. Akad.	Abhandlungen der Königlich Bayerischen Akademie der Wissenschaften. München.
Abh. Berl. Akad.	Abhandlungen der Königlich Preussischen Akademie der Wissenschaften. Berlin.
Abh. Böhm. Ges.	Abhandlungen der Kgl. Böhmisches Gesellschaft der Wissenschaften (mathem.-naturw. Klasse). Prag.
Abh. Götting. Ges.	Abhandlungen der Königlichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen. Berlin.
Abh. Naturf. Halle	Abhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft zu Halle. Stuttgart.
Abh. Phys.-Techn. Reichsanst.	Wissenschaftliche Abhandlungen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt. Berlin.
Abh. Sächs. Ges.	Abhandlungen der Königlich Sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften. Leipzig.
Acta Lund.	Acta Universitatis Lundensis. Lund. Dieselbe Zeitschrift wie Lunds Årsskr.
Allgem. Chem. Ztg.	Allgemeine Chemiker-Zeitung. Wien.
Am. Chem. J.	American Chemical Journal. Baltimore. Erschien bis 1914, Bd. 50.
Am. Chemist	The American Chemist. New York.
Am. Geol.	The American Geologist. Minneapolis, Minn.
Am. J. Pharm.	The American Journal of Pharmacy. Philadelphia.
Am. J. Physiol.	The American Journal of Physiology. Boston.
Am. J. sci. (Sill.)	The American Journal of Science and Arts. Zuerst: The American Journal of Science. New Haven.
Analyst	The Analyst, including the Proceedings of the „Society of Public Analysts“. London.
An. esp.	Anales de la sociedad española de física y química. Madrid.
Ann.	Annalen der Chemie und Pharmacie, begründet von LIEBIG. Leipzig.
Ann. Chim.	Annales de chimie. Paris 1789 bis 1815, 96 Bände. Wieder von 1914 ab, von den Ann. Chim. Phys. abgezweigt.
Ann. chim. anal.	Annales de Chimie analytique et Revue de Chimie analytique. Paris.

- Ann. Chimica. Annali di Chimica, Medico-Farmaceutica e di Farmacologia. — Zuerst als: Annali di Chimica applicata alla Farmacia ed alla Medicina. Fortsetzung (von Bd. 27 (1898) ab) als: Ann. Farm. Chim. Milano.
- Ann. Chim. Phys. Annales de Chimie et de Physique. Paris. Zunächst (1789 bis 1815) als Ann. Chim. [s. diese]. Diese rechnen bei der Serienzählung mit. Die danach zweite Serie (1816 bis 1840) wird aber allgemein ohne Serienzahl angegeben. Auf sie folgt sofort (1841 bis 1863) die dritte Serie, zuweilen auch als N. Ann. Chim. Phys. bezeichnet. Von 1914 ab getrennt in Ann. Chim. und Ann. Physique.
- Ann. Ec. norm. Annales scientifiques de l'École normale supérieure. Paris.
- Ann. Elektrot. Annalen der Elektrotechnik. Leipzig.
- Ann. Fals. Annales des Falsifications. Paris.
- Ann. Farm. Chim. Siehe Ann. Chimica.
- Ann. Hofmus. Annalen des k. k. naturhistorischen Hofmuseums. Wien.
- Ann. Jassy. Annales scientifiques de l'Université de Jassy.
- Ann. Min. Annales des Mines. Paris.
- Ann. N. Y. Acad. Annals of the New York Academy of Sciences.
- Ann. Observ. Annales de l'Observatoire impérial de Paris (Mémoires). Paris. Von 1860 ab.
- Ann. Phil. Annals of Philosophy. London. Band 1 bis 16 von 1813 bis 1820, Band 17 bis 28 als „New Series“ [II] von 1821 bis 1826.
- Ann. Phys. Annalen der Physik. Fortsetzung von Wied. Ann. von 1900 ab.
- Ann. Phys. Beibl. Beiblätter zu den Annalen der Physik. [Enthalten Referate.] Fortsetzung von Ann. Wied. Beibl.
- Ann. Physique. Annales de Physique. Von 1914 ab. Paris.
- Anz. Akad. Krakau. Anzeiger der Akademie der Wissenschaften in Krakau. S. a. Bull. Acad. Crac.
- Anz. Wien. Akad. Wiener Kais. Akademie der Wissenschaften, Math.-naturw. Klasse, Sitzungsanzeiger.
- Ap. Ztg. Apotheker-Zeitung. Berlin.
- Arb. Kais. Ges.-Amt. Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamt. Berlin.
- Arch. Anat. Physiol. Archiv für Anatomie und Physiologie. Leipzig. Physiologische Abteilung, wenn nichts anderes bemerkt.
- Arch. exp. Path. Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie. Leipzig.
- Arch. Farmacol. Archivio di Farmacologia sperimentale e Scienze affini. Roma.
- Arch. Hyg. Archiv für Hygiene. München und Berlin.
- Arch. néerland. Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles. Haarlem.
- Arch. Pharm. Archiv der Pharmacie. Hannover, Halle und Berlin. [S. a. Br. Arch.]
- Arch. Physiol. Archiv für die gesamte Physiologie des Menschen und der Tiere (PFLÜGER'S ARCHIV). Bonn.
- Arch. phys. nat. Archives des sciences physiques et naturelles. Genève. [S. a. Bibl. univ.]
- Arch. Teyler. Archives du Musée Teyler. Harlem.
- Arch. Tierheilk. Archiv für die wissenschaftliche und praktische Tierheilkunde. Berlin.
- Arch. wiss. Phot. Archiv für wissenschaftliche Photographie. Halle.
- Ark. Kem. Min. Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi. Upsala. Fortsetzung von Öfvers. af K. Vetensk. Akad. Förh.
- Astrophys. J. The Astrophysical Journal. Chicago.
- Atti dei Linc. Atti della Reale Accademia dei Lincei. Roma. Rendiconti, wenn nichts anderes angegeben.
- Atti di Torino. Atti della Reale Accademia delle Scienze di Torino.
- Atti Ist. Venet. Atti del R. Istituto Veneto di Scienze, Lettere ed Arti. Venezia.

- Atti Napoli Atti della Reale Accademia delle Scienze fisiche e matematiche a Napoli.
- Bayer. Ind. Gewerbebl. Bayerisches Industrie- und Gewerbeblatt. München.
- Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. Beiträge zur chemischen Physiologie und Pathologie. Zeitschrift für die gesamte Biochemie. Braunschweig.
- Ber. Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft. Berlin. — Ref. Die mit besonderer Seitenzählung versehenen Bände „Referate, Patente, Nekrologe“.
- Ber. . . . . S. a. Sitzungsber. . . . .
- Ber. Berl. Akad. Sitzungsberichte der kgl. preußischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin. (Bis 1881: Monatsberichte. . . .)
- Ber. Böhm. Ges. Sitzungsberichte der Kgl. Böhmisches Gesellschaft der Wissenschaften. Prag.
- Ber. d. Bot. Ges. Berichte der Deutschen Botanischen Gesellschaft. Berlin.
- Ber. d. Pharm. Ges. Berichte der deutschen pharmaceutischen Gesellschaft Berlin.
- Ber. d. physik. Ges. Berichte der deutschen physikalischen Gesellschaft. Braunschweig.
- Ber. Erl. Sitzungsberichte der physikalisch-medizinischen Societät in Erlangen.
- Ber. Ges. Freiburg Berichte der Naturforschenden Gesellschaft zu Freiburg i. B.
- Ber. Ges. Marburg Sitzungsberichte der Gesellschaft zur Beförderung der gesamten Naturwissenschaften zu Marburg.
- Berg- u. hüttenm. Jahrb. Berg- und hüttenmännisches Jahrbuch der K. K. Bergakademien zu Leoben und Příbram und der Kgl. ungarischen Bergakademie zu Schemnitz. Später . . . der k. k. montanistischen Hochschulen zu Leoben und Příbram. Wien.
- Berg- u. hüttenm. Rdsch. Berg- u. hüttenmännische Rundschau. Kattowitz.
- Berg- u. hüttenm. Ztg. Berg- und hüttenmännische Zeitung. Leipzig 1842 bis 1904. 63 Bände.
- Berl. Jahrb. Berlinisches Jahrbuch der Pharmacie. Berlin 1795 bis 1841. 45 Bände.
- Ber. Niederrhein. Ges. Sitzungsberichte der Niederrheinischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde zu Bonn.
- Ber. Sächs. Ges. Siehe Sächs. Ber.
- Ber. Vers. d. Naturf. Amtlicher Bericht über die Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte.
- Ber. Wien. Akad. Sitzungsberichte der K. K. Akademie der Wissenschaften. [I] Mineralogie, Kristallographie usw.; [II] Physik und Chemie. Wien.
- Ber. Würzb. Sitzungsberichte der Physikalisch-Medizinischen Gesellschaft zu Würzburg.
- Berz. J. B. Jahresbericht über die Fortschritte der physischen Wissenschaften, der Chemie und Mineralogie. Von BERZELIUS.
- Bibl. univ. Bibliothèque universelle. Sciences et Arts. Genève 1816 bis 1835. 60 Bände. 2. Serie 1836 bis 1845 [auch als N. Bibl. univ.]. Dann Arch. phys. nat.
- Biederm. C.-B. Biedermann's Centralblatt für Agrikulturrechemie und rationellen Landwirtschaftsbetrieb. Leipzig.
- Bih. Jernk. Ann. Bihang till Jernkontorets Annaler. Stockholm.
- Bih. Sv. Vet. Akad. Handl. Bihang till Kongliga Svenska Vetenskaps-Akademien's Handlingar. Stockholm.
- Biochem. Z. Biochemische Zeitschrift. Berlin.
- Boll. Chim. Farm. Bolletino chimico farmaceutico. Milano.
- Bot. Z. Botanische Zeitung.
- Br. Arch. Archiv des Apothekervereins im nördlichen Deutschland von RUD. BRANDES. 1822 bis 1831. 39 Bände. Schmalkalden, Lemgo. Vorläufer des Arch. Pharm.
- Bull. Acad. Belg. Bulletin de l'Académie royale des Sciences et Belles Lettres de Belgique. Classe des Sciences. Bruxelles.

- Bull. Acad. Crac. Bulletin international de l'Académie des Sciences de Cracovie. S. a. Anz. Akad. Krakau.
- Bull. Acad. Pétersb. Bulletin de l'Académie impériale des Sciences de Saint-Pétersbourg.
- Bull. Am. Inst. Min. Eng. Bimonthly Bulletin of the American Institute of Mining Engineers. New York.
- Bull. Assoc. Belge Bulletin de l'Association Belge des Chimistes. Vorgänger von Bull. soc. chim. Belg. Bruxelles.
- Bull. Assoc. Chim. Sucr. Dist. Bulletin de l'Association des chimistes de sucrerie et de distillerie de France et des colonies. Paris.
- Bull. Assoc. franç. Bulletin de l'Association française pour l'avancement des Sciences.
- Bull. Bur. Stand. Bulletin of the Bureau of Standards. Published by the Department of Commerce and Labour. Washington.
- Bull. géol. Bulletin de la Société géologique de France. Paris.
- Bull. Geol. Inst. Ups. Bulletin of the Geological Institution of the University of Upsala. Upsala.
- Bull. Geol. Soc. Am. Bulletin of the Geological Society of America. New York und Rochester.
- Bull. sci. pharmacol. Bulletin des Sciences Pharmacologiques. Paris.
- Bull. soc. Bucarest Bulletin de la Société des Sciences de Bucarest. S. a. Bull. soc. Rom.
- Bull. soc. chim. Bulletin de la Société chimique de France. Paris.
- Bull. soc. chim. Belg. Bulletin de la Société chimique de Belgique.
- Bull. soc. d'encourag. Bulletin de la Société d'Encouragement pour l'Industrie nationale. Paris.
- Bull. soc. franç. minér. Bulletin de la Société franç. de Minéralogie. Paris.
- Bull. soc. ind. min. Bulletin et comptes rendus mensuels de la Société de l'Industrie minérale. Paris.
- Bull. soc. Moscou Bulletin de la Société impériale des Naturalistes de Moscou.
- Bull. soc. Mulhouse Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse.
- Bull. soc. Pharm. Bulletin des travaux de la Société de Pharmacie (de Bordeaux).
- Bull. soc. Rom. Buletinal Societatii Romane de Stiinte. Bucarest.
- Bull. soc. St. Pétersb. Journal der russischen physikalisch-chemischen Gesellschaft. S. a. J. russ. phys. Ges.
- Carbid Carbid und Acetylen. Berlin. S. a. Z. Calciumcarb.
- C.-B. Chemisches Centralblatt, bis 1856 Pharmaceutisches Centralblatt [s. dieses]. Hamburg, Leipzig und Berlin.
- C.-B. Accumul. Centralblatt für Accumulatoren und Galvanotechnik. Berlin. (Früher Centralblatt für Accumulatoren- und Elementenkunde. Halle a. S.)
- C.-B. Bakteriöl. Centralblatt für Bakteriologie, Parasitenkunde und Infektionskrankheiten. Jena.
- C.-B. Elektrot. Centralblatt für Elektrotechnik. Berlin. (Vorgänger der Elektrot. Z.)
- C.-B. Med. Centralblatt für innere Medizin. Leipzig.
- C.-B. Miner. Centralblatt für Mineralogie, Geologie und Palaeontologie. Berlin.
- C.-B. Nahr.-Genußm. Centralblatt für Nahrungs- und Genußmittel-Chemie.
- C.-B. Physiol. Centralblatt für Physiologie. Leipzig, Wien.
- Chem. Abstr. Chemical Abstracts. Easton, Pa.
- Chem. App. Chemische Apparatur. Leipzig.
- Chem. Gaz. Chemical Gazette by W. FRANCIS. London 1842 bis 1859.
- Chem. Ind. Die Chemische Industrie. Berlin.
- Chem. N. The Chemical News and Journal of Physical Science. London.
- Chem. Soc. Quart. J. Quarterly Journal of the Chemical Society of London. 1843 bis 1862. 15 Bände. London. Erste Serie des J. Chem. Soc.
- Chem. Trade J. The Chemical Trade Journal.
- Chem. Weekbl. Chemiker Weekblad.
- Chem. Ztg. Chemiker-Zeitung. Cöthen.

- Chem. Ztg. Rep. Chemisches Repertorium. Beiblatt zur Chemiker-Zeitung. Cöthen.
- Chem. Ztschr. Chemische Zeitschrift. Leipzig, später Berlin.
- Cim. Il Cimento. Pisa.
- Compt. chim. Comptes rendus des travaux de chimie par LAURENT et GERHARDT. Paris 1849 bis 1851.
- Compt. rend. Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences. Paris.
- Compt. rend. Carlsberg Comptes rendus des travaux du Laboratoire de Carlsberg. Kopenhagen.
- Compt. rend. Soc. Ind. min. Comptes rendus mensuels des Réunions de la Société de l'Industrie minière. St. Etienne.
- Crell. Ann. Chemische Annalen von Dr. LORENZ v. CRELL. Helmstedt und Leipzig. 1784 bis 1804. 40 Bände.
- Crell. chem. J. Chemisches Journal von Dr. LORENZ CRELL. Lemgo 1778 bis 1781. 6 Teile.
- Crell. N. Entd. Die neuesten Entdeckungen in der Chemie, von Dr. LORENZ CRELL. Leipzig 1781 bis 1784. 12 Teile.
- Danske Skrifter Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskabs Skrifter. Kopenhagen.
- Danske Vidensk. Selsk. Forh. Oversigt over det Kongelige Danske Videnskabernes Selskabs Forhandlinger og dets Medlemmers Arbejder. Kopenhagen.
- D. Chem. Ztg. Deutsche Chemiker-Zeitung. Berlin.
- Denkschr. Wien. Akad. Denkschriften der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften. Wien.
- Dingl. Dinger's Polytechnisches Journal. Stuttgart.
- D. Med. Wchschr. Deutsche medizinische Wochenschrift. Leipzig.
- D. Med. Ztg. Deutsche Medizinische Zeitung. Berlin.
- Du Bois Reymond's Arch. Arch. Anat. Physiol. [s. dieses], Physiologische Abteilung.
- D. Viertelj. Gesundh. Deutsche Vierteljahrsschrift für öffentliche Gesundheitspflege.
- Eclair. él. L'Éclairage électrique. Paris. Fortsetzung von La Lumière électrique. Von 1908 ab wieder unter letzterem Titel als 2. Serie.
- Econ. Geol. Economic Geology. Lancaster, Pa.
- Edinb. J. Sc. The Edinburgh Journal of Science by D. BREWSTER. Edinburgh und London 1824 bis 1829. 10 Bände.
- Edinb. med. J. Medical Journal of Edinburgh.
- Edinb. phil. J. The Edinburgh Philosophical (und New Philosophical) Journal by ROB. JAMESON.
- Electr. The Electrician. London.
- Electro-Chem. The Electro-Chemist and Metallurgist. London.
- Electrochem. Ind. Electrochemical Industry (Oktober 1902 bis Dezember 1904, Band 1 und 2), später Electrochemical and Metallurgical Industry, von 1910 ab Met. Chem. Engng. [s. dieses]. New York.
- Elektrochem. Techn. Elektrochemische Technik. Berlin.
- Elektrochem. Z. Elektrochemische Zeitschrift. Berlin.
- Elektrot. Anz. Elektrotechnischer Anzeiger. Berlin.
- Elektrot. Rundsch. Elektrotechnische Rundschau. Frankfurt a. M.
- Elektrot. Z. Elektrotechnische Zeitschrift. Berlin.
- El. Eng. The Electrical Engineer. London.
- El. Engng. Electrical Engineering. London.
- El. Rev. Lond. The Electrical Review. London.
- El. Rev. N. Y. Electrical Review. New York. Von 1909 ab: Electrical Review and Western Electrician. Chicago.
- El. World Electrical World; von 1899 bis 1904 Electrical World and Engineer; von 1874 bis 1882 The Operator; von 1883 bis 1898 The Operator and Electrical World. New York.
- Eng. The Engineer. London.
- Eng. Min. J. The Engineering and Mining Journal. New York.
- Engng. Engineering. London.

- Ferrum** Ferrum. (Teilweise Fortsetzung von Metall.) Halle a. S.
- Gazz. chim. ital.** Gazzetta chimica italiana. Palermo, Rom.
- Gehl.** Neues allgemeines Journal der Chemie von A. F. GEHLEN. Berlin 1803 bis 1805. 6 Bände. — Gehl. [2] oder N. Gehl.: Journal für die Chemie und Physik von A. F. GEHLEN, Berlin, und Journal für die Chemie, Physik und Mineralogie von A. F. GEHLEN. Berlin 1806 bis 1810. 9 Bände. Vorläufer von Schw.
- Gén. civ.** Le Génie civil. Paris.
- Geol. Fören.** Geologiska Föreningens i Stockholm Förhandlingar.
- Ges. Wiss. Götting.** Abhandlungen der Königlichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen.
- Gilb.** Annalen der Physik, später der Physik und physikalischen Chemie, von L. W. GILBERT. Halle und Leipzig 1799 bis 1824. 76 Bände. Vorläufer von Pogg.
- Giorn. Farm.** Giornale di Farmacia, di Chimica e di Scienze affini. Torino.
- GREN A. J. und GREN N. J.** Journal der Physik von F. A. GREN. Halle u. Leipzig 1790 bis 1794, 8 Bände. — 1795 bis 1797, 4 Bände.
- Hyg. Rdsch.** Hygienische Rundschau. Berlin.
- Jahrb. geol. Landesanst.** Jahrbuch der Königlich Preussischen geologischen Landesanstalt und Bergakademie zu Berlin.
- Jahrb. geol. Reichsanst.** Jahrbuch der k. k. geologischen Reichsanstalt. Wien.
- Jahrb. Miner.** Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Petrefaktenkunde. Heidelberg. Nur von 1830 bis 1832. Dann: N. Jahrb. Miner.
- Jahrb. Phot.** Jahrbuch für Photographie und Reproduktionstechnik. Halle a. S.
- Jahrb. prakt. Pharm.** Jahrbuch für praktische Pharmacie und verwandte Fächer. Landau. Bis 1853. 27 Bände.
- Jahrb. Rad.** Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik. Leipzig.
- Jahrb. Sachsen** Jahrbuch für das Berg- und Hüttenwesen im Königreich Sachsen. Freiberg.
- J. Am. Chem. Soc.** Journal of the American Chemical Society. New York.
- J. anal. appl. Chem.** Journal of analytical and applied Chemistry.
- J. B.** Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften; begründet von J. LIEBIG und H. KOPP, Gießen. Später von anderen herausgegeben. Braunschweig.
- J. Biol. Chem.** Journal of Biological Chemistry.
- J. B. Physik. Ver.** Jahresbericht des Physikalischen Vereins zu Frankfurt a. M.
- J. B. Schles. Ges.** Jahresbericht der schlesischen Gesellschaft für vaterländische Kultur. Breslau.
- J. Chem. Soc.** Journal of the Chemical Society. London. S. a. Chem. Soc. Quart. J.
- J. Chim. méd.** Journal de chimie médicale. Paris.
- J. Chim. Phys.** Journal de physique, de chimie, d'histoire naturelle et des arts. Paris 1771 bis 1823. 96 Bände. Siehe J. Phys. Chim. — Oder (von 1903 ab): Journal de chimie physique, électrochimie, radiochimie, thermo- chimie, mécanique chimique, stoechiométrie. Genève.
- J. d'agric. prat.** Journal d'agriculture pratique. Paris.
- Jenaische Z.** Jenaer Zeitschrift für Medizin und Naturwissenschaften, herausgegeben von der medizinisch-naturwissenschaftlichen Gesellschaft zu Jena. Leipzig 1864 bis 1871. 6 Bände.
- Jernk. Ann.** Jern-Kontorets Annaler. Stockholm.
- J. Franklin Inst.** Journal of the Franklin Institute. Philadelphia.
- J. Gasbel.** Journal für Gasbeleuchtung und verwandte Beleuchtungsarten sowie für Wasserversorgung. München.
- J. Hyg.** The Journal of Hygiene. Cambridge Univ. London.

- J. Ind. Eng. Chem. The Journal of Industrial and Engineering Chemistry. Washington.
- J. Inst. El. Eng. Journal of the Institution of Electrical Engineers. London. New York.
- J. Inst. Met. The Journal of the Institute of Metals. London.
- J. Ir. Steel Inst. The Journal of the Iron and Steel Institute. London.
- J. Min. Journal des Mines. Paris 1794 bis 1815. 38 Bände.
- Ind. chim. L'Industria chimica, mineraria e metallurgica. Torino.
- Ind. él. L'Industrie électrique. Paris.
- Ind. électrochim. L'Industrie électro-chimique. Paris.
- Ind. Ir. Industries and Iron. London.
- Instit. L'Institut. Paris. [S. a. J. Pharm.]
- Intern. Z. Met. Internationale Zeitschrift für Metallographie. Berlin.
- J. Pharm. Journal de pharmacie 1815 bis 1841, 27 Bände. Von 1842 ab J. Pharm. Chim. [S. dieses.]
- J. Pharm. d'Anvers Journal de Pharmacie. Organe de la Société de Pharmacie d'Anvers.
- J. Pharm. Chim. Journal de Pharmacie et de Chimie. Paris.
- J. Phys. Journal de Physique théorique et appliquée. Paris.
- J. Phys. Chem. The Journal of Physical Chemistry. Ithaca, U. S. A.
- J. Phys. Chim. Journal de Physique, de Chimie, d'Histoire naturelle et des Arts. Von 1798 ab beginnender Untertitel der seit 1771 erscheinenden Observ. Mém. (von deren 44. Bande ab). Paris bis 1823. 52 Bände. — S. a. J. Chim. Phys.
- J. Physiol. The Journal of Physiology. London.
- J. polytechn. Journal de l'école polytechnique. Paris 1797. 22 Hefte.
- J. prakt. Chem. Journal für praktische Chemie. Leipzig.
- J. Proc. N. S. Wales Journal and Proceedings of the Royal Society of New South Wales.
- Ir. Age The Iron Age. New York.
- J. russ. phys. Ges. Journal de la Société physico-chimique russe. St. Pétersbourg. S. a. Bull. soc. St. Pétersb.
- J. Sci. Coll. Tokio The Journal of the College of Science, Imperial University of Tokio.
- J. Soc. Chem. Ind. Journal of the Society of Chemical Industry. London.
- J. South Africa The Journal of the Chemical, Metallurgical and Mining Society of South Africa. Johannesburg.
- J. techn. Chem. Journal für technische und ökonomische Chemie, 18 Bände. Leipzig 1822 bis 1833. Vorgänger des J. prakt. Chem.
- J. Wash. Acad. Journal of the Washington Academy of Sciences. Baltimore, Md.
- Kastn. Arch. Archiv für die gesamte Naturlehre, von 1830 an, mit dem 19. Bande, unter dem Titel „Archiv für Chemie und Meteorologie“. Nürnberg 1824 bis 1834. 26 Bände.
- Koll. Z. Kolloid-Zeitschrift. Dresden. Fortsetzung der Z. Chem. Ind. Koll.
- K. Sv. Vet. Akad. Handl. Kongliga Svenska Vetenskaps Akademiens Handlingar. Stockholm.
- Laboratory Laboratory. London 1867. 2 Bände.
- Landw. Jahrb. Landwirtschaftliche Jahrbücher. Berlin.
- Landw. Versuchsstat. Die landwirtschaftlichen Versuchsstationen. Berlin.
- L'Ind. électrochim. L'Industrie Electro-Chimique. Revue mensuelle. Paris.
- Lond. Edinb. Mag. J. Siehe Phil. Mag. J.
- Lum. él. La Lumière électrique. Paris. Vorläufer und (als 2. Serie) Fortsetzung von Eclair. él.
- Lunds Årsskr. Lunds Universitets Års-Skrift. Lund. Dieselbe Zeitschrift wie Acta Lund.
- Maandbl. Nat. Maandblad voor Naturwetenschappen.
- Mag. Pharm. Magazin der Pharmacie. Karlsruhe 1823 bis 1831. 36 Bände.
- Medd. Nobel Meddelanden från Vetenskaps Akademiens Nobel-institut. Uppsala.

- Mém. Acad. Belg.  
 Mém. Acad. Pétersb.  
 Mém. acad. sc.  
 Mém. phys. nat.  
 Mem. Proc. Manch.  
 Mém. Soc. Liège  
 Metall.  
 Metallarb.  
 Met. Chem. Engng.  
 Min. Eng. World  
 Miner. Mag.  
 Miner. Mitt.  
 Mines Min.  
 Min. J.  
 Min. Ind.  
 Min. Met.  
 Min. Sci. Pr.  
 Mitt. Gesch. Med. Naturw.  
 Mitt. Materialpr.  
 Mitt. Techn. Gew.-Mus.  
 Mitt. Techn. Versuchsanst.  
 Monatsh.  
 Monit. scient.  
 Münch. Med. Wchschr.
- Mémoires couronnés et autres mémoires publiés par l'Académie royale de Belgique.  
 Mémoires de l'Académie impériale des Sciences de St. Pétersbourg.  
 Mémoires de l'Académie des Sciences. Paris.  
 Mémoires de la Société de physique et d'histoire naturelle de Genève.  
 Memoirs and Proceedings of the Manchester Literary and Philosophical Society. (Manchester Memoirs.)  
 Mémoires de la Société Royale des Sciences de Liège.  
 Metallurgie. Halle a. S. Von Oktober 1912 ab teils Metall und Erz, teils Ferrum [s. dieses].  
 Metallarbeiter. Berlin.  
 Metallurgical and Chemical Engineering. New York. Fortsetzung von Electrochem. Ind.  
 Mining and Engineering World. Chicago.  
 Mineralogical Magazine und Journal of the Mineralogical Society. London.  
 Mineralogische (seit 1878: und petrographische) Mitteilungen. Wien.  
 Mines and Minerals. Scranton, Pa., u. Denver.  
 The Mining Journal. London.  
 The Mineral Industry. New York and London.  
 Mining and Metallurgy.  
 Mining and Scientific Press. Chicago.  
 Mitteilungen zur Geschichte der Medizin und der Naturwissenschaften. Hamburg.  
 Mitteilungen aus dem Königlichen Materialprüfungsamt zu Groß-Lichterfelde-West. Berlin. S. a. Mitt. Techn. Versuchsanst.  
 Mitteilungen des Technologischen Gewerbemuseums. Wien.  
 Mitteilungen aus den kgl. Technischen Versuchsanstalten zu Berlin. Vorläufer von Mitt. Materialpr.  
 Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften. Wien.  
 Moniteur scientifique du Docteur Quesneville. Paris.  
 Münchener Medizinische Wochenschrift. München.
- Nachr. Götting.  
 Nat.  
 Naturw. Rdsch.  
 N. Cimento  
 Nederl. Tijdschr. Pharm.
- N. Edinb. Phil. J.  
 N. Jahrb. Miner.
- N. Jahrb. Pharm.
- N. Journ. Pharm.
- N. Mag. Naturw.  
 Nova Acta Upsal.  
 N. Quart. J. Sci.
- N. Repert.  
 N. Tr.
- Nachrichten von der kgl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen. Berlin.  
 The Nature. London.  
 Naturwissenschaftliche Rundschau.  
 Il Nuovo Cimento. Pisa.  
 Nederlandsch Tijdschrift voor Pharmacie, Chemie en Toxicologie. Haag 1884 bis 1902. Von 1868 bis 1881: Nieuw Tijdschrift voor de Pharmacie in Nederland. vgl. Edinb. phil. J.  
 Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Petrofaktenkunde (bis 1862), bzw. . . . und Paläontologie (seit 1863). Stuttgart. Vgl. Jahrb. Miner.  
 Neues Jahrbuch für Pharmacie und verwandte Fächer. Speyer. 1854 bis 1872. 38 Bände.  
 Dasselbe wie Journal de Pharmacie et de Chimie, 3<sup>me</sup> série.  
 Nyt Magazin för Naturvetenskap. Kristiania.  
 Nova acta regiae societatis scientiarum. Uppsala.  
 Zweite Serie des Quart. J. Sci. 1827 bis 1830. 7 Bände.  
 Neues Repertorium für Pharmacie. München.  
 Neues Journal der Pharmacie von J. B. Trommsdorff. Leipzig 1817 bis 1834, 27 Bände. S. a. Tr.



- Observ. Mém.** Observations et mémoires sur la physique, sur l'histoire naturelle et sur les arts et métiers. Paris 1773 bis 1823, 97 Bände. S. a. J. Phys. Chim.  
**Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.** Öfversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar. Stockholm.  
**Öfvers. Finska Förh.** Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societätens Förhandlingar. Helsingfors.  
**Oesterr. Chem. Ztg.** Oesterreichische Chemiker-Zeitung. Wien.  
**Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.** Oesterreichische Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen. Wien.  
**Pasteur Ann.** Annales de l'Institut Pasteur. Paris.  
**Pflügers Arch.** vgl. Arch. Physiol.  
**Pharm. Archs.** Pharmaceutical Archives.  
**Pharm. C.-B.** Chemisch-pharmaceutisches Centralblatt, seit 1857 C.-B.  
**Pharm. C.-H.** Pharmaceutische Centralhalle für Deutschland. Berlin.  
**Pharm. J.** The Pharmaceutical Journal and Transactions. London.  
**Pharm. Post** Pharmaceutische Post. Wien.  
**Pharm. Rev.** Pharmaceutical Review.  
**Pharm. Trans.** vgl. Pharm. J.  
**Pharm. Viertelj.** Vierteljahrsschrift für praktische Pharmacie. 1852 bis 1873, 22 Bände.  
**Pharm. Weekbl.** Pharmaceutisch Weekblad. Amsterdam.  
**Pharm. Z. Rußl.** Pharmaceutische Zeitschrift f. Rußland. St. Petersburg.  
**Pharm. Z.** Pharmaceutische Zeitung. Berlin.  
**Phil. Mag.** Philosophical Magazine. London 1798 bis 1826, 68 Bände. Dann als Ann. Phil. bis 1832, als Phil. Mag. J. (oder Phil. Mag. [3]) bis 1850. Von da ab wieder als Phil. Mag.  
**Phil. Mag. Ann.** The Philosophical Magazine and Annals. 1827 bis 1832, 11 Bände.  
**Phil. Mag. J.** The London and Edinburgh (and Dublin) Philosophical Magazine and Journal of Science. 1832 bis 1850, 37 Bände. Häufig auch als Phil. Mag. [3] zitiert.  
**Phil. Trans.** Siehe Trans. Roy. Soc.  
**Phot. Arch.** Photographisches Archiv.  
**Phot. Corr.** Photographische Correspondenz.  
**Physikal. Z.** Physikalische Zeitschrift. Leipzig.  
**Phys. Rev.** The Physical Review. Lancaster, Pa.  
**Pogg.** Annalen der Physik und Chemie, herausgegeben von J. C. POGGENDORFF. Leipzig 1824 bis 1873. Von 1877 bis 1899 von WIEDEMANN (s. Wied. Ann.). Von 1900 ab von DRUDE, später von W. WIEN und M. PLANCK (s. Ann. Phys.) fortgeführt.  
**Polyt. C.-B.** Polytechnisches Centralblatt. Berlin.  
**Polyt. Notizbl.** Polytechnisches Notizblatt. Frankfurt a. M.  
**Proc. Am. Acad.** Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences. Boston.  
**Proc. Am. Inst. El. Eng.** Proceedings of the American Institute of Electrical Engineers. New York.  
**Proc. Am. Ir.** Proceedings of the American Iron and Steel Institute. New York.  
**Proc. Am. Phil. Soc.** Proceedings of the American Philosophical Society. Philadelphia.  
**Proc. Australas.** Proceedings of the Australasian Institute of Mining Engineers. Melbourne.  
**Proc. Birmingh. Phil. Soc.** Proceedings of the Birmingham Philosophical Society.  
**Proc. Cambridge Phil. Soc.** Proceedings of the Cambridge Philosophical Society.  
**Proc. Chem. Soc.** Proceedings of the Chemical Society of London.  
**Proc. Edinb. Soc.** Proceedings of the Royal Society of Edinburgh.  
**Proc. Frankl. Inst.** Proceedings of the Franklin Institute.  
**Proc. Ir. Acad.** Proceedings of the Royal Irish Academy. Dublin.  
**Proc. Manch. Soc.** Proceedings of the Manchester Literary and Philosophical Society.  
**Proc. Phys. Soc.** Proceedings of the Physical Society of London.  
**Proc. Roy. Soc.** Proceedings of the Royal Society of London.

Quart. J. Geol. Soc.	The quarterly Journal of the Geological Society. London.
Quart J. Sc.	The quarterly Journal of Science, Literature and Art. London 1816 bis 1827, 22 Bände. New Series: siehe N. Quart. J. Sci.
Rad.	Le Radium. La radioactivité, les radiations et les sciences qui s'y rattachent. Paris.
Rass. Min.	Rassegna Mineraria, Metallurgica e Chimica. Roma.
Rec. trav. chim. Pays-Bas	Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas et de la Belgique. Leiden.
Rend. fis. Nap.	Rendiconto dell' accademia delle scienze fisiche e matematiche. Napoli.
Rend. Ist. Lomb.	Rendiconto dell' Reale Istituto Lombardo di scienze e lettere. Milano.
Rend. soc. chim.	Rendiconto della società chimica italiana. Rom.
Rep. Brit. Assoc.	Reports of the Meetings of the British Association for the Advancement of Science. London.
Repert.	Repertorium für die Pharmacie. Nürnberg und Erlangen 1815 bis 1851.
Repert. anal. Chem.	Repertorium der analytischen Chemie für Handel, Gewerbe u. öffentl. Gesundheitspflege. Hamburg u. Leipzig.
Répert. Chim. appl.	Répertoire de Chimie pure et appliquée. Paris 1858 bis 1863. Von 1864 ab unter dem Titel Bulletin de la Société chimique de Paris. [Bull. soc. chim.]
Report Pat. Invent.	Report of Patent Inventions. London.
Rev. Chim. anal. appl.	Revue de Chimie analytique appliquée à l'industrie, à l'agriculture. Paris.
Rev. chimica	Revista de chimica pura e applicada. Lissabon.
Rev. él.	La Revue électrique. Paris.
Rev. Electrochim.	Revue d'Electrochimie et d'Electrometallurgie. Paris.
Rev. gén. Chim. pure appl.	Revue générale de Chimie pure et appliquée. Paris.
Rev. intern. falsif.	Revue internationale des falsifications et d'analyse des denrées alimentaires.
Rev. Mét.	Revue de Métallurgie. Paris.
Rev. Mét. Extr.	Extraits de la Revue de Métallurgie. Beiblatt mit besonderer Seitenzählung.
Rev. Min.	Revue universelle des mines, de la métallurgie, des travaux publics, des sciences et des arts appliqués à l'industrie. Paris et Liège.
Rev. minera	Revista minera, metalurgica y de ingenieria. Madrid.
Riv. sc. indust.	Rivista scientifica industriale. Florenz.
Sächs. Ber.	Berichte über die Verhandlungen der kgl. sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften. Leipzig.
Sc. Abstr.	Science Abstracts. London u. New York. Section A: Physics. Section B: Electrical Engineering.
Scher. Ann.	Allgemeine Nordische Annalen für die Chemie. St. Petersburg 1819 bis 1822, 8 Bände.
Scher. J.	Allgemeines Journal der Chemie. Leipzig 1799 bis 1803, 10 Bände.
Scher. N. Bl.	Nordische Blätter für die Chemie. Halle 1817.
School Min.	The School of Mines Quarterly. New York.
Schrift. Marburg	Schriften der Gesellschaft zur Beförderung der gesamten Naturwissenschaften zu Marburg.
Schw.	Journal für Chemie und Physik. Nürnberg und Halle 1811 bis 1833, 69 Bände. Vorgänger von J. prakt. Chem.
Schweiz. Wchschr. Pharm.	Schweizerische Wochenschrift für Chemie und Pharmacie. Zürich.
Sci. Proc. Dublin	The Scientific Proceedings of the Royal Dublin Society.
Sci. Rep. Tôhoku	Science Reports of the Tôhoku Imperial Society. Sendai, Japan.
Silikat	Silikat Zeitschrift. Coburg.
Sitzungsber. . . .	S. a. Ber. . . .

Sitzungsber. Bayr. Akad.	Sitzungsberichte der bayrischen Akademie der Wissenschaften. München.
Sitzungsber. Erlangen	Sitzungsberichte der physikalisch-medizinischen Gesellschaft zu Erlangen.
Sitzungsber. Ver. Gewerbfl.	Sitzungsberichte des Vereins zur Beförderung des Gewerbfließes. Berlin.
Skand. Arch. Physiol.	Skandinavisches Archiv für Physiologie. Helsingfors.
Staz. sperim. agrar.	Le Stazioni sperimentali agrarie italiane. Modena.
St. u. Eisen.	Stahl und Eisen. Düsseldorf.
Sv. Farm. Tidskr.	Svensk Farmaceutisk Tidskrift. Stockholm.
Sv. Kem. Tidskr.	Svensk Kemisk Tidskrift. Stockholm.
Sv. Vet. Akad. Handl.	Siehe K. Sv. Vet. Akad. Handl.
Tagebl. Naturf.	Tageblatt der Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte.
Taschenb.	Taschenbuch für Scheidekünstler und Apotheker. Weimar und Jena. 1780 bis 1829, 50 Bände.
Techn. J. B.	vgl. WAGNERS Jahresber.
Tek. Tidskr.	Teknisk Tidskrift. Stockholm.
Tidskr. Kemi	Tidskrift for Kemi, Farmaci og Terapie. Kristiania.
Tidsskr. Phys. Kem.	Tidsskrift og Nyt Tidsskrift for Physik og Kemi. Kopenhagen.
Tr.	Journal der Pharmacie von J. B. Trommsdorff. Leipzig 1794 bis 1816. 25 Bände. S. a. N. Tr.
Trans. Am. Electrochem. Soc.	Transactions of the American Electrochemical Society. Philadelphia.
Trans. Am. Inst. Met.	Transactions of the American Institute of Metals. Depew, N. Y.
Trans. Am. Inst. Min. Eng.	Transactions of the American Institute of Mining Engineers. Philadelphia.
Trans. Dubl. Soc.	Scientific Transactions of the Royal Dublin Society.
Trans. Faraday Soc.	Transactions of the Faraday Society. London.
Trans. Nova Scot. Inst.	Transactions of the Nova Scotian Institute of Science. Halifax.
Trans. N. Y. Acad.	Transactions of the New York Academy of Science. New York.
Trans. Proc. Can.	Transactions and Proceedings of the Royal Society of Canada. Ottawa, Ont.
Trans. Roy. Can.	Transactions of the Royal Canadian Institute. Toronto.
Trans. Roy. Soc.	Philosophical Transactions of the Royal Society of London.
Trans. Roy. Soc. Edinb.	Transactions of the Royal Society of Edinburgh.
Upsala Årsskr.	Upsala Universitets Årsskrift.
Upsala Förh.	Upsala Läkareförenings Förhandlingar.
U. St. Geol. Surv. Bull.	Vom United States Geological Survey in Washington herausgegebene mit fortlaufenden Nummern bezeichnete Bulletins.
Verh. d. physik. Ges.	Verhandlungen der deutschen physikalischen Gesellschaft. Berlin. Fortsetzung von Verh. physik. Ges. Berlin.
Verh. geol. Reichsanst.	Verhandlungen der K. K. Geologischen Reichsanstalt. Wien.
Verh. Ges. Naturf.	Verhandlungen der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Aerzte. Leipzig.
Verh. physik. Ges.	Verhandlungen der physikal. Gesellschaft in Berlin, 1882 bis 1892. S. a. Verh. d. physik. Ges.
Verh. russ. min. Ges.	Verhandlungen der russisch-kaiserlichen mineralogischen Gesellschaft zu St. Petersburg.

- Verh. Ver. Gewerbfl. Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbleißes. Berlin.
- Verh. Ver. Heidelb. Verhandlungen des naturhistorisch - medizinischen Vereins zu Heidelberg.
- Verh. Ver. Rheinl. Verhandlungen des naturhistorischen Vereins der preußischen Rheinlande und Westfalens. Bonn.
- Verh. Würzb. Verhandlungen der physikalisch-medizinischen Gesellschaft zu Würzburg.
- Verslag Akad. Amst. Verslag van de gewone vergadering der Wis- en Natuurkundige Afdeeling, Koninklyke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam.
- Veröff. Gesundh. Veröffentlichungen des kaiserlichen Gesundheitsamtes Berlin.
- Vidensk. Selsk. Forh. Forhandlinger i Videnskabs-Selskabet. Kristiania.
- Viertelj. Chem. Nahrungsm. Vierteljahrsschrift über die Fortschritte auf dem Gebiete der Chemie der Nahrungs- und Genußmittel. Vorläufer von Z. Unters. Nahr.-Genuß.
- Viertelj. prakt. Pharm. Vierteljahrsschrift für praktische Pharmacie. München.
- Viertelj. Zürich. Siehe Züricher Vierteljahrsschr.
- Wagners Jahresber. Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie. Herausgegeben von WAGNER, später von FERD. FISCHER; seit dem 57. Jahrgange (für 1911) bearbeitet von P. F. SCHMIDT u. B. RASSOW. Leipzig. S. a. Techn. J. B.
- Wchschr. Brau. Wochenschrift für Brauerei. Berlin.
- Wied. Ann. Annalen der Physik und Chemie (WIEDEMANN). Fortsetzung von Pogg. Seit 1900 Ann. Phys.
- Wied. Ann. Beibl. Beiblätter zu WIEDEMANN'S Annalen. Leipzig.
- Wien. Anz. Siehe Anz. Wien. Akad.
- Z. anal. Chem. Zeitschrift für analytische Chemie. Wiesbaden.
- Z. angew. Chem. Zeitschrift für angewandte Chemie. Berlin. Leipzig.
- Z. anorg. Chem. Zeitschrift für anorganische Chemie. Hamburg Leipzig.
- Z. Apparatenk. Zeitschrift für chemische Apparatenkunde. Berlin.
- Z. Baln. Zeitschrift für Balneologie, Klimatologie und Kurort-hygiene.
- Z. Bel. Zeitschrift für Beleuchtungswesen, Heiz- und Lüftungstechnik. Berlin.
- Z. B. H. Sal. Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinen-Wesen in dem Preußischen Staate. Berlin.
- Z. Biol. Zeitschrift für Biologie. München.
- Z. Calciumcarb. Zeitschrift für Calciumcarbidge-Fabrikation, Acetylen- und Kleinbeleuchtung. Berlin. Jetzt Carbid.
- Z. Chem. Kritische Zeitschrift für Chemie, Physik und Mathematik (von 1858 bis 1862); dann (von 1863 bis 1864) „Zeitschrift für Chemie und Pharmacie, Archiv und kritisches Journal“. Neue Folge [2] als „Zeitschrift für Chemie“. Leipzig 1865 bis 1871, 7 Bände.
- Z. Chem. Ind. Zeitschrift für Chemische Industrie.
- Z. Chem. Ind. Koll. Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide. Dresden. Vom 13. Jahrgange (1913) ab: Kolloid-Z.
- Z. compr. fl. Gase. Zeitschrift für komprimierte u. flüssige Gase. Weimar.
- Z. d. Geol. Ges. Zeitschrift der deutschen geologischen Gesellschaft. Berlin.
- Z. Elektrochem. Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie. Halle. — I. Jahrg. (1894 bis 1895) unter dem Titel: Zeitschr. f. Elektrotechnik u. Elektrochemie.

Z. Elektrot.	Zeitschrift für Elektrotechnik. Wien.
Z. exp. Path.	Zeitschrift für experimentelle Pathologie und Therapie. Berlin.
Z. ges. Brauw.	Zeitschrift für das gesamte Brauwesen. München und Leipzig.
Z. ges. Kohlens.	Zeitschrift für die gesamte Kohlensäureindustrie.
Z. ges. Naturw.	Zeitschrift für die gesamten Naturwissenschaften. Halle, Berlin. Jetzt Z. Naturw.
Z. ges. Schieß.	Zeitschrift für das gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen. München.
Z. Hyg.	Zeitschrift für Hygiene. Leipzig.
Z. Instrum.	Zeitschrift für Instrumentenkunde. Berlin.
Z. klin. Med.	Zeitschrift für klinische Medizin. Berlin.
Z. Kryst.	Zeitschrift f. Krystallographie u. Mineralogie. Leipzig.
Z. Mikr.	Zeitschrift für wissenschaftliche Mikroskopie. Leipzig.
Z. Naturw.	Zeitschrift für Naturwissenschaften. Organ des naturwissenschaftlichen Vereins für Sachsen-Thüringen zu Halle a. S. Leipzig. [S. a. Z. ges. Naturw.]
Z. öffentl. Chem.	Zeitschrift für öffentliche Chemie. Plauen.
Z. österr. Ap.-Ver.	Zeitschrift des allgemeinen österreichischen Apotheker-Vereins. Wien.
Z. Pharm.	Zeitschrift für Pharmacie. Bis 1860. Leipzig.
Z. Physik.	Zeitschrift für Physik und verwandte Wissenschaften. Wien 1832 bis 1840, 7 Bände.
Z. physik. Chem.	Zeitschrift für physikalische Chemie, Stöchiometrie und Verwandtschaftslehre. Leipzig.
Z. physik.-chem. Unterr.	Zeitschrift für den physikalischen und chemischen Unterricht. Berlin.
Z. physiol. Chem.	Zeitschrift für physiologische Chemie. Straßburg, Berlin.
Z. prakt. Geol.	Zeitschrift für praktische Geologie. Berlin.
Z. Rübenz.	Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie.
Z. Spiritusind.	Zeitschrift für Spiritusindustrie. Berlin.
Züricher Vierteljahrsschr.	Vierteljahrsschrift der Naturforschenden Gesellschaft in Zürich. Von 1856 ab jährlich ein Band.
Z. Unters. Nahr.-Genußm.	Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel, sowie der Gebrauchsgegenstände. Berlin.
Z. Ver. d. Ing.	Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure. Berlin.
Z. Ver. Zuckerind.	Zeitschrift des Vereins [für die Rübenzucker-Industrie im Zollverein (später im Deutschen Reich)] der deutschen Zuckerindustrie. Berlin.
Z. wiss. Phot.	Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photo-physik und Photochemie. Leipzig.
Z. Zucker. Böhm.	Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen. Prag.

## B. Andere Abkürzungen.

A. Alkohol.  
 a. a. O. am angeführten Orte.  
 abs. absolut.  
 Ae. Aether (Aethyläther).  
 Aeq. Aequivalent, Aequivalente. — äq. äquivalent.  
 äth. ätherisch.  
 alkal. alkalisch.  
 alkoh. alkoholisch.  
 Am. P. Amerikanisches Patent.  
 At. Atom, -e.  
 Atm. Atmosphäre.  
 B. Bildung.  
 ber. berechnet.  
 Best. Bestimmung.  
 Bzl. Benzol.  
 ca. circa.  
 D. Dichte (Spez. Gewicht).  
 D.<sup>16</sup> Spez. Gew. bei 16°.  
 D.<sup>20</sup> Spez. Gew. bei 20°. bezogen auf W. von 4°.  
 D<sub>qdm</sub> Stromdichte auf 1 qdm Elektodenfläche.  
 DD. Dampfdichte.  
 DE. Dielektrizitätskonstante.  
 Darst. Darstellung.  
 Dest. Destillation.  
 dest. destilliert, destillieren.  
 D. R.-P. Deutsches Reichspatent.  
 Einw. Einwirkung.  
 EMK. Elektromotorische Kraft.  
 Engl. P. Englisches Patent.  
 Entw. Entwicklung.  
 F. Schmelzpunkt.  
 Fl. Flüssigkeit.  
 fl. flüssig.  
 Franz. P. Französisches Patent.

gef. gefunden.  
 gel. gelöst.  
 geschm. geschmolzen.  
 Gew. Gewicht.  
 Ggw. Gegenwart.  
 h. heiß.  
 Herst. Herstellung.  
 k. kalt.  
 K. elektr. Dissoziations-Konst.  
 Kp. Siedepunkt.  
 Kp<sub>760</sub>. Siedepunkt bei 760 mm Druck.  
 konz. konzentriert.  
 Konz. Konzentration, -ieren.  
 korr. korrigiert.  
 krist. kristallisiert.  
 l. löslich.  
 ll. leichtlöslich.  
 Lsg. Lösung.  
 M. Masse.  
 mkr. mikroskopisch.  
 Mol. Molekül, -e.  
 mol. molar, molekular.  
 Mol.-Gew. Molekulargewicht.  
 Mol.-Refr. Molekularrefraktion.  
 n. normal. (Z. B. n.<sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub>)  
 N- an Stickstoff gebunden.  
 Nd. Niederschlag.  
 O. Ohm.  
 Prod. Produkt.  
 ‰ Prozent, wenn nicht anders angegeben: Gewichtsprozent.  
 ‰ Promille.  
 ‰<sub>ig</sub> prozentig.  
 ‰<sub>ig</sub> promillig.  
 Rk. Reaktion.  
 s. siehe.

s. a. siehe auch.  
 schm. schmelzen, schmelzend, schmilzt.  
 Schmp. Schmelzpunkt.  
 sd. sieden, siedend, siedet.  
 Sdp. Siedepunkt.  
 sl. sehr leicht löslich.  
 spez. spezifisch.  
 spez. Gew. spezifisches Gewicht.  
 swl. sehr wenig (schwer) löslich.  
 T. Gewichts-Teil, -Teile.  
 Temp. Temperatur.  
 u. Mk. unter dem Mikroskop.  
 unl. unlöslich.  
 Unters. Untersuchung.  
 V. Vorkommen.  
 Verb. Verbindung.  
 Verd. Verdünnung, Verdünnen.  
 verd. verdünnt, verdünnen.  
 Verf. Verfahren.  
 Vers. Versuch.  
 vgl. vergleiche.  
 vgl. a. vergleiche auch.  
 Vol. Volumen, Volumina.  
 W. Wasser.  
 w. warm.  
 wl. wenig (schwer) löslich.  
 Wrkg. Wirkung.  
 wss. wässerig.  
 Zers. Zersetzung.  
 zers. zersetzen, zersetzend, zersetzt.  
 zl. ziemlich löslich.  
 zll. ziemlich leicht löslich.  
 Zus. Zusammensetzung.  
 zwl. ziemlich schwer löslich.

Durch Verdopplung des Endbuchstabens wird der Plural ausgedrückt, z. B.: Lsgg. Lösungen, Ndd. Niederschläge. Die Verdopplung unterbleibt bei At., Mol., Vol.

# Inhalt

der dritten Abteilung des fünften Bandes.

## Platin und Verbindungen.

Buch- u. Druckschriften-Literatur: 1.

### Das Metall.

I. Name: 3.

II. Geschichte: 3.

### III. Vorkommen.

#### A. Mineralisches Vorkommen.

##### A<sup>1</sup>. Gediogenes Platin.

##### a) Geologisches.

$\alpha$ ) Genese: 4.

$\beta$ ) Muttergestein und begleitende Mineralien.

$\beta^1$ ) Allgemeines: 5.

$\beta^2$ ) Lagerstätten d. Ural: 6.

$\beta^3$ ) Lagerstätten Südamerikas: 8.

$\beta^4$ ) Sonst. Lagerstätten: 8.

##### b) Fundorte.

$\alpha$ ) Allgemeines: 9.

$\beta$ ) Europa: 9.

$\gamma$ ) Asien: 10.

$\delta$ ) Afrika: 11.

$\epsilon$ ) Amerika: 11.

$\zeta$ ) Australien: 13.

c) Eigenschaften des Platinerzes: 14.

d) Platingehalte der Erzkvorkommen.

$\alpha$ ) Gehalt der Lager an Platin: 16.

$\beta$ ) Erzanalysen: 17.

A<sup>2</sup>. Sperrylith: 21.

#### B. Sonstige Vorkommen.

a) Terrestrisch: 22.

b) Im Weltenraum: 22.

C. Produktion und Preis: 22.

### IV. Darstellung.

#### IV<sup>a</sup>. Gewinnung des Elements.

##### IV<sup>a</sup>,1. Aus dem Platinerz.

A. Aufbereitung: 23.

B. Gewinnung.

Verschiedenes: 24.

a) Auf trockenem Wege: 24.

b) Auf nassem Wege.

b<sup>1</sup>) Durch Aufschließen mit Königswasser.

$\alpha$ ) Aufschließen: 25.

$\beta$ ) Weitere Behandlung: 26.

b<sup>2</sup>) Sonstige Aufschließmethoden: 28.

c) Auf elektrolytischem Wege: 29.

C. Reinigung: 29.

##### IV<sup>a</sup>,2. Aus Rückständen. Aus:

A. Erzurückständen: 34.

B. Scheidegold und Scheidesilber: 35.

C. Chloroplatinaten und Waschwässern: 38.

D. Sonstig. Rückständen: 39.

##### IV<sup>a</sup>,3. Bildung durch Reduktion von Platinverbindungen.

A. Trockener Weg.

a) Selbsttätig, durch mechanische Mittel und durch Erhitzung: 40.

b) Durch Gase: 41.

c) Sonstiges: 41.

- B. Nasser Weg. Durch:  
 a) Wasserstoff: 41.  
 b) Metalle und andere Elemente: 41.  
 c) Anorganische Verbindungen: 42.  
 d) Organische Stoffe: 43.

IV<sup>b</sup>. Mechanische Verarbeitung.

- Einleitendes: 44.  
 A. Schweißen: 44.  
 B. Schmelzen: 46.

IV<sup>c</sup>. Verunreinigungen.

- A. Allgemeines: 47.  
 B. Einzelnes: 47.

## V. Formen des Platins.

## A. Kristalle.

- a) Beschreibung: 48.  
 b) Entstehung.  
 α) Mechanisch: 48.  
 β) Durch Wärme: 48.  
 γ) Durch Gase: 49.  
 δ) Durch Königswasser: 50.  
 ε) Sonstige Bildungsweisen: 50.

## B. Metallbaum: 51.

## C. Ueberzüge und Spiegel.

- a) Ueberzüge auf Metallen.  
 α) Auf trockenem Wege: 51.  
 β) Auf nassem Wege.  
 β<sup>1</sup>) Direkt: 51.  
 β<sup>2</sup>) Unter Anwendung des elektrischen Stromes: 52.  
 γ) Weitere Literaturnachweise: 54.  
 b) Ueberzüge auf Glas und Porzellan.  
 α) Spiegel: 54.  
 β) Sonstiges: 55.  
 c) Metallschichten durch Zerstäubung: 55.

## D. Kontaktkörper: 55.

## E. Fein verteiltes Platin.

- a) Platinschwamm: 56.  
 b) Platinschwarz (-mohr).  
 α) Darstellung: 56.  
 β) Eigenschaften: 58.  
 c) Platiniertes Platinblech: 59.

## F. Kolloides Platin.

- a) Darstellung der einzelnen Sole.  
 Durch:  
 α) Elektrische Zerstäubung: 59.  
 β) Hydrazinhydrat: 61.  
 γ) Aldehyde: 62.  
 δ) Phenole und Phenolsäuren: 63.  
 ε) Verschiedene Darstellungs- und Bildungsweisen: 64.  
 b) Eigenschaften: 65.

## VI. Eigenschaften.

VI<sup>a</sup>. Atom, Molekül, Wertigkeit, Charakter.

- A. Atom: 67.  
 B. Molekül: 68.  
 C. Wertigkeit: 69.  
 D. Charakter: 69.

VI<sup>b</sup>. Physikalische Eigenschaften.

## A. Mechanische Eigenschaften.

- a) Struktur: 70.  
 b) Spezifisches Gewicht: 70.  
 c) Härte: 71.  
 d) Duktilität und Zugfestigkeit: 72.  
 e) Kompressibilität: 72.  
 f) Elastizität: 73.  
 g) Schallgeschwindigkeit: 74.  
 h) Innere Reibung: 74.  
 i) Kapillarität: 74.  
 k) Diffusionserscheinungen.  
 α) Diffusion v. Wasserstoff: 74.  
 β) Sonstiges: 75.

## B. Thermische Eigenschaften.

- a) Spezifische Wärme: 76.  
 b) Atomwärme: 77.  
 c) Wärmeleitfähigkeit: 78.  
 d) Ausdehnung: 78.  
 e) Schmelzpunkt.  
 α) Zahlenangaben: 79.  
 β) Sonstiges: 80.  
 f) Latente Schmelzwärme: 81.  
 g) Sieden, Verflüchtigung, Zerstäubung: 81.  
 h) Verschiedenes: 84.

## C. Optische Eigenschaften.

- a) Farbe: 84.  
 b) Reflexion: 84.  
 c) Absorption: 86.  
 d) Lichtdurchlässigkeit: 86.  
 e) Lichtgeschwindigkeit: 87.  
 f) Brechungsexponent: 87.  
 g) Polarisation: 88.  
 h) Dispersion: 88.  
 i) Emissionsvermögen: 88.  
 k) Temperaturstrahlung: 89.

## D. Besondere Strahlen.

- a) Wirkung der Strahlen auf Platin.  
 α) Röntgenstrahlen: 92.  
 β) Kathodenstrahlen: 93.  
 γ) n-Strahlen: 93.  
 δ) Kanalstrahlen: 93.  
 ε) Radiumstrahlen: 94.  
 ζ) Sonstige radioaktive Strahlen: 95.  
 b) Eigenstrahlung: 95.

## E. Magnetische Eigenschaften: 96.

## F. Elektrische Eigenschaften.

- a) Elektronenzahl: 97.  
 b) Elektrische Leitfähigkeit.  
 α) Aeltere Angaben: 97.  
 β) Abhängigkeit von der Temperatur: 97.  
 γ) Sonst. Beziehungen: 100.  
 c) Elektrisches Verhalten in Gasen.



- α) Jonisation von Gasen durch heißes Pt.
  - α<sup>1</sup>) Der Vorgang: 102.
  - α<sup>2</sup>) Theoretisches und Zahlenwerte: 105.
- β) Kathodengefälle: 107.
- γ) Elektrodenzerstäubung: 107.
- d) Thermoelektrische Eigenschaften.
- α) Thermoelektromotorische Kraft.
  - α<sup>1</sup>) Trocken.
    - 1. Platin gegen Platin: 109.
    - 2. Gegen andere feste Stoffe: 110.
  - α<sup>2</sup>) In Elektrolyten: 112.
  - β) Sonstiges: 113.
- e) Lichtbogen: 114.
- f) Elektromotorisches Verhalten.
  - f<sup>1</sup>) Pt-Elektroden allein.
    - α) Eine Elektrode: 114.
    - β) Elektrolyte zwischen Pt-Elektroden: 116.
    - γ) Gasketten zwischen Pt-Elektroden: 118.
  - f<sup>2</sup>) Platin gegen andere Metalle.
    - α) Trocken: 119.
    - β) In wäßrigen Elektrolyten: 120.
    - γ) In fl. und erstarrten Schmelzen: 128.
- g) Lichtelektrischer Effekt: 128.
- h) Verschiedenes: 129.

## VI<sup>c</sup>. Chemisches Verhalten.

### VIc.<sup>1</sup> Katalytische Wirkungen.

- A. Allgemeines.
  - a) Theorie der Platinkatalyse.
    - α) Oxydtheorie: 129.
    - β) Okklusionstheorie: 130.
    - γ) Sonstiges: 131.
  - b) Aufhebung der katalytischen Wirkung: 131.
  - c) Vergleich mit Fermentwirkungen: 132.
  - d) Verschiedenes: 132.

### B. Auf anorganische Stoffe.

- B<sup>1</sup>. Auf Gase.
  - a) Ozon: 133.
  - b) Knallgas: 133.
  - c) Ammoniak: 135.
  - d) Stickstoffoxyde: 136.
  - e) Bildung von SO<sub>3</sub>: 137.
  - f) Halogenwasserstoffe: 138.
  - g) Kohlenoxyde: 139.

- B<sup>2</sup>. Auf Lösungen.
  - a) Wasserstoffperoxyd: 140.
  - b) Stickstoffhaltige Lösungen: 145.
  - c) Schwefelhaltige Lösungen: 147.
  - d) Halogenhaltige Lösungen: 148.
  - e) Verschiedene Lösungen: 149.

### B<sup>3</sup>. Auf Schmelzen und feste Stoffe: 151.

### C. Auf organische Stoffe.

- a) Allgemeines: 152.
- b) Kohlenwasserstoffe: 152.
- c) Aldehyde u. Ketone: 153.
- d) Alkohole: 153.
- e) Säuren und Salze: 154.
- f) Stickstoffverbindungen: 155.
- g) Zucker und Stärke: 155.
- h) Verschiedenes: 155.

### VIc.<sup>2</sup> Okklusions- und Absorptionserscheinungen.

- A. Allgemeines: 156.
- B. Wasserstoff-Okklusion.
  - a) Allgemeines: 157.
  - b) Kompaktes Platin: 157.
  - c) Fein verteiltes Platin: 159.
- C. Sauerstoff-Okklusion.
  - a) Kompaktes Platin: 160.
  - b) Fein verteiltes Platin: 161.

### D. Absorption verschiedener Stoffe: 162.

### E. Kontaktzündung von Gasen: 163.

### VIc.<sup>3</sup> Einwirkung von Reagentien.

- A. Gasförmige Körper.
  - a) Sauerstoff: 164.
  - b) Ozon: 165.
  - c) Stickstoffhaltige Gase: 165.
  - d) H<sub>2</sub>S u. SO<sub>2</sub>: 165.
  - e) Halogene: 165.
  - f) Halogenverb.: 167.
  - g) Kohlenstoffhaltige Gase: 168.

### B. Flüssigkeiten und Lösungen.

- a) Allgemeines: 169.
- b) Wasser; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; Alkalien: 170.
- c) Säuren.
  - α) Allgemeines: 171.
  - β) HNO<sub>3</sub>: 171.
  - γ) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 171.
  - δ) HCl: 173.
  - ε) Königswasser: 174.
  - ς) Verschiedene Säuren: 174.
- d) Salzlösungen: 174.
- e) Verschiedenes: 175.

- C. Feste Stoffe, ihre Schmelzen u. Dämpfe.  
 a) Elemente: 176.  
 b) Oxyde: 178.  
 c) Hydroxyde: 178.  
 d) Nitrate: 179.  
 e) Phosphorverbb.: 179.  
 f) Karbonate: 179.  
 g) Verschiedene Stoffe: 179.

## Platin und seine Verbindungen im allgemeinen.

### I. Physikalische und chemische Eigenschaften.

#### A. Physikalische Eigenschaften.

- a) Thermisches: 181.  
 b) Optisches.  
 α) Farbe: 182.  
 β) Fluoreszenz: 182.  
 γ) Spektrum: 184.  
 c) Verschiedenes: 188.

#### B. Chemisches Verhalten.

- a) Allgemeines: 188.  
 b) Katalytische Wirkungen: 188.  
 c) Verhalten von Lösungen gegen Reagentien.  
 α) Hydroxyde, Karbonate, Peroxyde: 189.  
 β) Ammoniak, Hydrazin, Hydroxylamin: 190.  
 γ) Nitride, Nitrite, Nitrate: 190.  
 δ) Verbindungen des Schwefels: 191.  
 ε) Salze der Halogenwasserstoffe: 192.  
 ζ) Phosphor u. seine Verbb.: 192.  
 η) Kohlenstoffoxyde: 193.  
 θ) Verschiedene anorganische Stoffe: 193.  
 α) Organische Stoffe: 194.  
 d) Allgemeiner Vergleich der Reaktionen der verschiedenen Platinmetalle: 196.  
 e) Verhalten der Lösungen der Platinmetalle bei Gegenwart mehrerer Metalle der Gruppe: 197.

### II. Elektrolyse.

- A. Ueberführungszahl und Wanderungsgeschwindigkeit: 198.  
 B. Ueberspannung und Zersetzungsspannung: 198.  
 C. Polarisation.  
 a) Allgemeines u. Theoretisches: 200.  
 b) Elektromotorische Kraft.  
 α) Maximal- u. Mittelwerte: 201.  
 Einfluß der  
 β) Stromstärke u. Größe der Elektroden: 202.  
 γ) Zeit: 203.  
 δ) Temperatur: 205.  
 ε) Platinierung d. Elektroden: 205.  
 ζ) Konzentration des Elektrolyten: 206.  
 c) Polarisationskapazität: 206.  
 d) Verschiedenes: 207.

D. Uebergangswiderstand: 209.

E. Passivität: 209.

F. Oxydtheorie der Platinanode: 210.

G. Auflockerung von Elektroden durch Gleichstrom-Elektrolyse: 212.

H. Elektrolytisches Lösen von Elektroden: 212.

J. Platinierte Elektroden: 213.

K. Platinelektroden bei verschiedenen elektrischen Verfahren.

- a) Allgemeines: 214.  
 b) Kathoden: 215.  
 c) Anoden: 215.

L. Abscheidung von Platin aus Lösungen: 216.

M. Wechselstromelektrolyse.

- a) Allgemeines: 217.  
 b) Auflockerung der Elektroden: 217.  
 c) Lösen der Elektroden: 218.

N. Schmelzen: 220.

O. Verschiedenes: 220.

### III. Physiologisches Verhalten: 222.

### IV. Verwendung.

Einleitendes: 223.

A. Für physikalische Zwecke.

- a) Maße und Gewichte: 223.  
 b) Optisches: 223.  
 c) Temperaturmessung: 224.  
 d) Verschiedene elektrische Anwendungen: 227.

B. Zur Herstellung von Gegenständen für chemische Operationen.

- a) Als Gefäßmaterial: 227.  
 b) Filtrierapparate u. Filtermasse: 230.  
 c) Elektroanalytische Gegenstände: 230.  
 d) Verschiedenes: 231.

C. Sonstige auf d. Unangreifbarkeit des Metalls beruhende Verwendungen.

- a) Beleuchtungsindustrie: 231.  
 b) Zu Heizzwecken u. Aehnlichem: 231.  
 c) Sonstiges: 232.

D. Auf katalytische Eigenschaften des Pt gegründete Verwendungen.

Zusammenfassendes: 232.

- a) Döbereinersches Feuerzeug: 232.  
 b) Gasselbstzündler: 233.  
 c) Verschiedenes: 233.

E. Anwendung für analytische Zwecke.

- a) Des Metalls: 234.  
 b) Der Verbindungen: 234.

F. Photographie.

- a) Platindruck: 236.  
 b) Tonung mit Platin: 239.

G. Verschiedene Verwendungen: 240.

## V. Analytisches.

- A. Nachweis.  
 a) Vorproben: 240.  
 b) Auffindung im Gange der qualitativen Analyse: 241.  
 c) Einzelne Reaktionen auf Pt: 241.  
 d) Mikrochemischer Nachweis: 242.  
 e) Verschiedenes: 243.
- B. Quantitative Bestimmung: 243.
- C. Trennungen.  
 C<sup>1</sup>. Allgemeines: 243.  
 C<sup>2</sup>. Im Besondern: 244.
- D. Analyse bestimmter Produkte: 245.

## Platin und Wasserstoff: 247.

## Platin und Sauerstoff.

- I. Allgemeines: 248.
- II. Einzelne Verbindungen.
- A. Platinsuboxyd. Pt<sub>2</sub>O (?): 249.
- B. Platooxyd. PtO.  
 a) Wasserfrei: 249.  
 b) Wasserhaltig.  
 b<sup>1</sup>) Gewöhnliches.  
 α) Mit wechselnden Mengen H<sub>2</sub>O: 250.  
 β) Mit 1H<sub>2</sub>O. Pt(OH)<sub>2</sub>: 252.  
 γ) Mit 2H<sub>2</sub>O: 252.  
 b<sup>2</sup>) Kolloides: 253.
- C. Platoplatinoxyde.  
 a) Pt<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.  
 α) Wasserfrei [?]: 253.  
 β) Mit 9H<sub>2</sub>O [?]: 254.  
 b) Pt<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  
 α) Wasserfrei [?]: 254.  
 β) Wasserhaltig.  
 β<sup>1</sup>) Mit wechselnden Mengen H<sub>2</sub>O: 254.  
 β<sup>2</sup>) Mit 2H<sub>2</sub>O: 255.  
 β<sup>3</sup>) Mit 3H<sub>2</sub>O (?): 255.  
 β<sup>4</sup>) Mit 5H<sub>2</sub>O: 256.
- D. Platinoxyd. PtO<sub>2</sub>.  
 a) Wasserfrei: 256.  
 b) Wasserhaltig.  
 α) Mit wechselnden Mengen H<sub>2</sub>O: 256.  
 β) Mit 1H<sub>2</sub>O.  
 β<sup>1</sup>) Monomer: 258.  
 β<sup>2</sup>) Polymer: 259.  
 γ) Mit 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O: 259.  
 δ) Mit 2H<sub>2</sub>O.  
 δ<sup>1</sup>) Monomer: 259.  
 δ<sup>2</sup>) Polymer: 260.  
 ε) Mit 3H<sub>2</sub>O: 260.  
 ζ) Mit 4H<sub>2</sub>O: 261.
- E. Pt<sub>5</sub>O<sub>11</sub>, 11H<sub>2</sub>O (?): 263.
- F. Platintrioxyd. PtO<sub>3</sub>: 263.
- G. Platintetroxyd [?]: 263.

## Platin und Helium: 263.

## Platin und Argon: 264.

## Platin und Stickstoff.

## I. Allein.

- A. Platinnitride (?): 264.  
 B. Platinazide: 264.

## II. Mit Sauerstoff.

## A. Platinoxyde mit Ammoniak.

- A<sup>1</sup>. Oxyd-Verbindungen.  
 a) Platooxyd-Ammoniak. PtO, 2NH<sub>3</sub>: 264.  
 b) Platinoxyd-Ammoniak (?). Knallplatin: 264.

A<sup>2</sup>. Hydroxyd-Verbindungen.

- a) Pt(OH)<sub>2</sub>, 2NH<sub>3</sub>: 265.  
 b) Pt(OH)<sub>2</sub>, xNH<sub>3</sub>.  
 b<sup>1</sup>) x = 2: 265.  
 b<sup>2</sup>) x = 3: 265.  
 b<sup>3</sup>) x = 4: 265.  
 c) Pt(OH)<sub>4</sub>, xNH<sub>3</sub>.  
 c<sup>1</sup>) x = 2: 265.  
 c<sup>2</sup>) x = 6: 265.  
 d) 2Pt(OH)<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>: 265.

## B. Platinoxyde mit Hydroxylamin.

B<sup>1</sup>. PtO, 2NH<sub>2</sub>OH: 265.B<sup>2</sup>. Pt(OH)<sub>2</sub>, xNH<sub>2</sub>OH.

- a) x = 1: 265.  
 b) x = 2: 265.  
 c) x = 4: 265.

## C. Platohydroxyd-Ammoniak-Hydroxylamin.

Pt(OH)<sub>2</sub>, 2NH<sub>3</sub>, 2NH<sub>2</sub>OH: 265.

## D. Platin mit Stickstoffsauerstoffsäuren.

D<sup>1</sup>. Allein.

- a) Platinnitrite.  
 a<sup>1</sup>) Platonitrite.  
 α) Diplatonitrosylsäure. PtO, H<sub>2</sub>Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>: 265.  
 β) Triplatoctonitrosylsäure. H<sub>4</sub>, 8NO<sub>2</sub>, Pt<sub>3</sub>O, 2H<sub>2</sub>O: 265.  
 γ) Platotetrantrosylsäure.  
 γ<sup>1</sup>) H<sub>2</sub>Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>: 266.  
 γ<sup>2</sup>) Die Salze: 266.  
 a<sup>2</sup>) Platininitrit: 266.

b) Platinoxyd-Platonitrit. 3PtO<sub>2</sub>, Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, 5H<sub>2</sub>O: 266.

## c) Platinnitrate.

c<sup>1</sup>) Platonitrat (?): 266.c<sup>2</sup>) Platinnitrate.  
 α) Basisch: 266.  
 β) Normal: 266.D<sup>2</sup>. Mit Ammoniak und mit Ammoniumsalzen.

## a) Platinnitrit-Ammoniake.

a<sup>1</sup>) Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, xNH<sub>3</sub>.

- $\alpha$ )  $x = 1$ : 267.  
 $\beta$ )  $x = 2$ : 267.  
 $\gamma$ )  $x = 4$ : 267.  
 $a^2$ )  $Pt(OH)_2(NO_2)_2 \cdot 4NH_3$ : 267.  
 b) Platininitritnitrat-Ammoniak.  
 $Pt(NO_2)_2(NO_3)_2 \cdot xNH_3$ .  
 $\alpha$ )  $x = 2$ : 267.  
 $\beta$ )  $x = 4$ : 267.  
 c) Platinnitrat-Ammoniake.  
 $c^1$ ) Platinsubnitrat - Ammoniak.  $PtNO_3 \cdot 2NH_3$ : 267.  
 $c^2$ ) Platonitrat-Ammoniake.  
 $Pt(NO_3)_2 \cdot xNH_3$ .  
 $\alpha$ )  $x = 2$ : 267.  
 $\beta$ )  $x = 3$ : 267.  
 $\gamma$ )  $x = 4$ : 267.  
 $c^3$ ) Platoplatininitrat - Ammoniake.  
 $\alpha$ )  $Pt(OH)(NO_3)_2 \cdot 4NH_3$ : 267.  
 $\beta$ )  $Pt(NO_3)_3 \cdot 4NH_3 \cdot 2H_2O$ : 267.  
 $c^4$ ) Platininitrate-Ammoniake.  
 $\alpha$ ) Basisch.  
 $\alpha^1$ )  $Pt(OH)_3NO_3 \cdot 2NH_3$ : 267.  
 $\alpha^2$ )  $Pt(OH)_2(NO_3)_2 \cdot xNH_3$ .  
 1.  $x = 2$ : 267.  
 2.  $x = 3$ : 267.  
 3.  $x = 4$ : 267.  
 $\alpha^3$ )  $Pt(OH)(NO_3)_3 \cdot 4NH_3$ : 267.  
 $\beta$ ) Normal.  
 $Pt(NO_3)_4 \cdot xNH_3$ .  
 $\beta^1$ )  $x = 2$ : 267.  
 $\beta^2$ )  $x = 6$ : 268.  
 d) Saures Nitrosoplatininitrat-Ammoniak.  $NO \cdot Pt(NO_3)_2 \cdot HNO_3 \cdot 4NH_3$ : 268.  
 e) Ammoniumplatininitrit.  
 $(NH_4)_2Pt(NO_3)_4$ .  
 $\alpha$ ) Wasserfrei: 268.  
 $\beta$ ) Mit  $1H_2O$  [?]: 268.  
 $\gamma$ ) Mit  $2H_2O$ : 268.  
 D<sup>3</sup>) Mit Hydroxylamin.  
 $\alpha$ )  $Pt(NO_3)_2 \cdot 4NH_2OH$ : 268.  
 $\beta$ )  $Pt(NO_3)_2 \cdot 2NH_3 \cdot 2NH_2OH$ : 268.

## Platin und Schwefel.

### I. Allein. Platinsulfide.

- A. Allgemeines: 268.  
 B. Platosulfid.  $PtS$ : 268.  
 C. Platoplatinisulfide.  
 $\alpha$ )  $Pt_3S_6$ . Bzw.  $[PtS]_4PtS_2$ : 270.  
 $\beta$ )  $Pt_2S_3$ . Bzw.  $[PtS]PtS_2$ : 270.  
 D. Platinsulfid.  $PtS_2$ .  
 $\alpha$ ) Gewöhnliches: 271.  
 $\beta$ ) Kolloides: 272.

### II. Platin, Schwefel und Wasserstoff.

- A. Platoplatinisulfhydrate.  
 $\alpha$ )  $3PtS \cdot PtS_2 \cdot H_2S$ : 273.  
 $\beta$ )  $PtS_2 \cdot 2PtS_2 \cdot H_2S$ . Bzw.  $(H_2PtS_3)_2PtS_2$ : 273.  
 $\gamma$ )  $2PtS \cdot PtS_2 \cdot 2H_2S$ : 273.

### B. Platinisulfhydrate.

- $\alpha$ ) Von fraglicher Zusammensetzung: 273.  
 $\beta$ )  $PtS_2 \cdot H_2S$ . Bzw.  $H_2PtS_3$ : 273.  
 $\gamma$ )  $PtS_2 \cdot 2H_2S$ . Bzw.  $Pt(SH)_4$ : 273.

## III. Platin, Schwefel und Sauerstoff.

### A. Platinoxysulfide. Platinsulfoxyde.

- $\alpha$ ) Von fraglicher Zusammensetzung: 274.  
 $\beta$ )  $PtOS \cdot xH_2O$ .  
 $\alpha$ ) Allgemeines: 274.  
 $\beta$ ) Mit  $\frac{1}{2}H_2O$ . Bzw.  $(PtS)_2O(OH)_2$ : 274.  
 $\gamma$ ) Mit  $1H_2O$ . Bzw.  $PtS(OH)_2$ : 275.

### B. Platinsulfite.

- $\alpha$ ) Platosulfite.  
 $\alpha$ )  $PtSO_3$ : 275.  
 $\beta$ )  $PtSO_2 \cdot H_2SO_3$  (?): 275.  
 $\gamma$ )  $Pt(SO_3)_3$  (?): 275.

### C. Platinsulfate.

- $\alpha$ ) Platosulfat.  $PtSO_4$  (?): 275.  
 $\beta$ ) Platoplatinisulfate.  
 $b^1$ ) Sulfate des dreiwertigen Platins.  
 $\alpha$ )  $Pt_2O_3 \cdot SO_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 4H_2O$ .  
 Bzw.  $Pt(OH)_2(HSO_4)_2 \cdot H_2O$ : 276.  
 $\beta$ )  $Pt_2O_3 \cdot 3SO_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 11.5H_2O$ .  
 $Pt(OH)(HSO_4)_2 \cdot 9.5H_2O$ : 276.  
 $b^2$ )  $Pt_3O_3 \cdot SO_4 \cdot 16H_2O$ : 278.  
 $b^3$ )  $Pt_3O_3 \cdot SO_4 \cdot 16H_2O$ : 278.  
 $c$ ) Platinisulfate.  
 $\alpha$ ) Allgemeines: 278.  
 $\beta$ )  $PtO_2 \cdot 3Pt(OH)_4 \cdot Pt(OH)_2SO_4$  (?): 278.  
 $\gamma$ )  $4Pt(OH)_4 \cdot Pt(OH)_2 \cdot SO_4 \cdot 3H_2O$ : 278.  
 $\delta$ )  $PtO_2 \cdot SO_3$ .  
 $\delta^1$ ) Wasserfrei (?): 278.  
 $\delta^2$ ) Mit  $1H_2O$ . Bzw.  $H_2PtO_3(SO_4)$ : 278.  
 $\delta^3$ ) Mit  $4H_2O$ : 278.  
 $e$ )  $PtO_2 \cdot 2SO_3$ . Bzw.  $Pt(SO_4)_2$ .  
 $e^1$ ) Wasserfrei (?): 279.  
 $e^2$ ) Mit  $4H_2O$ : 279.

## IV. Platin, Schwefel und Stickstoff.

### A. Ammoniumplatinisulfide.

- $\alpha$ ) Von unbekannter Zusammensetzung: 279.  
 $\beta$ )  $(NH_4)_2PtS_{15} \cdot 2H_2O$ : 279.

### B. Platinsulfite und -sulfate mit Ammoniak und Ammoniumsalzen.

- $\alpha$ ) Platosulfid-Ammoniake.  
 $a^1$ ) Normal.  $PtSO_3 \cdot xNH_3$ .  
 $\alpha$ )  $x = 2$ : 280.  
 $\beta$ )  $x = 3$ : 280.  
 $\gamma$ )  $x = 4$ : 280.  
 $a^2$ ) Sauer.  
 $\alpha$ )  $3PtSO_3 \cdot H_2SO_3 \cdot 8NH_3$  (?): 280.  
 $\beta$ )  $PtSO_3 \cdot H_2SO_3 \cdot 4NH_3 \cdot 2H_2O$ : 280.

## b) Platinsulfat-Ammoniake.

b<sup>1</sup>)  $\text{Pt}_2\text{SO}_4, 4\text{NH}_3$ : 280.b<sup>2</sup>) Platosulfat-Ammoniake.a)  $\text{PtSO}_4, x\text{NH}_3$ . $\alpha^1$ )  $x=2$ : 280. $\alpha^2$ )  $x=3$ : 280. $\alpha^3$ )  $x=4$ : 280.

β) Sauer.

β<sup>1</sup>)  $3\text{PtNO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4, 12\text{NH}_3,$   
 $\text{H}_2\text{O}$ : 280.β<sup>2</sup>)  $5\text{PtSO}_4, 4\text{H}_2\text{SO}_4, 20\text{NH}_3,$   
 $4\text{H}_2\text{O}$ : 280.b<sup>3</sup>) Platoplatinsulfat-Ammoniak. $\text{Pt}(\text{OH})\text{SO}_4, 4\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$ : 280.b<sup>4</sup>) Platinisulfate-Ammoniake.

a) Basische.

 $\alpha^1$ )  $\text{Pt}(\text{OH})_2\text{SO}_4, x\text{NH}_3$ .1.  $x=2$ : 280.2.  $x=4$ : 280. $\alpha^2$ )  $\text{Pt}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_3, 8\text{NH}_3,$   
 $3\text{H}_2\text{O}$ : 280.β)  $\text{Pt}(\text{SO}_4)_2, x\text{NH}_3$ .β<sup>1</sup>)  $x=2$ : 280.β<sup>2</sup>)  $x=4$ : 280.β<sup>3</sup>)  $x=6$ : 280.

## c) Ammoniumplatosulfite.

a)  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3, \text{PtSO}_3$ . $\alpha^1$ ) Mit  $\text{H}_2\text{O}$ : 280. $\alpha^2$ ) Mit  $2\text{NH}_3$ : 281.β)  $2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3, \text{PtSO}_3, 2\text{NH}_3$ : 281.γ)  $3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3, \text{PtSO}_3$ .γ<sup>1</sup>) Wasserfrei: 281.γ<sup>2</sup>) Mit  $3\text{H}_2\text{O}$ : 281.

## d) Ammoniumplatinsubsulfat.

 $2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, \text{Pt}_6(\text{SO}_4)_3, 25\text{H}_2\text{O}$ :  
282.

## C. Platosulfat mit Hydroxylamin.

a)  $\text{PtSO}_4, 4\text{NH}_2\text{OH}, \text{H}_2\text{O}$ : 282.b)  $\text{PtSO}_4, 2\text{NH}_3, 2\text{NH}_2\text{OH}$ : 282.

## D. Andere Pt-S-N-Verbindungen.

a) Ammoniumplatosulfaminat.

 $(\text{NH}_4)_2\text{Pt}(\text{SO}_3, \text{NH}_2)_4, 6\text{H}_2\text{O}$ : 282.

b) Platinnitrat-sulfate mit Ammoniak.

a)  $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2, 2\text{PtSO}_4, 12\text{NH}_3$  (?):  
282.β)  $\text{Pt}(\text{OH})(\text{NO}_3)\text{SO}_4, 4\text{NH}_3$ : 282.

## Platin und Selen.

## A. Platinselenide.

a) Von unbekannter Zusammensetzung: 282.

b)  $\text{PtSe}$ : 283.c)  $\text{PtSe}_2$ : 283.d)  $\text{PtSe}_3$ : 283.

## B. Platiniselenat: 284.

## Platin und Fluor.

## A. Platinfluoride.

a) Von fraglicher Zusammensetzung: 284.

b)  $\text{PtF}_3$ : 284.c)  $\text{PtF}_4$ : 284.B. Platinfluorid-Fluorwasserstoff (?):  
285.

C. Ammoniumplatinfluorid: 285.

## Platin und Chlor.

## I. Platinchloride.

## A. Platinsubchloride.

a) Von fraglicher Zusammensetzung: 285.

b)  $\text{PtCl}$ .

a) Wasserfrei (?): 285.

β) Mit  $x$  Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ : 285.B.  $\text{PtCl}_2$ : 286.C.  $\text{PtCl}_3$ : 289.D.  $\text{PtCl}_4$ .

a) Wasserfrei: 289.

b) Wasserhaltig.

Mit:

α) nicht angegebenem  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt: 291.β)  $1\text{H}_2\text{O}$ : 292.γ)  $4\text{H}_2\text{O}$ : 292.δ)  $5\text{H}_2\text{O}$ : 293.ε)  $7\text{H}_2\text{O}$ : 293.ζ)  $8\text{H}_2\text{O}$ : 293.η)  $10\text{H}_2\text{O}$ : 294.

θ) Lösungen.

θ<sup>1</sup>) Charakter: 294.θ<sup>2</sup>) Physikalisches: 294.θ<sup>3</sup>) Chemisches: 296.

## II. Platin, Chlor und Wasserstoff.

Platinchloride-Chlorwasserstoffe.

## A. Platochloridchlorwasserstoffe.

a)  $\text{HCl}, \text{PtCl}_3, 2\text{H}_2\text{O}$  (?): 297.b)  $2\text{HCl}, \text{PtCl}_2, x\text{H}_2\text{O}$ . Bzw.  $\text{H}_2\text{PtCl}_4,$   
 $x\text{H}_2\text{O}$ .

α) Chloroplatosäure: 297.

β) Chloroplatinite.  $\text{R}_2\text{PtCl}_4$ : 298.B. Platintrichloridchlorwasserstoff.  $2\text{HCl}, \text{PtCl}_3$  (?): 298.

## C. Platinchloridchlorwasserstoffe.

a)  $\text{HCl}, \text{PtCl}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ : 298.b)  $2\text{HCl}, \text{PtCl}_4, x\text{H}_2\text{O}$ . Bzw.  $\text{H}_2\text{PtCl}_6,$   
 $x\text{H}_2\text{O}$ .α)  $x=4$ : 298.β)  $x=6$ : 299.

γ) Lösungen.

γ<sup>1</sup>) Charakter: 300.γ<sup>2</sup>) Darstellung: 300.γ<sup>3</sup>) Eigenschaften: 301.δ) Chloroplatinate.  $\text{R}_2\text{PtCl}_6$ : 302.

## III. Platin, Chlor und Sauerstoff.

A. Platooxychlorid.  $-3\text{PtO}, \text{PtCl}_2$ :  
303.B. Metaplatinioxyd-Chlorwasserstoff.  $(\text{PtO}_2)_5, 2\text{HCl}, 9\text{H}_2\text{O}$ :  
303.

## C. [Oxy-]Chlorplatinisäuren.

- C<sup>1</sup>. Allgemeines: 304.  
 C<sup>2</sup>. Mit Pt<sup>II</sup>.  $H_2Pt(OH)Cl_3$ : 304.  
 C<sup>3</sup>. Mit Pt<sup>III</sup>.  $H_2PtOCl_3(?)$ : 304.  
 C<sup>4</sup>. Mit Pt<sup>IV</sup>.

- a) Monochlorplatinisäuren.  
 $\alpha$ )  $H_2PtO_2(OH)Cl(?)$ : 304.  
 $\beta$ )  $H_2Pt(OH)_2Cl$ : 304.  
 b) Dichlorplatinisäuren.  
 $\alpha$ )  $H_2PtO_2Cl_2$ : 305.  
 $\beta$ )  $H_2Pt(OH)_2Cl_2$ : 305.  
 c) Tetrachlorplatinisäure.  
 $H_2PtOCl_4, 4H_2O$ : 305.  
 d) Pentachlorplatinisäure.  
 $H_2Pt(OH)Cl_5, xH_2O$ : 305.

## D. Platiniperchlorate.

- a) Basisch.  $Pt_6O_6Cl_4, 15H_2O$ : 306.  
 b) Normal (?): 306.

## IV. Platin, Chlor und Stickstoff.

## A. Platinchloride mit Ammoniak und Ammonium.

- a)  $PtCl_2, 2NH_3$ : 306.  
 b)  $PtCl_2, xNH_3$ .  
 $\alpha$ )  $x=1$ : 306.  
 $\beta$ )  $x=2$ : 306.  
 $\gamma$ )  $x=3$ : 306.  
 $\delta$ )  $x=4$ : 306.  
 $\epsilon$ )  $x=5$ : 307.  
 c)  $Pt_2Cl_6, 6NH_3$ : 307.  
 d)  $PtCl_3, xNH_3$ .  
 $\alpha$ )  $x=2$ : 307.  
 $\beta$ )  $x=3$ : 307.  
 e)  $Pt_2Cl_{10}, 6NH_3$ : 307.  
 f)  $PtCl_4, xNH_3$ .  
 $\alpha$ )  $x=2$ : 307.  
 $\beta$ )  $x=3$ : 307.  
 $\gamma$ )  $x=4$ : 307.  
 $\delta$ )  $x=6$ : 307.  
 g)  $NH_4.H.PtCl_2, H_2O$ : 307.  
 h) Ammoniumplatinchloride.  
 $\alpha$ )  $(NH_4)_2PtCl_4$ : 307.  
 $\beta$ )  $(NH_4)_2PtCl_6$ : 308.  
 i) Ammoniumplatochloride-Ammoniake.  
 $\alpha$ )  $NH_4PtCl_3, NH_3, H_2O$ : 311.  
 $\beta$ )  $(NH_4)_2PtCl_4, 2NH_3$ : 311.

## B. Platinchloride mit Hydrazin.

- a)  $PtCl_2, 4NH_2, NH_3$ : 311.  
 b)  $PtCl_2, 2NH_3, 2NH_2, NH_3$ : 311.  
 c)  $(N_2H_5)_2PtCl_6$ : 311.

## C. Platochlorid-Hydroxylamin.

- a) Allein.  $PtCl_2, xNH_2OH$ .  
 $\alpha$ )  $x=2$ : 311.  
 $\beta$ )  $x=4$ : 311.  
 b) Mit Ammoniak.  
 $\alpha$ )  $PtCl_2, NH_3, NH_2OH$ : 311.  
 $\beta$ )  $PtCl_2, 2NH_3, 2NH_2OH$ : 311.

D. Platinichlorid-Nitrosylchlorid.  $PtCl_4, 2NOCl$ : 311.

## E. Basische Platinchloride mit Ammoniak u. Hydroxylamin.

E<sup>1</sup>. Mit Ammoniak.

- a)  $Pt(OH)Cl_2, 4NH_3, \frac{1}{2}H_2O$ : 312.  
 b)  $Pt(OH)_2Cl_2, 4NH_3$ : 312.  
 c)  $Pt(OH)Cl_3, 4NH_3$ : 312.

E<sup>2</sup>. Mit Hydroxylamin.

- a)  $2Pt(OH)_2, PtCl_2, 12NH_2OH$ : 312.  
 b)  $Pt(OH)Cl, 4NH_2OH, 2H_2O$ : 312.

## F. Platininitrit- und -nitratchloride-Ammoniake.

- a) Platininitritchloride-Ammoniake.  
 $\alpha$ )  $Pt(OH)(NO_2)_2Cl, 2NH_3$ : 312.  
 $\beta$ ) Normal.  
 $\beta^1$ )  $Pt(NO_2)_2Cl_2, 2NH_3$ : 312.  
 $\beta^2$ )  $Pt(NO_2)Cl_3, 2NH_3$ : 312.  
 b) Platininitritnitratchlorid-Ammoniak.  $Pt(NO_2)_2(NO_3)Cl, 2NH_3$ : 312.  
 c) Platininitratchloride-Ammoniake.  
 $\alpha$ )  $Pt(OH)(NO_3)_2Cl, 4NH_3$ : 313.  
 $\beta$ )  $Pt(NO_3)_3Cl, xNH_3$ .  
 $\beta^1$ )  $x=2$ : 313.  
 $\beta^2$ )  $x=4$ : 313.  
 $\gamma$ )  $Pt(NO_3)_2Cl_2, 4NH_3$ : 313.  
 $\delta$ )  $Pt(NO_3)Cl_3, 2NH_3, H_2O$ : 313.

## G. Chlorhaltige Nitrosoplatoverbindungen mit Ammoniak.

- a)  $Pt(NO_2)_2.NO.HCl, 2NH_3$ : 313.  
 b)  $PtCl_2.NO.HCl, 4NH_3$ : 313.  
 c)  $Pt_2Cl_6.NO.HCl, 8NH_3$ : 313.  
 d)  $Pt(NO_2)Cl.NO.HNO_3, 2NH_3$ : 313.  
 e)  $Pt(NO_2)Cl.NO.HCl, 2NH_3, \frac{3}{4}H_2O$ : 313.

## H. Chlorknallplatine.

- a)  $Pt_2H_{22}O_{12}(OH)N_4Cl$ : 313.  
 b)  $PtH_{24}O_{12}(OH)N_4(NH_2)_2Cl, H_2O(?)$ : 313.  
 c)  $Pt_2H_{14}O_8N_3Cl$ : 313.  
 d)  $Pt_4H_{22}O_{12}N_4Cl_2$ : 314.  
 e)  $Pt_4H_{24}O_{12}(OH)N_4Cl_3$ : 314.  
 f)  $Pt_4H_{24}O_{12}N_4Cl_4$ : 314.

## V. Platin, Chlor und Schwefel.

## A. Platinisulfidchlorid(?): 315.

## B. Platosulfidchloride-Ammoniake.

- a)  $PtSO_3, 3PtCl_2, 8NH_3$ : 315.  
 b)  $Pt(HSO_3)Cl, 2NH_3$ : 315.

## C. Ammoniumplatosulfidchloride.

- a)  $2NH_4Cl, Pt(HSO_3)_2, H_2O(?)$ : 315.  
 b)  $2NH_4Cl, (NH_4)_2Pt(SO_3)_2$ : 315.  
 c)  $2NH_4Cl, Pt(HSO_3)Cl$ : 315.  
 d)  $(NH_4)_2Pt(SO_3)Cl, 2NH_3$ : 316.  
 e)  $(NH_4)_2SO_3, (NH_4)_2Pt(SO_3)Cl, 3H_2O$ : 316.  
 f)  $(NH_4)_2PtSO_3, (NH_4)_2Pt(SO_3)Cl, 4NH_3, 2H_2O$ : 316.

## D. Verbindungen mit Platin-sulfaten.

- a) Platinisulfatchloride-Ammoniake.

- α) Basisch.  
 α<sup>1</sup>)  $\text{Pt}(\text{OH})(\text{SO}_4)\text{Cl}_4\text{NH}_3$ ,  
 $2\text{H}_2\text{O}$ : 316.  
 α<sup>2</sup>)  $\text{Pt}_3(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2\text{Cl}_6, 8\text{NH}_3$ ,  
 $2\text{H}_2\text{O}$ : 316.  
 β) Normal.  
 β<sup>1</sup>)  $\text{Pt}(\text{SO}_4)\text{Cl}_2, 4\text{NH}_3$ : 316.  
 β<sup>2</sup>)  $\text{Pt}(\text{SO}_4)_2\text{Pt}(\text{SO}_4)\text{Cl}_2, 8\text{NH}_3$ :  
 316.  
 b)  $\text{Pt}(\text{NO}_3)(\text{SO}_4)\text{Cl}_4\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$ : 316.  
 c)  $\text{Pt}_2(\text{SO}_4)(\text{HSO}_4)_2, 2\text{NO}, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{HCl}$ ,  
 $6\text{NH}_3$ : 316.

## VI. Platin, Chlor und Selen: 317.

### Platin und Brom.

#### I. Platinbromide.

- A.  $\text{PtBr}_2$ : 317.  
 B.  $\text{PtBr}_4$ : 317.

#### II. Platin, Brom und Wasserstoff.

- $\text{H}_2\text{PtBr}_6, 9\text{H}_2\text{O}$ .  
 a) Die Säure: 319.  
 b) Bromoplatinate: 320.

#### III. Platin, Brom und Sauerstoff.

- $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_2\text{Br}_4$ : 320.

#### IV. Platin, Brom und Stickstoff.

##### A. Platinbromide mit Ammoniak und Ammonium.

- a)  $\text{PtBr}_2, x\text{NH}_3$ .  
 α)  $2\text{NH}_3$ : 321.  
 β)  $4\text{NH}_3$ : 321.  
 b)  $\text{PtBr}_4, x\text{NH}_3$ .  
 α)  $2\text{NH}_3$ : 321.  
 β)  $4\text{NH}_3$ : 321.  
 γ)  $5\text{NH}_3$ : 321.  
 δ)  $6\text{NH}_3$ : 321.  
 c)  $(\text{NH}_4)_2\text{PtBr}_6$ : 321.

##### B. $\text{PtBr}_2, 4\text{NH}_2\text{OH}$ : 322.

##### C. $\text{PtBr}_4, 2\text{NOBr}$ : 322.

##### D. Basische Platinibromide-Ammoniak.

- a)  $\text{Pt}(\text{OH})_2\text{Br}_2, 4\text{NH}_3$ : 322.  
 b)  $\text{Pt}(\text{OH})\text{Br}_3, 4\text{NH}_3$ : 322.

##### E. $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{Br}_2, 2\text{NH}_3$ : 322.

##### F. Platinnitratbromide-Ammoniak.

- a)  $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2\text{Br}_2, 4\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$ : 322.  
 b) Platinnitratbromide-Ammoniak.  
 b<sup>1</sup>) Normal.  
 α)  $\text{Pt}(\text{NO}_3)_3\text{Br}, 4\text{NH}_3$ : 322.  
 β)  $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2\text{Br}_2, x\text{NH}_3$ .  
 β<sup>1</sup>)  $3\text{NH}_3$ : 322.  
 β<sup>2</sup>)  $4\text{NH}_3$ : 322.  
 b<sup>2</sup>) Basisch.  $\text{Pt}(\text{OH})(\text{NO}_3)_2\text{Br}$ ,  
 $x\text{NH}_3$ .  
 α)  $3\text{NH}_3$ : 322.  
 β)  $4\text{NH}_3$ : 323.

##### G. $\text{Pt}(\text{NH}_2)_2, \text{Pt}(\text{NO}_3)_2\text{Br}_2, 6\text{NH}_3$ : 323.

## V. Platin, Brom und Schwefel.

### A. Platinsulfatbromide-Ammoniak.

- a)  $\text{Pt}(\text{SO}_4)\text{Br}_2, 4\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$ : 323.  
 b) Platinisulfatbromide-Ammoniak.  
 b<sup>1</sup>) Normal.  
 α)  $\text{Pt}_2(\text{SO}_4)_3\text{Br}_2, 8\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$ :  
 323.  
 β)  $\text{Pt}(\text{SO}_4)\text{Br}_2, x\text{NH}_3$ .  
 β<sup>1</sup>)  $3\text{NH}_3$ : 323.  
 β<sup>2</sup>)  $4\text{NH}_3$ : 323.  
 b<sup>2</sup>) Basisch.  $\text{Pt}(\text{OH})(\text{SO}_4)\text{Br}$ ,  
 $4\text{NH}_3, 2\text{H}_2\text{O}$ : 323.  
 B.  $\text{Pt}(\text{NO}_3)(\text{SO}_4)\text{Br}_2, 4\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$ : 323.

## VI. Platin, Brom und Chlor.

### Platinchloridbromide-Ammoniak.

- a)  $\text{PtCl}_2\text{Br}_2, 4\text{NH}_3$ : 323.  
 b) Platinichloridbromide-Ammoniak.  
 b<sup>1</sup>) Normal.  
 α)  $\text{PtCl}_2\text{Br}_2, 4\text{NH}_3$ : 323.  
 β)  $\text{PtCl}_2\text{Br}_2, 4\text{NH}_3$ : 323.  
 b<sup>2</sup>) Basisch.  
 α)  $\text{Pt}(\text{OH})\text{Cl}_2\text{Br}_2, 4\text{NH}_3$ : 323.  
 β)  $\text{Pt}(\text{OH})\text{ClBr}_2, 4\text{NH}_3$ : 323.

## Platin und Jod.

### I. Platinjodide.

- A.  $\text{PtJ}_2$ : 323.  
 B.  $\text{PtJ}_3$  (?): 324.  
 C.  $\text{PtJ}_4$ : 324.

### II. Platin, Jod und Wasserstoff.

- $\text{H}_2\text{PtJ}_6, 9\text{H}_2\text{O}$ .  
 a) Die Säure: 326.  
 b) Jodoplatinate: 326.

### III. Platin, Jod und Sauerstoff.

- A.  $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_2\text{J}_4$ : 326.  
 B. Platinjodat [?]: 326.

### IV. Platin, Jod und Stickstoff.

#### A. Platinjodide mit Ammoniak und Ammonium.

- a)  $\text{PtJ}_2, x\text{NH}_3$ .  
 α)  $x=2$ : 326.  
 β)  $x=4$ : 326.  
 γ)  $x=6$ : 326.  
 b) Platoptatinijodide-Ammoniak.  
 α)  $7\text{PtJ}_2, \text{PtJ}_4, 16\text{NH}_3$ : 326.  
 β)  $3\text{PtJ}_2, \text{PtJ}_4, 8\text{NH}_3$ : 326.  
 γ)  $\text{PtJ}_2, \text{PtJ}_4, x\text{NH}_3$ .  
 γ<sup>1</sup>)  $x=4$ : 327.  
 γ<sup>2</sup>)  $x=8$ : 327.  
 c)  $\text{PtJ}_4, x\text{NH}_3$ .  
 α)  $x=2$ : 327.  
 β)  $x=4$ : 327.  
 d)  $\text{PtJ}_4\text{J}_2, 2\text{NH}_3$ : 327.  
 e) Ammoniumplatinijodide.  
 α)  $\text{NH}_4\text{J}, \text{PtJ}_4$  [?]: 327.  
 β)  $2\text{NH}_4\text{J}, \text{PtJ}_4$ : 327.

- B.  $\text{PtJ}_2, 4\text{N}_2\text{H}_4$ : 327.  
 C.  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2, \text{PtJ}_4, 6\text{NH}_3$ : 327.  
 D. **Basische Platinjodide-Ammoniak**.  
 a)  $\text{PtOJ}_2, 2\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$ : 327.  
 b)  $\text{Pt}_2(\text{OH})_2, 7, 8\text{NH}_3$ : 327.  
 c)  $\text{Pt}(\text{OH})_2, \text{J}_2, 4\text{NH}_3$ : 327.  
 E.  $\text{Pt}_2(\text{OH})_2, \text{J}_2, 4\text{NH}_3, 2\text{NO}, 2\text{HJ}, 6\text{H}_2\text{O}$ : 328.  
 F. **Nitrit und Nitrat enthaltende Jodverbindungen**.  
 a)  $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2, 2\text{HJ}$ . Bzw.  $\text{H}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2, \text{J}_2$ : 328.  
 b)  $\text{Pt}(\text{NO}_2)(\text{NO}_3)_2, \text{J}_2, 4\text{NH}_3$ : 328.  
 c) **Platinnitratjodide-Ammoniak**.  
 a)  $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2, \text{J}_2, 4\text{NH}_3$ : 328.  
 b)  $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2, \text{J}_2, 4\text{NH}_3$ : 328.  
 d)  $(\text{NH}_4)_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2, \text{J}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ : 328.  
 e)  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2, \text{Pt}(\text{NO}_3)_2, \text{J}_2, 6\text{NH}_3$ : 328.

#### V. Platin, Jod und Schwefel.

- A. **Platinsulfatjodide-Ammoniak**.  
 a)  $\text{Pt}(\text{SO}_4)_2, \text{J}_2, 4\text{NH}_3$ : 328.  
 b) **Platinsulfatjodide-Ammoniak**.  
 a)  $\text{Pt}(\text{OH})(\text{SO}_4)_2, \text{J}_2, 4\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$ : 328.  
 b)  $\text{Pt}(\text{SO}_4)_2, \text{J}_2, 4\text{NH}_3$ : 328.  
 B. **Platoamid-Platinsulfatjodide-Ammoniak**.  
 a)  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2, \text{Pt}(\text{SO}_4)_2, \text{J}_2, 6\text{NH}_3$ : 328.  
 b)  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2, \text{PtSO}_4, \text{Pt}(\text{SO}_4)_2, \text{J}_2, 10\text{NH}_3$ : 328.

#### VI. Platin, Jod und Chlor.

- Platinchloridjodide**.  
 a) **Allein**.  
 a)  $\text{PtCl}_2, \text{J}_2$  (?): 328.  
 b)  $\text{PtClJ}_3$ : 329.  
 b)  $\text{PtCl}_3, \text{J}_2, 4\text{NH}_3$ : 329.

#### VII. Platin, Jod und Brom.

- $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2, \text{Br}_2, \text{J}_2, 3\text{NH}_3$ : 329.

### Platin und Phosphor.

#### I. Platinphosphide.

- A. **Allgemeines**: 329.  
 B. **Einzelne Verbindungen**:  
 a)  $\text{Pt}_2\text{P}$ : 329.  
 b)  $\text{PtP}$ : 329.  
 c)  $\text{Pt}_3\text{P}_5$ : 330.  
 d)  $\text{PtP}_2$ : 330.

#### II. Platin, Phosphor und Wasserstoff.

- A. **Verb. von fraglicher Zusammensetzung**: 330.  
 B.  $\text{PtP}_2, \text{H}_2$ : 331.

#### III. Platin, Phosphor und Sauerstoff.

- A. **Platohypophosphit**.  $\text{Pt}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ : 331.  
 B. **Platinphosphat**: 331.  
 C. **Platinpyrophosphat**.  $\text{PtP}_2\text{O}_7$ : 331.  
 D. **Platoultraphosphat**.  $\text{PtO}, 3\text{P}_2\text{O}_5$  (?): 331.

#### IV. Platin, Phosphor und Stickstoff.

- A. **Platinphosphate-Ammoniak**.  
 a)  $\text{PtHPO}_4, 4\text{NH}_3, \frac{4}{5}\text{H}_2\text{O}$ : 332.  
 b)  $\text{Pt}(\text{OH})(\text{HPO}_4), 4\text{NH}_3$ : 332.  
 B. **Ammoniumplatinphosphate**.  
 a) **Ammoniumplatinphosphat**: 332.  
 b) **Ammoniumplato-phosphate-Ammoniak**.  
 a)  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4, 4(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4, (\text{NH}_4)\text{PtPO}_4, 4\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$ : 332.  
 b)  $2(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4, 2\text{PtHPO}_4, 2\text{H}_3\text{PO}_4, 8\text{NH}_3, 9\text{H}_2\text{O}$ : 332.  
 C. **Platophosphate mit Hydroxylamin**.  
 a)  $\text{Pt}_3(\text{PO}_4)_2, 12\text{NH}_2\text{OH}, 3\text{H}_2\text{O}$ : 332.  
 b)  $\text{Pt}(\text{HPO}_4)_2, 2\text{NH}_3, 2\text{NH}_2\text{OH}, \text{H}_2\text{O}$ : 332.  
 D. **Platotriamidopyrophosphat**.  
 $\text{Pt}_2(\text{NH})_3\text{OP}_2\text{O}_3$ : 332.  
 E. **Platinnitratphosphate-Ammoniak**.  
 a)  $\text{Pt}(\text{NO}_3)(\text{PO}_4), 4\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$ : 332.  
 b)  $\text{Pt}_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2(\text{F}_2\text{O}_7), 8\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$ : 332.

#### V. Platin, Phosphor und Chlor.

- A. **Platinchloride-Phosphorchloride**.  
 a)  $\text{PtCl}_2, x\text{PCl}_3$ .  
 a)  $x = \frac{1}{2}$ : 332.  
 b)  $x = 1$ : 332.  
 c)  $x = 2$ : 332.  
 b)  $\text{PtCl}_4, \text{PCl}_3$ : 332.  
 c)  $\text{PtCl}_4, 2\text{PCl}_5$ : 332.  
 B. **Verbindungen mit phosphoriger Säure**.  
 a)  $\text{PtCl}_2, x\text{H}_3\text{PO}_3$ .  
 a)  $x = 1$ : 332.  
 b)  $x = 2$ : 332.  
 b)  $\text{PtCl}(\text{PO}_3), \text{H}_3\text{PO}_3$ : 332.  
 c)  $\text{PtCl}(\text{H}_2\text{PO}_3), \text{H}_3\text{PO}_3$ : 333.  
 C.  $\text{PtCl}(\text{PO}_4), 4\text{NH}_3, 2\text{H}_2\text{O}$ : 333.

#### VI. Platin, Phosphor und Brom.

- A.  $\text{PtBr}_2, x\text{PBr}_3$ .  
 a)  $x = 1$ : 333.  
 b)  $x = 2$ : 333.  
 B. **Platinbromidphosphate-Ammoniak**.  
 a)  $\text{PtBr}(\text{PO}_4), 4\text{NH}_3, 2\text{H}_2\text{O}$ : 333.  
 b)  $\text{PtBr}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2, 4\text{NH}_3, 2\text{H}_2\text{O}$ : 333.

#### VII. Platin, Phosphor und Jod.

- $\text{PtJ}(\text{HPO}_4), 4\text{NH}_3$ : 333.

### Platin und Bor.

- Platinboride**: 333.

### Platin und Kohlenstoff.

#### I. Platincarbid.

- A. **Von nicht angegebener Formel**: 333.  
 B.  $\text{PtC}_2$ : 334.



## II. Platin, Kohlenstoff und Sauerstoff.

- A.  $\text{Pt}(\text{CO})_x$ : 334.  
 B.  $\text{PtO}_2, \text{CO}$ : 334.  
 C. Platinacetate.  
 a) Platoacetat: 334.  
 b) Platiniacetat (?): 334.  
 D. Platinoxalate.  
 a) Platooxalate.  
 a<sup>1</sup>) Ohne Formelangabe: 335.  
 a<sup>2</sup>)  $\text{H}_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, 2\text{H}_2\text{O}$ .  
 a) Platooxalylsäure: 335.  
 β) Salze.  
 β<sup>1</sup>) Charakter u. Konstitution: 335.  
 β<sup>2</sup>) Darstellung: 336.  
 β<sup>3</sup>) Eigenschaften: 336.  
 b) Platoptatinoxalate: 337.  
 c) Platinioxalate.  
 α) Ohne Angabe der Formel: 337.  
 β)  $\text{H}_2\text{PtO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, 5\text{H}_2\text{O}$ . Platini-oxalsäure: 337.

## III. Platin, Kohlenstoff und Stickstoff.

- A. Platincyanoide.  
 a)  $\text{Pt}(\text{CN})_2$ .  
 α) Wasserfrei: 337.  
 β) Mit  $x\text{H}_2\text{O}$  (?): 338.  
 b)  $\text{Pt}(\text{CN})_3$ : 338.  
 c)  $\text{Pt}(\text{CN})_4$  (?): 338.  
 B. Platincyanoidecyanwasserstoffe.  
 Allgemeines: 338.  
 a) Cyanoplatosäure.  $\text{H}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$ .  
 a<sup>1</sup>) Allein.  
 α) Wasserfrei: 338.  
 β) Mit  $5\text{H}_2\text{O}$ : 339.  
 a<sup>2</sup>) Mit Cyanwasserstoff.  
 $5\text{H}_2\text{Pt}(\text{CN})_4, 2\text{HCN}$ : 340.  
 b) Cyanoplatoplatinisäuren.  
 α)  $\text{HPt}(\text{CN})_4, x\text{H}_2\text{O}$ : 340.  
 β)  $\text{H}_2\text{Pt}(\text{CN})_5$  [?]: 340.  
 C. Platincyanoide mit Ammoniak und Ammonium.  
 a)  $\text{Pt}(\text{CN})_2, x\text{NH}_3$ .  
 α) Mit  $1\text{NH}_3$ .  
 α<sup>1</sup>) Wasserfrei: 340.  
 α<sup>2</sup>) Mit  $3\text{H}_2\text{O}$ : 340.  
 β) Mit  $2\text{NH}_3$ : 340.  
 b)  $\text{Pt}(\text{CN})_4, 2\text{NH}_3$ : 340.  
 c) Ammoniumplatoxyanoide.  
 α)  $(\text{NH}_4)_2\text{Pt}(\text{CN})_4, x\text{H}_2\text{O}$ : 340.  
 β)  $2(\text{NH}_4)\text{CN}, 5(\text{NH}_4)_2\text{Pt}(\text{CN})_4$ : 341.  
 d)  $(\text{NH}_4)_2\text{Pt}(\text{CN})_5$  [?].  
 α) Wasserfrei: 341.  
 β) Mit  $5\text{H}_2\text{O}$ : 341.  
 D.  $\text{N}_2\text{H}_4, 2\text{HCN}, \text{Pt}(\text{CN})_2$ , 2, 3 u.  $4\text{H}_2\text{O}$ : 341.  
 E. Hydroxylaminocyanhydrat-Platoxyanid.  
 a)  $2\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCN}, \text{Pt}(\text{CN})_2, 2\text{H}_2\text{O}$ : 342.  
 b)  $(\text{NH}_4)\text{CN}, \text{NH}_4\text{OH} \cdot \text{HCN}, \text{Pt}(\text{CN})_2, 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ : 342.  
 F.  $\text{Pt}(\text{CN})_2, \text{CO}$ : 342.

## G. Salze von Kohlenstoff-Sauerstoff-Säuren des Platins mit Ammoniak u. mit Ammoniumsalzen.

- G<sup>1</sup>. Platinkarbonate-Ammoniake.  
 a) Platokarbonate-Ammoniake.  
 α)  $\text{PtCO}_3, 4\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$ : 342.  
 β) Von sauren Carbonaten.  
 β<sup>1</sup>)  $\text{Pt}(\text{HCO}_3)_2, 4\text{NH}_3$ : 343.  
 β<sup>2</sup>)  $\text{Pt}_2(\text{CO}_3)(\text{HCO}_3)_2, 8\text{NH}_3$ : 343.  
 b)  $\text{Pt}(\text{OH})(\text{HCO}_3)_2, 3\frac{1}{2}\text{NH}_3$ : 343.  
 c)  $\text{Pt}(\text{CO}_3)_2, 6\text{NH}_3$ : 343.  
 G<sup>2</sup>.  $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2, 4\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$ : 343.  
 G<sup>3</sup>. Platinoxalate mit Ammoniak u. Ammoniumsalzen.  
 a) Platoxalate-Ammoniake.  
 α)  $\text{PtC}_2\text{O}_4, x\text{NH}_3$ .  
 α<sup>1</sup>)  $x=2$ : 343.  
 α<sup>2</sup>)  $x=3$ : 343.  
 α<sup>3</sup>)  $x=4$ : 343.  
 β) Von sauren Oxalaten.  
 β<sup>1</sup>)  $\text{Pt}(\text{HC}_2\text{O}_4)_2, x\text{NH}_3$ .  
 1. Mit 2 Mol.  $\text{NH}_3$ : 343.  
 2. Mit 4 Mol.  $\text{NH}_3$ : 343.  
 β<sup>2</sup>)  $\text{Pt}(\text{HC}_2\text{O}_4)_2, \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4, 4\text{NH}_3$ : 343.  
 b)  $\text{Pt}(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2, 2\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$ : 343.  
 c)  $(\text{NH}_4)_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, 2\text{H}_2\text{O}$ : 343.  
 G<sup>4</sup>. Platotartrate-Ammoniake.  
 a)  $\text{Pt}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2, 4\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$ : 343.  
 b)  $\text{Pt}(\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2, 4\text{NH}_3$ : 343.  
 H. Platoxalat-Hydroxylamin.  
 a)  $\text{PtC}_2\text{O}_4, 4\text{NH}_2\text{OH}$ : 343.  
 b)  $\text{PtC}_2\text{O}_4, 2\text{NH}_3, 2\text{NH}_2\text{OH}$ : 344.  
 J. Verbindungen mit Nitrit und Nitrat.  
 a)  $\text{H}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ . Platoxalosalpetrige Säure.  
 α) Säure: 344.  
 β) Ammoniumsalz: 344.  
 b)  $\text{Pt}_2(\text{NO}_3)_2(\text{CO}_3)_3, 8\text{NH}_3$ : 344.  
 c)  $\text{Pt}(\text{OH})(\text{NO}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2), 4\text{NH}_3$ : 344.  
 d)  $\text{Pt}(\text{OH})(\text{NO}_3)(\text{C}_2\text{O}_4), 4\text{NH}_3$ : 344.

## IV. Platin, Kohlenstoff und Schwefel.

- A. Allein.  
 a)  $\text{Pt}_2\text{S}_3\text{C}$ : 344.  
 b)  $\text{Pt}(\text{CS}_3)_2$ : 344.  
 B. Mit Sauerstoff.  
 Platosulfid-Kohlenoxyd.  
 a)  $\text{PtS}_2\text{CO}$ : 344.  
 b)  $\text{H}_2\text{PtS}_2, \text{CO}$ : 344.  
 C. Mit Stickstoff.  
 a) Plathio-karbonate-Ammoniake.  
 α)  $\text{PtCS}_3, 2\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$ : 345.  
 β)  $\text{PtC}_2\text{S}_5, \text{NH}_3$ : 345.  
 b) Platinrhodanide.  
 α)  $\text{Pt}(\text{SCN})_3$  [?]: 345.  
 β)  $\text{Pt}(\text{SCN})_4$  [?]: 345.  
 γ)  $\text{Pt}(\text{SCN})_6, 2\text{H}_2\text{O}$  [?]: 345.

- c) Platinrhodanide - Rhodanwasserstoff. Rhodanoplatinsäuren.  
 α)  $H_2Pt(SCN)_4(?)$ : 345.  
 β)  $H_2Pt(SCN)_6(?)$ : 345.
- d) Platinrhodanide mit Ammoniak und mit Ammonium.  
 d<sup>1</sup>)  $Pt(SCN)_x \cdot xNH_3$ .  
 α)  $x=1$ : 345.  
 β)  $x=2$ : 345.  
 γ)  $x=4$ : 345.  
 d<sup>2</sup>) Ammoniumplatinrhodanide, allein u. mit anderen Verbindungen.  
 α)  $(NH_4)_2Pt(SCN)_6$ : 345.  
 β) Ammoniumplatinrhodanid-Ammoniake: 346.  
 γ)  $(NH_4)Pt(SCN)_3 \cdot CO$ : 346.
- e)  $Pt(OH)(SO_4)(C_2H_3O_2) \cdot 4NH_3$ ,  $1\frac{1}{2}H_2O$ : 346.  
 f)  $Pt_2(OH)_2(SO_4)_2(C_2O_4) \cdot 8NH_3, 2H_2O$ : 346.
- V. Platin, Kohlenstoff und Selen.**  
 $(NH_4)_2Pt(SCN)_6$ : 346.
- VI. Platin, Kohlenstoff und Chlor.**
- A. Mit Sauerstoff.  
 a) Platochlorid-Kohlenoxyde.  
 α)  $PtCl_2 \cdot CO$ : 346.  
 β)  $2PtCl_2 \cdot 3CO$ : 346.  
 γ)  $PtCl_2 \cdot 2CO$ : 346.  
 b)  $PtCl_2 \cdot 2COCl_2$ : 346.
- B. Mit Stickstoff.  
 a)  $H_2PtCl_2(CN)_4 \cdot xH_2O$ : 346.  
 b)  $(NH_4)_2PtCl_2(CN)_4$ .  
 α) Ohne Angabe des  $H_2O$ -Gehalts: 347.  
 β) Mit  $2H_2O$ : 347.  
 c) Platochlorid-Ammoniak-Kohlenoxyde.  
 α)  $PtCl_2 \cdot 2NH_3 \cdot CO$ : 347.  
 β)  $PtCl_2 \cdot 2NH_3 \cdot 2CO$ : 347.  
 d) Platinchloridkarbonate-Ammoniake.  
 α)  $3PtCl_2 \cdot PtCO_3 \cdot 8NH_3$ : 347.  
 β)  $Pt(OH)Cl(CO_3)_4 \cdot 4NH_3 \cdot H_2O$ : 347.  
 e) Platinchloridacetate-Ammoniake.  
 α)  $Pt(OH)Cl_2(C_2H_3O_2)_2 \cdot 4NH_3$ : 347.  
 β)  $Pt_2(OH)_2Cl_4(C_2H_3O_2)_2 \cdot 8NH_3, 2H_2O$ : 347.  
 f) Platinchloridoxalate-Ammoniake.  
 α)  $PtCl_2(C_2O_4)_4 \cdot 4NH_3$ : 347.  
 β)  $Pt(OH)Cl(C_2O_4)_4 \cdot 4NH_3$ : 347.  
 g)  $Pt_3(NO_3)_2Cl_4(CO_3)_2 \cdot 12NH_3$ : 347.
- C. Mit Schwefel.  
 $PtCl_2, PtCS_2, 4NH_3$ : 347.
- VII. Platin, Kohlenstoff und Brom.**
- A. Mit Sauerstoff.  
 $PtBr_2 \cdot CO$ : 347.
- B. Mit Stickstoff.  
 a)  $H_2PtBr_2(CN)_4 \cdot xH_2O$ : 348.  
 b)  $(NH_4)_2PtBr_2(CN)_4$ : 348.  
 c)  $Pt_2Br_2(CO_3)_2 \cdot 8NH_3, 4H_2O$ : 348.
- d) Platinbromidoxalate-Ammoniake.  
 α)  $PtBr(C_2O_4)_4 \cdot 4NH_3$ : 348.  
 β)  $Pt(OH)Br(C_2O_4)_4 \cdot 4NH_3$ : 348.  
 e)  $Pt_4(NO_3)_4BrO_4(CO_3)_3 \cdot 16NH_3$ : 348.
- VIII. Platin, Kohlenstoff und Jod.**  
 A.  $PtJ_2 \cdot CO$ : 348.  
 B.  $PtJ(C_2O_4)_4 \cdot 4NH_3$ : 348.
- IX. Platin, Kohlenstoff und Phosphor.**  
 $Pt_2PC$ : 348.
- X. Verbindungen von Oxyden und Salzen des Platins mit organischen Stoffen.**  
 Einleitendes: 348.
- X<sup>a</sup>. Von Platinhydroxyden.**
- A. Von Platohydroxyd.  
 Mit:  
 a) Pyridin: 349.  
 b) Alkylsulfinen: 349.  
 c) Thioharnstoff und Pyridin: 349.  
 d) Alkylphosphiten und Anilin (Toluidin): 349.
- B. Von Platinpentahydroxyd.  
 Mit Pyridin: 349.
- X<sup>b</sup>. Von Platinnitrit und -nitrat.**
- A. Von Platonitrit.  
 Mit:  
 a) Dimethylamin: 349.  
 b) Toluidin und Toluidinnitrit: 349.  
 c) Pyridin: 349.  
 d) Alkylsulfinen: 349.  
 e) Aethylselenin.  
 e<sup>1</sup>) Allein: 349.  
 e<sup>2</sup>) Mit Aethylsulfin: 350.
- B. Von Platinnitrat.
- B<sup>1</sup>. Von Platonitrat.  
 B<sup>1</sup>, a. Von basischem.  
 Mit Propylsulfin: 350.  
 B<sup>1</sup>, b. Von normalem.  
 Mit:  
 a) Aethylamin.  
 a<sup>1</sup>) Allein: 350.  
 a<sup>2</sup>) Mit Ammoniak: 350.  
 b) Anilin und Ammoniak: 350.  
 c) Propylendiamin: 350.  
 d) Pyridin: 350.  
 e) Alkylsulfinen: 350.  
 f) Thioharnstoff: 350.  
 g) Aethylselenin.  
 g<sup>1</sup>) Allein: 350.  
 g<sup>2</sup>) Mit Pyridin: 350.  
 g<sup>3</sup>) „ Aethylsulfin: 350.
- B<sup>1</sup>, c. Von saurem.  
 Mit Pyridin: 350.
- B<sup>2</sup>. Von Platinnitrat.  
 B<sup>2</sup>, a. Von basischem.  
 a) Mit Propylsulfin: 350.  
 b) „ Aethylselenin: 350.  
 B<sup>2</sup>, b. Von normalem.  
 Mit Aethylselenin: 350.

X<sup>c</sup>. Von Verbindungen des Platins mit Schwefel.

- A. Von Platosulfid.  
Mit Butylsulfid: 351.
- B. Von Platosulfiten.  
B<sup>1</sup>. Von normalem.  
Mit Pyridin: 351.  
B<sup>2</sup>. Von saurem.  
a) Mit Anilin: 351.  
b) „ Pyridin: 351.
- C. Von Platosulfaten.  
C<sup>1</sup>. Von basischem.  
Mit Pyridin: 351.  
C<sup>2</sup>. Von normalem.  
Mit:  
a) Aethylamin.  
a<sup>1</sup> Allein: 351.  
a<sup>2</sup> Mit Ammoniak: 351.  
b) Anilin und Ammoniak: 351.  
c) Propylendiamin: 351.  
d) Pyridin: 351.  
e) Alkylsulfinen: 351.  
f) Aethylensulfid.  
f<sup>1</sup> Allein: 351.  
f<sup>2</sup> Mit Ammoniak: 351.  
g) Thioharnstoff: 351.  
h) Xanthogenamid: 351.  
i) Aethylselenin.  
i<sup>1</sup> Allein: 351.  
i<sup>2</sup> Mit Pyridin: 352.  
i<sup>3</sup> „ Aethylsulfid: 352.  
C<sup>3</sup>. Von saurem.  
Mit Pyridin: 352.
- D. Von Platodithionat.  
Mit Pyridin: 352.

X<sup>d</sup>. Von Verbindungen des Platins mit Chlor.X<sup>d</sup>. 1. Von Platin und Chlor allein.

## A. Von Platichlorid.

- a) Mit Alkyl- und Allylaminen.  
Mit:  
a<sup>1</sup>) Methylaminen..  
1. Monomethylamin.  
a) Allein: 352.  
β) Mit Ammoniak: 352.  
2. Dimethylamin.  
a) Allein: 352.  
β) Mit Ammoniak: 352.  
a<sup>2</sup>) Aethylaminen.  
1. Monoäthylamin.  
a) Allein: 352.  
β) Mit Ammoniak: 352.  
γ) „ Methylamin: 353.  
2. Diäthylamin und Aethylen: 353.  
a<sup>3</sup>) Propylaminen.  
1. Monopropylamin.  
a) Allein: 353.  
β) Mit Ammoniak: 353.  
γ) „ Methylamin: 353.  
δ) „ Aethylamin: 353.  
2. Tripropylaminchlorhydrat: 353.

- a<sup>1</sup>) Butylaminen.  
1. Allein.  
α) Mit Normal-Butylamin: 353.  
β) „ Iso-Butylamin: 353.  
2. Mit Ammoniak: 353.  
a<sup>5</sup>) Normal-Amylamin: 353.  
a<sup>6</sup>) Allylaminen und Derivaten.  
Mit:  
α) Allylaminchlorhydrat: 353.  
β) Trimethylallyl ammoniumchlorid: 353.  
γ) Aethylallylaminchlorhydrat: 353.  
δ) Diäthylallylaminchlorhydrat: 353.  
e) Dipropylallylaminchlorhydrat: 353.
- b) Mit Anilin.  
b<sup>1</sup>) Allein.  
α) Mit der Base: 353.  
β) „ dem Chlorhydrat: 354.  
b<sup>2</sup>) Mit Ammoniak: 354.  
b<sup>3</sup>) „ Aethylen: 354.  
b<sup>4</sup>) „ Kohlenoxyd: 354.  
c) Mit Toluidin: 354.  
d) Mit Xylidin: 354.  
e) Mit Alkylendiaminen.  
Mit:  
e<sup>1</sup>) Aethylendiamin.  
α) Allein.  
α<sup>1</sup>) Mit der Base: 354.  
α<sup>2</sup>) C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.2HCl, PtCl<sub>2</sub>.  
α<sup>2</sup>, a) Allein.  
1. Wasserfrei: 354.  
2. Mit 2H<sub>2</sub>O: 354.  
α<sup>2</sup>, b) C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.2HCl, PtCl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>: 355.  
α<sup>3</sup>) Mit Chlorhydrat und Base: 355.  
β) Mit Ammoniak: 355.  
γ) „ Aethylen: 355.  
e<sup>2</sup>) Propylendiamin.  
α) Allein: 355.  
β) Mit Ammoniak: 355.  
γ) „ Aethylendiamin: 355.  
e<sup>3</sup>) Trimethylendiamin: 355.  
f) Mit Pyridin.  
f<sup>1</sup>) Allein.  
α) Mit der Base: 355.  
β) 2C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N.HCl, PtCl<sub>2</sub>: 355.  
γ) Mit Base und Chlorhydrat: 356.  
Mit:  
f<sup>2</sup>) Ammoniak: 356.  
f<sup>3</sup>) Hydroxylamin: 356.  
f<sup>4</sup>) Kohlenoxyd: 356.  
f<sup>5</sup>) Dimethylamin: 356.  
f<sup>6</sup>) Aethylamin: 356.  
g) Mit Piperidin.  
g<sup>1</sup>) Allein: 356.  
g<sup>2</sup>) Mit Pyridin: 356.

- h) Mit Chinolin.  
 h<sup>1)</sup> Allein.  
 α) Mit der Base: 356.  
 β)  $2C_6H_7N.HCl.PtCl_2$ : 356.  
 h<sup>2)</sup> Mit Kohlenoxyd: 357.
- i) Mit Phenylhydrazin (und Kohlenoxyd): 357.
- k) Mit Alkylsulfinen.  
 Mit:  
 k<sup>1)</sup> Methylsulfín.  
 α) Allein: 357.  
 β) Mit Ammoniak: 357.  
 k<sup>2)</sup> Aethylsulfín.  
 α) Allein: 357.  
 β) Mit  $NH_3$ : 357.  
 γ) „ Pyridin: 357.  
 δ) „ Methylsulfín: 357.  
 k<sup>3)</sup> Propylsulfinen.  
 1. Normal.  
 α) Allein: 357.  
 β) Mit Aethylsulfín: 357.  
 2. Iso: 357.  
 3. Normal und Iso: 357.  
 k<sup>4)</sup> Butylsulfinen.  
 1. Normal: 357.  
 2. Iso.  
 α) Allein: 357.  
 β) Mit  $CS_2$ : 357.  
 γ) „ Aethylsulfín: 357.  
 δ) „ Chloroform: 358.  
 3. Sekundär: 358.  
 k<sup>5)</sup> Amylsulfín (Iso): 358.
- l) Mit Aethylensulfín.  
 l<sup>1)</sup> Allein: 358.  
 l<sup>2)</sup> Mit  $NH_3$ : 358.
- m) Mit Thioharnstoff.  
 m<sup>1)</sup> Allein.  
 α) Mit der Base: 358.  
 β) „ Base u. Chlorhydrat: 358.  
 m<sup>2)</sup> Mit  $NH_3$ : 358.  
 m<sup>3)</sup> „ Pyridin: 358.
- n) Mit Xanthogenamid (und Aethylalkohol): 358.
- o) Mit Aethylselenin.  
 o<sup>1)</sup> Allein: 358.  
 o<sup>2)</sup> Mit Pyridin: 358.  
 o<sup>3)</sup> „ Aethylsulfín: 358.
- p) Mit Phosgen: 358.
- q) Mit Alkylphosphinen.  
 q<sup>1)</sup> Methylphosphín: 358.  
 q<sup>2)</sup> Aethylphosphín.  
 α) Allein: 358.  
 β) Mit Ammoniak: 358.
- r) Mit Aethylarsin: 359.
- s) Mit Aethylstibin: 359.
- B. Von Platoplatinichlorid.  
 Mit:  
 a) Aethylamin: 359.  
 b) Pyridin.  
 b<sup>1)</sup> Allein: 359.  
 b<sup>2)</sup> Mit  $NH_3$ : 359.
- c) Methylsulfín: 359.  
 d) Thioharnstoff: 359.  
 e) Xanthogenamid: 359.  
 f) Triäthylphosphín: 359.
- C. Von Platinichlorid.  
 a) Mit Alkylaminen.  
 Mit:  
 a<sup>1)</sup> Methylaminen.  
 1. Mit Monomethylamin.  
 α)  $PtCl_4.4CH_3NH_2$ : 359.  
 β)  $2CH_3NH_2.HCl.PtCl_4$ : 359.  
 2.  $2(CH_3)_2NH.HCl.PtCl_4$ : 360.  
 3.  $2(CH_3)_3N.HCl.PtCl_4$ : 361.  
 4.  $2(CH_3)_4NCl.PtCl_4$ : 362.  
 a<sup>2)</sup> Aethylaminen.  
 1. Mit Monoäthylamin.  
 α)  $PtCl_4.4C_2H_5NH_2$ : 362.  
 β)  $2C_2H_5NH_2.HCl.PtCl_4$ : 362.  
 2.  $2(C_2H_5)_2NH.HCl.PtCl_4$ : 363.  
 3.  $2(C_2H_5)_3N.HCl.PtCl_4$ : 363.  
 4.  $2(C_2H_5)_4NCl.PtCl_4$ : 364.  
 a<sup>3)</sup> Methyläthylaminen.  
 1.  $(CH_3)_2NH.HCl.(CH_3)(C_2H_5)NH.HCl.PtCl_4$ : 364.  
 2.  $2(CH_3)(C_2H_5)NH.HCl.PtCl_4$ : 364.  
 3.  $2(CH_3)_2(C_2H_5)N.HCl.PtCl_4$ : 365.  
 4.  $2(CH_3)(C_2H_5)_2N.HCl.PtCl_4$ : 365.  
 5.  $2(CH_3)_3(C_2H_5)NCl.PtCl_4$ : 365.  
 6.  $2(CH_3)_2(C_2H_5)_2NCl.PtCl_4$ : 365.  
 7.  $2(CH_3)(C_2H_5)_3NCl.PtCl_4$ : 366.  
 8.  $(CH_3)_4NCl.(CH_3)_3(C_2H_5)NCl.PtCl_4$ : 366.  
 9.  $(CH_3)_4NCl.(CH_3)(C_2H_5)_3NCl.PtCl_4$ : 366.  
 10.  $(CH_3)_3(C_2H_5)_2NCl.(CH_3)_2(C_2H_5)_2NCl.PtCl_4$ : 366.  
 a<sup>4)</sup> Propylaminen.  
 1.  $2C_3H_7NH_2.HCl.PtCl_4$ .  
 α) Normal: 366.  
 β) Iso: 367.  
 γ) Propylamin fraglicher Konstitution: 368.  
 2.  $2(C_3H_7)_2NH.HCl.PtCl_4$ .  
 α) Normal: 368.  
 β) Iso: 368.  
 γ) Normal u. Iso: 368.  
 3.  $2(C_3H_7)_3N.HCl.PtCl_4$ : 368.  
 4.  $2(C_3H_7)_4NCl.PtCl_4$ : 369.  
 a<sup>5)</sup> Methylpropylaminen.  
 1.  $(CH_3)_2NH.HCl.(C_3H_7)_2NH.HCl.PtCl_4$ : 369.  
 2.  $2(CH_3)(C_3H_7)NH.HCl.PtCl_4$ .  
 α) Normal: 369.  
 β) Iso: 370.  
 3.  $(CH_3)_2NH.HCl.(CH_3)_2(C_3H_7)N.HCl.PtCl_4$ : 370

4.  $2(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{N.HCl.PtCl}_4$ .  
 $\alpha$ ) Normal: 370.  
 $\beta$ ) Iso: 370.
5.  $2(\text{CH}_3)_2(\text{C}_3\text{H}_7)\text{NCl.PtCl}_4$ .  
 $\alpha$ ) Normal: 370.  
 $\beta$ ) Iso: 371.
6.  $2(\text{CH}_3)_2(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NCl.PtCl}_4$ :  
371.
7.  $2(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{NCl.PtCl}_4$ :  
371.
- a<sup>6</sup>) Aethylpropylaminen.
1.  $2(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_7)\text{NH.HCl.PtCl}_4$ .  
 $\alpha$ ) Normal: 372.  
 $\beta$ ) Iso: 372.
2.  $2(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_3\text{H}_7)\text{N.HCl.PtCl}_4$ :  
372.
3.  $2(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{N.HCl.PtCl}_4$ :  
372.
4.  $2(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{C}_3\text{H}_7)\text{NCl.PtCl}_4$ :  
372.
5.  $2(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NCl.PtCl}_4$ :  
373.
6.  $2(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{NCl.PtCl}_4$ :  
373.
- a<sup>7</sup>) Methyläthylpropylaminen.
1.  $2(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_7)\text{N.HCl.PtCl}_4$ : 374.
2.  $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH.HCl.PtCl}_4$ :  
 $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH.HCl.PtCl}_4$ : 374.
3.  $2(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_7)\text{NCl.PtCl}_4$ : 374.
4.  $2(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_3\text{H}_7)\text{NCl.PtCl}_4$ : 374.
5.  $2(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NCl.PtCl}_4$ : 374.
- a<sup>8</sup>) Butylaminen.
1.  $2(\text{C}_4\text{H}_9)\text{NH}_2.\text{HCl.PtCl}_4$ .  
 $\alpha$ ) Normal: 375.  
 $\beta$ ) Iso: 375.  
 $\gamma$ ) Tertiär: 375.
2.  $2(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NH.HCl.PtCl}_4$ .  
 $\alpha$ ) Normal: 376.  
 $\beta$ ) Iso: 376.
3.  $2(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{N.HCl.PtCl}_4$ .  
 $\alpha$ ) Normal: 376.  
 $\beta$ ) Iso: 376.
4.  $2(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NCl.PtCl}_4$ : 376.
- a<sup>9</sup>) Methylbutylaminen.
1.  $2(\text{CH}_3)(\text{C}_4\text{H}_9)\text{NH.HCl.PtCl}_4$ .  
 $\alpha$ ) Normal: 377.  
 $\beta$ ) Iso: 377.
2.  $2(\text{CH}_3)_2(\text{C}_4\text{H}_9)\text{NCl.PtCl}_4$ .  
 $\alpha$ ) Normal: 377.  
 $\beta$ ) Iso: 377.
3.  $2(\text{CH}_3)(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NCl.PtCl}_4$ :  
378.
- a<sup>10</sup>) Aethylbutylaminen.
1.  $2(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_4\text{H}_9)\text{NH.HCl.PtCl}_4$ .  
 $\alpha$ ) Normal: 378.  
 $\beta$ ) Iso: 378.  
 $\gamma$ ) Sekundär: 378.
2.  $2(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{N.HCl.PtCl}_4$ :
3.  $2(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_4\text{H}_9)\text{NCl.PtCl}_4$ :  
379.
4.  $2(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{NCl.PtCl}_4$ :  
379.
- a<sup>11</sup>) Methyläthylbutamin: 379.
- a<sup>12</sup>) Propylbutylaminen.
1.  $2(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{C}_4\text{H}_9)\text{NH.HCl.PtCl}_4$ .  
 $\alpha$ ) Normal-Propyl u. Iso-Butyl: 379.  
 $\beta$ ) Iso-Propyl u. Iso-Butyl: 380.
2.  $2(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{N.HCl.PtCl}_4$ :  
380.
3.  $2(\text{C}_3\text{H}_7)_3(\text{C}_4\text{H}_9)\text{NCl.PtCl}_4$ :  
380.
4.  $2(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{NCl.PtCl}_4$ :  
380.
- a<sup>13</sup>) Aethylpropylbutylamin.  
 $2(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{C}_4\text{H}_9)\text{N.HCl.PtCl}_4$ : 381.
- a<sup>14</sup>) Methyläthylpropylbutylamin.  
 $2(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{C}_4\text{H}_9)\text{NCl.PtCl}_4$ : 381.
- a<sup>15</sup>) Amylaminen.
1.  $2(\text{C}_5\text{H}_{11})\text{NH}_2.\text{HCl.PtCl}_4$ .  
 $\alpha$ ) Normal: 381.  
 $\beta$ ) Iso.  
 $\beta^1$ ) Inaktiv: 382.  
 $\beta^2$ ) Aktiv: 382.  
 $\gamma$ ) Sekundär: 382.  
 $\delta$ ) Tertiär: 382.
2.  $2(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{NH.HCl.PtCl}_4$ .  
 $\alpha$ ) Normal, inaktiv: 382.  
 $\beta$ ) Iso.  
 $\beta^1$ ) Inaktiv: 382.  
 $\beta^2$ ) Aktiv: 382.
3.  $2(\text{C}_5\text{H}_{11})_3\text{N.HCl.PtCl}_4$ .  
 $\alpha$ ) Normal (?): 383.  
 $\beta$ ) Iso.  
 $\beta^1$ ) Inaktiv: 383.  
 $\beta^2$ ) Aktiv: 383.
4.  $2(\text{C}_5\text{H}_{11})_4\text{NCl.PtCl}_4$ : 383.
- a<sup>16</sup>) Methylamylaminen.
1.  $2(\text{CH}_3)(\text{C}_5\text{H}_{11})\text{NH.HCl.PtCl}_4$ : 383.
2.  $2(\text{CH}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_{11})\text{NCl.PtCl}_4$ .  
 $\alpha$ ) Aktiv: 383.  
 $\beta$ ) Iso: 383.
- a<sup>17</sup>) Aethylamylaminen.
1.  $2(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_{11})\text{NH.HCl.PtCl}_4$ : 383.  
 $\alpha$ ) Aktiv, normal: 383.  
 $\beta$ ) Inaktiv: 384.
2.  $2(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_5\text{H}_{11})\text{N.HCl.PtCl}_4$ : 384.
3.  $2(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{C}_5\text{H}_{11})\text{NCl.PtCl}_4$ :  
384.
- a<sup>18</sup>) Methyläthylamylaminen.
1.  $2(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_{11})\text{N.HCl.PtCl}_4$ : 384.
2.  $2(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_5\text{H}_{11})\text{NCl.PtCl}_4$ .  
 $\alpha$ ) Inaktiv, normal: 384.  
 $\beta$ ) Iso: 384.

- a<sup>10</sup>) Methyläthylpropylamylamin.  
 $2(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{C}_5\text{H}_{11})$   
 $\text{NCl}_4, \text{PtCl}_4$ : 384.
- b) Mit Allylamin und Allyl  
 neben Alkylenthaltenden  
 Aminen.  
 Mit:  
 b<sup>1</sup>) Allylaminen.  
 1.  $2(\text{C}_3\text{H}_5)\text{NH}_2, \text{HCl}, \text{PtCl}_4$ : 384.  
 2.  $2(\text{C}_3\text{H}_5)_3\text{N}, \text{HCl}, \text{PtCl}_4$ : 384.  
 3.  $2(\text{C}_3\text{H}_5)_4\text{NCl}, \text{PtCl}_4$ : 384.  
 b<sup>2</sup>) Methylallylamin.  
 $2(\text{CH}_3)_2(\text{C}_3\text{H}_5)\text{NCl}, \text{PtCl}_4$ : 385.  
 b<sup>3</sup>) Aethylallylaminen.  
 1.  $2(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_5)\text{NH}_2, \text{HCl},$   
 $\text{PtCl}_4$ : 385.  
 2.  $2(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_3\text{H}_5)\text{N}, \text{HCl},$   
 $\text{PtCl}_4$ : 385.  
 3.  $2(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{C}_3\text{H}_5)\text{NCl}, \text{PtCl}_4$ :  
 385.  
 b<sup>4</sup>) Propylallylaminen.  
 1.  $2(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{C}_3\text{H}_5)\text{NH}_2, \text{HCl},$   
 $\text{PtCl}_4$ : 385.  
 2.  $2(\text{C}_3\text{H}_7)_2(\text{C}_3\text{H}_5)\text{N}, \text{HCl},$   
 $\text{PtCl}_4$ : 385.
- c) Mit Anilin und Homologen.  
 Mit:  
 c<sup>1</sup>) Anilin.  
 $2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2, \text{HCl}, \text{PtCl}_4$ : 385.  
 c<sup>2</sup>) Toluidin.  
 $2\text{C}_7\text{H}_9\text{N}, \text{HCl}, \text{PtCl}_4$ .  
 α) m-Toluidin: 386.  
 β) p-Toluidin: 386.  
 c<sup>3</sup>) Xylidin.  
 $2\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}, \text{HCl}, \text{PtCl}_4$ .  
 α) 1'-Amino-1.3-Dimethyl-  
 phen: 386.  
 β) 1'-Amino-1.4-Dimethyl-  
 phen: 386.  
 γ) ω-1'-Aminoxylol: 386.
- d) Mit Alkylendiaminen.  
 Mit:  
 d<sup>1</sup>) Aethylendiamin.  
 α)  $\text{PtCl}_4, 2\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ : 386.  
 β)  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2, 2\text{HCl}, \text{PtCl}_4$ :  
 386.  
 d<sup>2</sup>) Propylendiamin.  
 α)  $\text{PtCl}_4, x\text{C}_3\text{H}_7(\text{NH}_2)_2$ .  
 α<sup>1</sup>) x = 1: 386.  
 α<sup>2</sup>) x = 2: 386.  
 β)  $\text{C}_3\text{H}_7(\text{NH}_2)_2, 2\text{HCl}, \text{PtCl}_4$ :  
 386.
- e) Mit Hydrazinen.  
 e<sup>1</sup>)  $2(\text{CH}_3)_2\text{N}_2\text{H}_2, \text{HCl}, \text{PtCl}_4$ : 386.  
 e<sup>2</sup>)  $2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}_2\text{H}_2, \text{HCl}, \text{PtCl}_4$ : 387.
- f) Mit Pyridin und seinen  
 Homologen.  
 Mit:  
 f<sup>1</sup>) Pyridin.  
 1. Allein.  
 α)  $\text{PtCl}_4, x\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ .  
 α<sup>1</sup>)  $2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ .  
 α<sup>1,α</sup>) Wasserfrei:  
 387.  
 α<sup>1,β</sup>) Mit  $\frac{2}{3}\text{H}_2\text{O}$ :  
 387.
- α<sup>2</sup>)  $4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ : 387.  
 β)  $2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}, \text{HCl}, \text{PtCl}_4$ : 387.  
 γ)  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}, \text{HCl}, \text{PtCl}_4$ ,  
 $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ : 387.
2. Mit Ammoniak.  
 $3\text{PtCl}_4, \text{NH}_3, \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ : 388.
- f<sup>2</sup>) Pikolin.  
 1.  $\text{PtCl}_4, x\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ .  
 α) x = 1: 388.  
 β) x = 2: 388.  
 2.  $2\text{C}_6\text{H}_7\text{N}, \text{HCl}, \text{PtCl}_4$ .  
 α) α-Pikolin.  
 α<sup>1</sup>) Wasserfrei: 388.  
 α<sup>2</sup>)  $1\text{H}_2\text{O}$ : 388.  
 α<sup>3</sup>)  $2\text{H}_2\text{O}$ : 389.  
 β) β-Pikolin.  
 β<sup>1</sup>) Wasserfrei: 389.  
 β<sup>2</sup>)  $1\text{H}_2\text{O}$ : 389.  
 γ) γ-Pikolin: 390.  
 δ) Pikolin fraglicher Kon-  
 stitution u. Gemenge:  
 390.  
 3.  $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}, \text{HCl}, \text{PtCl}_4, \text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ :  
 391.
- f<sup>3</sup>) Lutidin.  
 1.  $\text{PtCl}_4, 2\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$ : 391.  
 2.  $2\text{C}_7\text{H}_9\text{N}, \text{HCl}, \text{PtCl}_4$ .  
 α) Dimethylpyridin.  
 α<sup>1</sup>) α-γ(2-4)-Verb.: 391.  
 α<sup>2</sup>) α-β'(2-5)-Verb.  
 α<sup>2,α</sup>) Wasserfrei:  
 391.  
 α<sup>2,β</sup>)  $2\text{H}_2\text{O}$ : 391.  
 α<sup>3</sup>) α-α'(2-6)-Verb.: 391.  
 α<sup>4</sup>) β-γ(3-4)-Verb.  
 α<sup>4,α</sup>) Wasserfrei:  
 392.  
 α<sup>4,β</sup>)  $2\text{H}_2\text{O}$ : 392.  
 α<sup>5</sup>) β-β'(3-5)-Verb.: 392.  
 β) Aethylpyridin.  
 β<sup>1</sup>) α-Verb.: 392.  
 β<sup>2</sup>) β-Verb.: 392.  
 β<sup>3</sup>) γ-Verb.: 393.  
 γ) Lutidin fraglicher Kon-  
 stitution u. Gemenge:  
 393.  
 3.  $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}, \text{HCl}, \text{PtCl}_4, \text{C}_7\text{H}_9\text{N}$ :  
 394.
- f<sup>4</sup>) Collidinen.  
 1. Mit der Base: 394.  
 2.  $2\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}, \text{HCl}, \text{PtCl}_4$ .  
 α) Trimethylpyridin.  
 α<sup>1</sup>) α-β-γ(2-3-4)-Verb.:  
 394.  
 α<sup>2</sup>) α-γ-β'(2-4-5)-Verb.:  
 394.  
 α<sup>3</sup>) α-γ-α'(2-4-6)-Verb.:  
 394.  
 β) Methyläthylpyridin.  
 β<sup>1</sup>) α-γ(2-4)-Verb.: 394.  
 β<sup>2</sup>) α-β'(2-5)-Verb.: 395.  
 β<sup>3</sup>) α-α'(2-6)-Verb.: 395.  
 β<sup>4</sup>) β-γ(3-4)-Verb.: 395.  
 γ) Propylpyridin.

- $\gamma^1$ )  $\alpha(2)$ -Verb.  
 $\gamma^1, \alpha$ ) Normal-Propyl: 395.  
 $\gamma^1, \beta$ ) Iso-Propyl: 396.  
 $\gamma^2$ )  $\gamma$  (4)-Verb.: 396.  
d) Collidin fraglicher Konstitution u. Gemenge: 396.  
3.  $C_8H_{11}N.HCl, PtCl_4, C_8H_{11}N$ : 396.
- g) Mit Piperidin.  
a) Allein.  
 $2C_5H_{11}N.HCl, PtCl_4$ .  
 $\alpha^1$ ) Alkoholfrei: 396.  
 $\alpha^2$ ) Mit  $1C_2H_5OH$ : 397.  
 $\beta$ ) Mit Pyridin.  
 $PtCl_4, C_6H_5N, C_6H_{11}N$ : 397.
- h) Mit Chinolin.  
h<sup>1</sup>)  $PtCl_4, 2C_9H_7N$ : 397.  
h<sup>2</sup>)  $2C_9H_7N.HCl, PtCl_4$ .  
 $\alpha$ ) Normal-Chinolin.  
 $\alpha^1$ ) Wasserfrei: 397.  
 $\alpha^2$ )  $1H_2O$ : 398.  
 $\alpha^3$ )  $2H_2O$ : 398.  
 $\beta$ ) Iso-Chinolin.  
 $\beta^1$ ) Wasserfrei: 398.  
 $\beta^2$ )  $2H_2O$ : 398.
- i) Mit Harnstoff.  
 $2CO(NH_2)_2.HCl, PtCl_4$ .  
a) Wasserfrei: 399.  
 $\beta$ )  $2H_2O$ : 399.
- k) Mit Alkylsulfinen.  
k<sup>1</sup>) Mit Methylsulfinen.  
 $\alpha$ )  $PtCl_4, 2(CH_3)_2S$ : 399.  
 $\beta$ )  $2(CH_3)_3SCl, PtCl_4$ : 399.  
k<sup>2</sup>) Mit Aethylsulfinen.  
 $\alpha$ )  $PtCl_4, 2(C_2H_5)_2S$ : 399.  
 $\beta$ )  $2(C_2H_5)_3SCl, PtCl_4$ : 399.  
k<sup>3</sup>) Mit Methyläthylsulfinen.  
 $\alpha$ )  $PtCl_4, 2(CH_3)(C_2H_5)S$ : 400.  
 $\beta$ )  $2(CH_3)_2(C_2H_5)S, PtCl_4$ : 400.  
 $\gamma$ )  $2(CH_3)(C_2H_5)_2S, PtCl_4$ : 400.  
k<sup>4</sup>) Mit Propylsulfen.  
 $\alpha$ )  $PtCl_4, 2(C_3H_7)_2S$ : 402.  
 $\beta$ )  $2(C_3H_7)_3S, PtCl_4$ : 402.  
k<sup>5</sup>)  $2(CH_3)(C_3H_7)_2S, PtCl_4$ .  
 $\alpha$ ) Normal-Propyl: 402.  
 $\beta$ ) Iso-Propyl: 402.  
k<sup>6</sup>)  $2(C_2H_5)_2(C_3H_7)S, PtCl_4$ : 402.  
k<sup>7</sup>)  $2(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7)S, PtCl_4$ .  
 $\alpha$ ) Normal-Propyl: 402.  
 $\beta$ ) Iso-Propyl: 402.  
k<sup>8</sup>) Mit Butylsulfen.  
 $\alpha$ )  $PtCl_4, 2(C_4H_9)_2S$ : 403.  
 $\beta$ )  $2(C_4H_9)_3S, PtCl_4$ : 403.  
k<sup>9</sup>)  $2(CH_3)(C_4H_9)_2S, PtCl_4$ .  
 $\alpha$ ) Wasserfrei: 403.  
 $\beta$ )  $1H_2O$ : 403.  
k<sup>10</sup>)  $2(CH_3)(C_2H_5)(C_4H_9)S, PtCl_4$ .  
 $\alpha$ ) Normal-Butyl: 403.  
 $\beta$ ) Iso-Butyl: 403.  
 $\gamma$ ) Sekundär-Butyl: 403.
- k<sup>11</sup>)  $2(CH_3)(C_3H_7)(C_4H_9)S, PtCl_4$ .  
 $\alpha$ ) Normal-Propyl und Iso-Butyl: 403.  
 $\beta$ ) Iso-Propyl u. -Butyl: 403.  
k<sup>12</sup>) Mit Amylsulfen.  
 $2(CH_3)(C_5H_{11})(C_5H_{11})S, PtCl_4$ : 403.  
k<sup>13</sup>) Mit Benzylsulfen.  
 $PtCl_4, 2(C_7H_7)_2S$ : 403.  
k<sup>14</sup>)  $2(CH_3)_2(C_7H_7)S, PtCl_4$ : 403.  
k<sup>15</sup>)  $2(CH_3)(C_2H_5)(C_7H_7)S, PtCl_4$ : 404.  
k<sup>16</sup>)  $2(CH_3)(C_3H_7)(C_7H_7)S, PtCl_4$ : 404.
- l) Mit Diäthylensulfen.  
 $PtCl_4, S_2C_2H_4, S_2C_2H_5$ : 404.
- m) Mit Thioharnstoff.  
 $2CS(NH_2)_2.HCl, PtCl_4$ : 404.
- n) Mit Selenwasserstoff-  
Derivaten.  
Mit:  
n<sup>1</sup>) Methylderivaten.  
 $\alpha$ )  $PtCl_4, 2(CH_3)_2Se$ : 404.  
 $\beta$ )  $2(CH_3)_3SeCl, PtCl_4$ : 404.  
n<sup>2</sup>) Aethylderivaten.  
1. Allein.  
 $\alpha$ )  $PtCl_4, 2(C_2H_5)_2Se$ : 404.  
 $\beta$ )  $2(C_2H_5)_3SeCl, PtCl_4$ : 404.  
2.  $PtCl_4, (C_2H_5)_2S, (C_2H_5)_2Se$ : 404.  
n<sup>3</sup>) Benzylderivaten.  
1.  $PtCl_4, 2(C_7H_7)_2Se$ : 404.  
2.  $2(CH_3)_2(C_7H_7)SeCl, PtCl_4$ : 404.
- o) Mit Phosphorwasserstoff-  
Derivaten.  
o<sup>1</sup>) Mit Methylderivaten.  
 $\alpha$ )  $2(CH_3)_3P.HCl, PtCl_4$ : 404.  
 $\beta$ )  $2(CH_3)_4P, PtCl_4$ : 405.  
o<sup>2</sup>) Mit Aethylderivaten.  
 $\alpha$ )  $2(C_2H_5)_2PH_2.HCl, PtCl_4$ : 405.  
 $\beta$ )  $2(C_2H_5)_3PH.HCl, PtCl_4$ : 405.  
 $\gamma$ )  $2(C_2H_5)_2P.HCl, PtCl_4$ : 405.  
 $\delta$ )  $2(C_2H_5)_3P, PtCl_4$ : 405.  
o<sup>3</sup>) Mit Methyläthylderivaten.  
 $\alpha$ )  $2(CH_3)_3(C_2H_5)P, PtCl_4$ : 405.  
 $\beta$ )  $2(CH_3)(C_2H_5)_2P, PtCl_4$ : 405.  
 $\gamma$ )  $2(CH_3)(C_2H_5)_3P, PtCl_4$ : 406.  
o<sup>4</sup>)  $2(C_2H_5)_3(C_3H_7)P, PtCl_4$ : 406.  
o<sup>5</sup>)  $2(CH_3)_3(C_5H_{11})P, PtCl_4$ : 406.  
o<sup>6</sup>)  $2(C_2H_5)_3(C_5H_{11})P, PtCl_4$ : 406.  
o<sup>7</sup>)  $2(C_2H_5)_3(C_3H_7)P, PtCl_4$ : 406.  
o<sup>8</sup>) Mit Aethylbenzylderivaten.  
 $\alpha$ )  $2(C_2H_5)_2(C_7H_7)P, PtCl_4$ : 406.  
 $\beta$ )  $2(C_2H_5)(C_7H_7)_3P, PtCl_4$ : 406.
- p) Mit Arsenwasserstoff-  
Derivaten.  
p<sup>1</sup>) Mit Methylderivaten.  
 $\alpha$ )  $2(CH_3)_2AsH.HCl, PtCl_4$ : 406.  
 $\beta$ )  $2(CH_3)_4AsCl, PtCl_4$ : 407.  
 $\gamma$ )  $[(CH_3)_3AsCl]_2, PtCl_4$  [?]: 407.

- p<sup>3</sup>) Mit Aethylderivaten.  
 α)  $2(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{AsCl}, \text{PtCl}_4$ : 407.  
 β)  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{AsCl}]_2, \text{PtCl}_4$  [?]: 407.
- p<sup>3</sup>)  $2(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AsCl}, \text{PtCl}_4$ : 407.
- p<sup>4</sup>) Mit Propylderivaten.  
 α)  $2(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{AsCl}, \text{PtCl}_4$ .  
 α<sup>1</sup>) Normal-Propyl: 407.  
 α<sup>2</sup>) Iso-Propyl: 408.  
 β)  $[(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{AsCl}]_2, \text{PtCl}_4$  [?]: 408.
- p<sup>5</sup>) Mit Butylderivaten.  
 α)  $2(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{AsCl}, \text{PtCl}_4$ : 408.  
 β)  $[(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{AsCl}]_2, \text{PtCl}_4$  [?]: 408.
- p<sup>6</sup>) Mit Benzylderivaten.  
 α)  $2(\text{C}_7\text{H}_7)_4\text{AsCl}, \text{PtCl}_4$ : 408.  
 β)  $[(\text{C}_7\text{H}_7)_3\text{AsCl}]_2, \text{PtCl}_4, \text{H}_2\text{O}$  [?]: 408.
- p<sup>7</sup>)  $2(\text{CH}_3)(\text{C}_7\text{H}_7)_3\text{AsCl}, \text{PtCl}_4$ : 408.
- q) Mit Derivaten des Antimonwasserstoffs.  
 q<sup>1</sup>)  $2(\text{CH}_3)_2\text{SbCl}, \text{PtCl}_4$ : 409.  
 q<sup>2</sup>) Mit Tetraäthylstiboniumchlorid.  
 α)  $4(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{SbCl}, 3\text{PtCl}_4$ : 409.  
 β)  $2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SbCl}, \text{PtCl}_4$ : 409.  
 q<sup>3</sup>)  $2(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{SbCl}, \text{PtCl}_4$ : 409.
- r) Mit Derivaten des Tellurwasserstoffs.  
 $2(\text{CH}_3)_3\text{TeCl}, \text{PtCl}_4$ : 409.
- Xd.2. Von Platin und Chlor mit Sauerstoff und Wasserstoff.**  
 Von basischen Platochloriden.  
 a)  $\text{Pt}(\text{OH})_2, 3\text{PtCl}_2, 5\text{NH}_2\text{OH}, 5\text{C}_5\text{H}_5\text{N}, 4\text{H}_2\text{O}$ : 409.  
 b)  $\text{Pt}(\text{OH})\text{Cl}, 2(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{S}$ : 409.
- Xd.3. Von Platin und Chlor mit Stickstoff.**  
 A. Von Platininitritchlorid.  
 $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2, 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$ : 409.  
 B. Von Platinnitratchloriden.  
 B<sup>1</sup>. Von Platonitratchlorid.  
 a)  $\text{Pt}(\text{NO}_3)\text{Cl}, 2(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{S}$ : 409.  
 b) Mit Aethylselenin.  
 b<sup>1</sup>)  $\text{Pt}(\text{NO}_3)\text{Cl}, 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$ : 409.  
 b<sup>2</sup>)  $\text{Pt}(\text{NO}_3)\text{Cl}, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$ : 409.  
 B<sup>2</sup>. Von Platininitratchloriden.  
 a) Von normalen.  
 α)  $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2\text{Cl}_2, 4\text{CH}_3\text{NH}_2$ : 409.  
 β)  $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2\text{Cl}_2, 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ : 410.  
 b) Von saurem.  
 $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2\text{Cl}_2, 2\text{HNO}_3, 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}, 2\text{H}_2\text{O}$ : 410.  
 B<sup>3</sup>. Von Nitrosoplatinverbindungen.  
 a)  $\text{Pt}(\text{NO})_2\text{NO.HCl}, 2(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ : 410.  
 b)  $2\text{PtCl}_2, \text{Pt}(\text{NO})_2.\text{NO.HCl}, 6(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$ : 410.
- c)  $\text{PtCl}_2.\text{NO.HNO}_3, \text{NH}_3, \text{C}_5\text{H}_5\text{N}, \text{H}_2\text{O}$ : 410.  
 d)  $\text{PtCl}_2.\text{NO.HCl}$ -Verbindungen.  
 α)  $\text{PtCl}_2.\text{NO.HCl}, 2\text{NH}_3, 2\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2, 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ : 410.  
 β)  $\text{PtCl}_2.\text{NO.HCl}, 2\text{NH}_3, 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}, \text{H}_2\text{O}$ : 410.  
 e)  $\text{PtCl}_4, \text{PtCl}_2.\text{NO.HCl}, 4\text{NH}_3, 4(\text{CH}_3)_2\text{NH}, \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ : 410.  
 f)  $\text{Pt}(\text{OH})\text{Cl}.\text{NO.HCl}, 2\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ : 410.  
 g)  $\text{Pt}_2(\text{NO}_2)\text{Cl}_3, 2\text{NO}, 2\text{HCl}, 8\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ : 410.
- Xd.4. Von Platin und Chlor mit Schwefel.**  
 $\text{Pt}(\text{HSO}_3)\text{Cl}, \text{NH}_3, \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ : 410.
- Xe. Von Verbindungen des Platins mit Brom.**  
 Xe.1. Von Platin und Brom allein.  
 A. Von Platinsubbromid.  
 $\text{PtBr}, \text{CO}, \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ : 410.  
 B. Von Platobromid.  
 Mit:  
 a) Alkylaminen.  
 Mit:  
 a<sup>1</sup>) Methylaminen.  
 α)  $\text{PtBr}_2, 2\text{CH}_3\text{NH}_2$ : 410.  
 β) Mit Dimethylamin.  
 β<sup>1</sup>)  $\text{PtBr}_2, 2(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ : 410.  
 β<sup>2</sup>) Mit Ammoniak.  
 1.  $\text{PtBr}_2, \text{NH}_3, (\text{CH}_3)_2\text{NH}$ : 410.  
 2.  $\text{PtBr}_2, 2\text{NH}_3, 2(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ : 410.  
 a<sup>2</sup>) Aethylamin.  
 α)  $\text{PtBr}_2, x(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}_2$ .  
 α<sup>1</sup>)  $x = 2$ : 410.  
 α<sup>2</sup>)  $x = 4$ : 411.  
 β)  $\text{PtBr}_2, \text{NH}_3, \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ : 411.  
 b) Propylendiamin (rac.).  
 $\text{PtBr}_2, 2\text{C}_3\text{H}_7(\text{NH}_2)_2$ : 411.  
 c) Pyridin.  
 c<sup>1</sup>) Allein.  
 $\text{PtBr}_2, x\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ .  
 α)  $x = 2$ : 411.  
 β)  $x = 4$ : 411.  
 c<sup>2</sup>) Mit Kohlenoxyd.  
 1.  $\text{PtBr}_2, \text{CO}, \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ : 411.  
 2.  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N.HBr}, \text{PtBr}_2, \text{CO}$ : 411.  
 d) Alkylsulfinen.  
 d<sup>1</sup>)  $\text{PtBr}_2, 2(\text{CH}_3)_2\text{S}$ : 411.  
 d<sup>2</sup>)  $\text{PtBr}_2, 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$ : 411.  
 d<sup>3</sup>)  $\text{PtBr}_2, 2(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{S}$ : 411.  
 d<sup>4</sup>)  $\text{PtBr}_2, 2(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{S}$ : 411.  
 e) Aethylensulfid: 411.  
 f) Thioharnstoff: 411.  
 g) Aethylselenin.  
 g<sup>1</sup>)  $\text{PtBr}_2, x(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$ .  
 α)  $x = 1$ : 411.  
 β)  $x = 2$ : 411.  
 g<sup>2</sup>)  $\text{PtBr}_2, \text{C}_5\text{H}_5\text{N}, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$ : 411.  
 g<sup>3</sup>)  $\text{PtBr}_2, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$ : 411.



- C. Von Platoplatinibromid.  
 $\text{PtBr}_3, \text{NH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{NH}_2$ : 411.
- D. Von Platinibromid.
- a) Mit Alkylaminen. Mit:
- a<sup>1</sup>) Methylaminen.
- Mit Monomethylamin.
    - $2\text{CH}_3\text{NH}_2, \text{HBr}, \text{PtBr}_4$ : 411.
    - $2\text{CH}_3\text{NH}_2, \text{HCl}, \text{PtBr}_4$ : 412.
  - $2(\text{CH}_3)_2\text{NH}, \text{HBr}, \text{PtBr}_4$ : 412.
  - $2(\text{CH}_3)_3\text{N}, \text{HBr}, \text{PtBr}_4$ : 412.
  - $2(\text{CH}_3)_4\text{NBr}, \text{PtBr}_4$ : 412.
- a<sup>2</sup>) Aethylaminen.
- $2\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2, \text{HBr}, \text{PtBr}_4$ : 413.
  - $2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}, \text{HBr}, \text{PtBr}_4$ : 413.
  - $2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}, \text{HBr}, \text{PtBr}_4$ : 413.
  - $2(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}, \text{PtBr}_4$ : 413.
- a<sup>3</sup>) Methyläthylaminen.
- $(\text{CH}_3)_2\text{NH}, \text{HBr}, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}, \text{HBr}, \text{PtBr}_4$ : 414.
  - $2(\text{CH}_3)_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NBr}, \text{PtBr}_4$ : 414.
  - $2(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NBr}, \text{PtBr}_4$ : 414.
  - $2(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NBr}, \text{PtBr}_4$ : 414.
- a<sup>4</sup>) Propylaminen.
- $2\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2, \text{HBr}, \text{PtBr}_4$ .
    - Normal: 414.
    - Iso: 415.
  - $2(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}, \text{HBr}, \text{PtBr}_4$ : 415.
  - $2(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{N}, \text{HBr}, \text{PtBr}_4$ : 415.
  - $2(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NBr}, \text{PtBr}_4$ : 415.
- a<sup>5</sup>)  $2(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NBr}, \text{PtBr}_4$ : 416.
- a<sup>6</sup>)  $2(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{C}_3\text{H}_7)\text{NBr}, \text{PtBr}_4$ : 416.
- a<sup>7</sup>) Butylaminen.
- $2\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2, \text{HBr}, \text{PtBr}_4$ .
    - Normal: 416.
    - Iso: 416.
  - $2(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}, \text{HBr}, \text{PtBr}_4$  (Iso): 416.
  - $2(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{N}, \text{HBr}, \text{PtBr}_4$  (Iso): 417.
- a<sup>8</sup>) Aethylbutylaminen.
- $2(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_4\text{H}_9)\text{NH}, \text{HBr}, \text{PtBr}_4$  (Iso): 417.
  - $2(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_4\text{H}_9)\text{NBr}, \text{PtBr}_4$ : 417.
- a<sup>9</sup>) Iso-Amylaminen.
- $2(\text{C}_5\text{H}_{11})\text{NH}_2, \text{HBr}, \text{PtBr}_4$ : 417.
  - $2(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{NH}, \text{HBr}, \text{PtBr}_4$ : 417.
  - $2(\text{C}_5\text{H}_{11})_3\text{N}, \text{HBr}, \text{PtBr}_4$ : 417.
- b) Mit Allylamin.
- $2(\text{C}_3\text{H}_5)\text{NH}_2, \text{HBr}, \text{PtBr}_4$
- : 417.
- c) Mit Anilin und Homologen.
- Allgemeines: 417.
- Mit:
- c<sup>1</sup>) Anilin.  
 $2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2, \text{HBr}, \text{PtBr}_4$ : 417.
- c<sup>2</sup>) Toluidin.  
 $2\text{C}_7\text{H}_7\text{N}, \text{HBr}, \text{PtBr}_4$ .
  - o-Verb.: 418.
  - m-Verb.: 418.
  - p-Verb.: 418.
- c<sup>3</sup>) Xylidin.  
 $2\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}, \text{HBr}, \text{PtBr}_4$ .
  - 1.2.4-Verb.: 418.
  - 1.3.4-Verb.: 418.
  - 1.4.5-Verb.: 418.
- d) Mit Naphthylamin.  
 $2\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2, \text{HBr}, \text{PtBr}_4$ .
  - $\alpha$ -Verb.: 418.
  - $\beta$ -Verb.: 419.
- e) Mit Alkyldiaminen.
- e<sup>1</sup>)  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2, 2\text{HBr}, \text{PtBr}_4$ : 419.
- e<sup>2</sup>)  $\text{C}_8\text{H}_6(\text{NH}_2)_2, 2\text{HBr}, \text{PtBr}_4$ : 419.
- f) Mit Pyridin und Homologen.
- Mit:
- f<sup>1</sup>) Pyridin.
  - $\text{PtBr}_4, 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ : 419.
  - $2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}, \text{HBr}, \text{PtBr}_4$ : 419.
- f<sup>2</sup>) Pikolin.  
 $2\text{C}_6\text{H}_7\text{N}, \text{HBr}, \text{PtBr}_4$ .
  - $\alpha$ -Verb.: 419.
  - $\beta$ -Verb.: 419.
- f<sup>3</sup>) Lutidin.  
 $2\text{C}_7\text{H}_9\text{N}, \text{HBr}, \text{PtBr}_4$ : 419.
- f<sup>4</sup>) Collidin.  
 $2\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}, \text{HBr}, \text{PtBr}_4$ : 419.
- g) Mit Piperidin.  
 $2\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}, \text{HBr}, \text{PtBr}_4$ : 419.
- h) Mit Chinolin.  
 $2\text{C}_9\text{H}_7\text{N}, \text{HBr}, \text{PtBr}_4$ .
  - Gewöhl. Verb.: 419.
  - Iso-Verb.: 420.
- i) Mit Alkylsulfinen.
- i<sup>1</sup>)  $\text{PtBr}_4, 2(\text{CH}_3)_2\text{S}$ : 420.
- i<sup>2</sup>)  $\text{PtBr}_4, 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$ : 420.
- i<sup>3</sup>)  $\text{PtBr}_4, 2(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{S}$ : 420.
- k) Mit Aethylselenin.
- k<sup>1</sup>)  $\text{PtBr}_4, 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$ : 420.
- k<sup>2</sup>)  $\text{PtBr}_4, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$ : 420.

## Xe. 2. Von Platin und Brom mit Stickstoff.

## A. Von Platinnitritbromiden.

Von:

A<sup>1</sup>. Platinnitritplatoibromid. $\text{Pt}(\text{NO}_2)_4, \text{PtBr}_2, 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ : 420.A<sup>2</sup>. Platininitritbromid.

Mit Aethylselenin.

a)  $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{Br}_2, 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$ : 420.b)  $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{Br}_2, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$ : 420.

## B. Von Platininitratbromiden.

Von:

B<sup>1</sup>.  $\text{Pt}(\text{NO}_3)_3\text{Br}, \text{HNO}_3$ . $\text{Pt}(\text{NO}_3)_3\text{Br}, \text{HNO}_3, 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ : 420.B<sup>2</sup>.  $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2\text{Br}_2$ .a)  $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2\text{Br}_2, 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}, x\text{H}_2\text{O}$ : 420.b)  $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2\text{Br}_2, 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$ : 420.B<sup>3</sup>.  $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2\text{Br}_2, \text{HNO}_3$ . $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2\text{Br}_2, \text{HNO}_3, 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ : 420.

Xe.<sup>2</sup>. Von Platin und Brom mit Chlor.

## A. Von Platochloridbromid.

Mit Aethylselenin.

- a)  $\text{PtClBr}_2 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$ : 420.  
 b)  $\text{PtClBr} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$ : 420.

## B. Von Platinichloridbromiden.

Von:

B<sup>1</sup>. Platinidichloridbromid.

Mit:

- a) Propylendiamin.  
 $\alpha$ )  $\text{PtCl}_2\text{Br}_2 \cdot 2\text{C}_3\text{H}_7(\text{NH}_2)_2$ : 420.  
 $\beta$ )  $\text{PtCl}_2\text{Br}_2 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot \text{C}_3\text{H}_7(\text{NH}_2)_2$ : 420.  
 b) Pyridin.  
 $\text{PtCl}_2\text{Br}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ : 420.  
 c) Alkylsulfinen.  
 $c^1$ )  $\text{PtCl}_2\text{Br}_2 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{S}$ : 421.  
 $c^2$ )  $\text{PtCl}_2\text{Br}_2 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$ : 421.  
 $c^3$ )  $\text{PtCl}_2\text{Br}_2 \cdot 2(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{S}$ : 421.  
 $c^4$ )  $\text{PtCl}_2\text{Br}_2 \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{S}$ : 421.  
 d) Aethylselenin.  
 $d^1$ )  $\text{PtCl}_2\text{Br}_2 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$ : 421.  
 $d^2$ )  $\text{PtCl}_2\text{Br}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$ : 421.

e) Aethylphosphin.  
 $\text{PtCl}_2\text{Br}_2 \cdot 2\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ : 421.B<sup>2</sup>. Platinichloridtribromid. $\text{PtClBr}_3 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$ : 421.B<sup>3</sup>.  $\text{PtCl}_4$  und  $\text{PtBr}_4$ .Mit  $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$  und  $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ : 421.

## Xf. Von Verbindungen des Platins mit Jod.

Xf.<sup>1</sup>. Von Platin und Jod allein.

## A. Von Platojodid.

Mit:

## a) Alkylaminen.

Mit:

- a<sup>1</sup>) Trimethylamin.  
 $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{HJ} \cdot \text{PtJ}_2 \cdot \text{CO}$ : 421.  
 a<sup>2</sup>) Aethylamin und Ammoniak.  
 $\alpha$ )  $\text{PtJ}_2 \cdot \text{NH}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$ : 421.  
 $\beta$ )  $\text{PtJ}_2 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$ : 421.  
 a<sup>3</sup>) Propylamin.  
 $\text{PtJ}_2 \cdot 2\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{NH}_2$ : 421.

## b) Anilin.

 $\text{PtJ}_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$ : 421.

## c) Propylendiamin.

 $\text{PtJ}_2 \cdot 2\text{C}_3\text{H}_7(\text{NH}_2)_2$ : 421.

## d) Pyridin.

 $\alpha$ )  $\text{PtJ}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ : 421. $\beta$ )  $\text{PtJ}_2 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ : 421.

## e) Alkylsulfinen.

 $e^1$ )  $\text{PtJ}_2 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{S}$ : 421. $e^2$ ) Mit Aethylsulfid. $\alpha$ )  $\text{PtJ}_2 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$ : 421. $\beta$ )  $\text{PtJ}_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$ : 421. $e^3$ )  $\text{PtJ}_2 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{S} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$ : 421. $e^4$ ) Mit Propylsulfinen.

1. Normal.

 $\alpha$ )  $\text{PtJ}_2 \cdot x(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{S}$ . $\alpha^1$ ) Mit 1 Mol.: 421. $\alpha^2$ ) Mit 2 Mol.: 422. $\beta$ )  $\text{PtJ}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S} \cdot (\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{S}$ : 422.

## 2. Iso.

 $\alpha$ )  $\text{PtJ}_2 \cdot 2(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{S}$ : 422. $\beta$ )  $\text{PtJ}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S} \cdot (\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{S}$ : 422. $e^5$ ) Mit Butylsulfinen. $\alpha$ )  $\text{PtJ}_2 \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{S}$ : 422. $\beta$ )  $\text{PtJ}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S} \cdot (\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{S}$ : 422. $e^6$ ) Mit Amylsulfid (Iso). $\text{PtJ}_2 \cdot 2(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{S}$ : 422.

## f) Diäthylendisulfid.

 $f^1$ )  $\text{PtJ}_2 \cdot 2\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ : 422. $f^2$ )  $\text{PtJ}_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ : 422.

## g) Aethylselenin.

 $g^1$ ) Allein: 422. $g^2$ ) Mit Pyridin: 422. $g^3$ ) Mit Aethylsulfid: 422.

## B. Von Platinijodid.

Mit:

## a) Alkylaminen.

Mit:

a<sup>1</sup>) Methylaminen. $\alpha$ )  $2\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HJ} \cdot \text{PtJ}_4$ : 422. $\beta$ )  $2(\text{CH}_3)_2\text{NH} \cdot \text{HJ} \cdot \text{PtJ}_4$ : 422. $\gamma$ )  $2(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{HJ} \cdot \text{PtJ}_4$ : 422. $\delta$ )  $2(\text{CH}_3)_4\text{NJ} \cdot \text{PtJ}_4$ : 422.a<sup>2</sup>) Aethylaminen. $\alpha$ )  $2\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HJ} \cdot \text{PtJ}_4$ : 422. $\beta$ )  $2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} \cdot \text{HJ} \cdot \text{PtJ}_4$ : 422. $\gamma$ )  $2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \cdot \text{HJ} \cdot \text{PtJ}_4$ : 422. $\delta$ )  $2(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NJ} \cdot \text{PtJ}_4$ : 422.a<sup>3</sup>) Propylaminen. $\alpha$ )  $2(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH} \cdot \text{HJ} \cdot \text{PtJ}_4$ : 423. $\beta$ )  $2(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NJ} \cdot \text{PtJ}_4$ : 423.a<sup>4</sup>) Phenylamin. $(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot (\text{C}_3\text{H}_7) \cdot (\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{NJ}$ ,  
 $\text{PtJ}_4$ : 423.

## b) Allylamin.

 $2\text{C}_3\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HJ} \cdot \text{PtJ}_4$ : 423.

## c) Anilin.

 $2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HJ} \cdot \text{PtJ}_4$ : 423.

## d) Pyridin und seinen Homologen.

Mit:

d<sup>1</sup>) Pyridin.

1. Allein.

 $\alpha$ )  $\text{PtJ}_4 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ : 423. $\beta$ )  $2\text{C}_5\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{HJ} \cdot \text{PtJ}_4$ : 423.

2. Mit Ammoniak: 423.

d<sup>2</sup>)  $\alpha$ -Pikolin. $2\text{C}_6\text{H}_7 \cdot \text{N} \cdot \text{HJ} \cdot \text{PtJ}_4$ : 423.

## e) Piperidin.

 $4\text{C}_6\text{H}_{11} \cdot \text{N} \cdot \text{HJ} \cdot \text{PtJ}_4$ : 423.

## f) Chinolin.

 $2\text{C}_9\text{H}_7 \cdot \text{N} \cdot \text{HJ} \cdot \text{PtJ}_4$ . $\alpha$ ) Mit gewöhnlichem: 423. $\beta$ ) Mit Iso: 423.

## g) Alkylsulfinen.

Mit:

g<sup>1</sup>) Methyl-Verbb. $\alpha$ )  $\text{PtJ}_4 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{S}$ : 423. $\beta$ )  $2(\text{CH}_3)_3\text{SJ} \cdot \text{PtJ}_4$ : 423.

g<sup>2</sup>) Aethyl-Verbb.a)  $\text{PtJ}_4, 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$ : 424.β)  $2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SJ.PtJ}_4$ : 424.g<sup>3</sup>)  $\text{PtJ}_4, 2(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{S}$  (Iso-): 424.g<sup>4</sup>)  $\text{PtJ}_4, 2(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{S}$  (Iso-): 424.

## h) Aethylselenin.

h<sup>1</sup>)  $\text{PtJ}_4, 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$ : 424.h<sup>2</sup>)  $\text{PtJ}_4, (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{S}, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$ : 424.Xf.<sup>2</sup>. Von Platin und Jod mit Stickstoff.

## Von Platininitridjodid.

Mit Aethylselenin.

a)  $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{J}_2, 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$ : 424.β)  $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{J}_2, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$ : 424.Xf.<sup>3</sup>. Von Platin und Jod mit Chlor.

Von:

## A. Platochloridjodid.

a)  $\text{PtClJ}, 2(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{S}$ : 424.b)  $2\text{PtClJ}, \text{NH}_3, \text{S}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{S}$ : 424.c)  $\text{PtClJ}, 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$ : 424.

## B. Platinichloridjodiden.

Von:

B<sup>1</sup>. Platinidichloridjodid.

a) Mit Alkylsulfinen.

a<sup>1</sup>)  $\text{PtCl}_2\text{J}_2, 2(\text{CH}_3)_2\text{S}$ : 424.a<sup>2</sup>) Mit Butylsulfen.a)  $\text{PtCl}_2\text{J}_2, 2(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{S}$ : 424.β)  $\text{PtCl}_2\text{J}_2, \text{J}_2, 2(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{S}$ : 424.b)  $\text{PtCl}_2\text{J}_2, 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$ : 424.c)  $\text{PtCl}_2\text{J}_2, 2\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ : 424.B<sup>2</sup>. Platinichloridtrijodid. $\text{PtClJ}_3, 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$ : 424.Xf.<sup>4</sup>. Von Platin und Jod mit Brom.

Von:

## A. Platobromidjodid.

 $\text{PtBrJ}, 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$ : 424.

## B. Platinibromidjodiden.

Von:

B<sup>1</sup>.  $\text{PtBr}_3\text{J}$ . $\text{PtBr}_3\text{J}, 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$ : 424.B<sup>2</sup>.  $\text{PtBr}_2\text{J}_2$ .a)  $\text{PtBr}_2\text{J}_2, 2(\text{CH}_3)_2\text{S}$ : 425.

b) Mit Aethylselenin.

a)  $\text{PtBr}_2\text{J}_2, 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$ : 425.β)  $\text{PtBr}_2\text{J}_2, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$ : 425.B<sup>3</sup>.  $\text{PtBrJ}_3$ . $\text{PtBrJ}_3, 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$ : 425.

## Xg. Von Platophosphat.

Mit Alkylsulfinen: 425.

## Xh. Von Platoborat.

Mit Methylsulfen: 425.

## Xi. Von Verbindungen des Platins mit Kohlenstoff.

Von:

## A. Platokarbonaten.

A<sup>1</sup>. Ohne Formel: 425.A<sup>2</sup>.  $\text{Pt}_2\text{H}_2(\text{CO})_3, 8\text{C}_5\text{H}_5\text{N}, 16\text{H}_2\text{O}$ : 425.

## B. Platooxalat.

a)  $\text{PtC}_2\text{O}_4, 4\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ : 425.b)  $\text{PtC}_2\text{O}_4, 2\text{NH}_3, 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2, \text{H}_2\text{O}$ : 425.

c) Mit Alkylsulfinen.

c<sup>1</sup>)  $\text{PtC}_2\text{O}_4, 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$ : 425.c<sup>2</sup>)  $\text{PtC}_2\text{O}_4, 2(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{S}$ : 425.

## C. Platocyanid.

Mit:

## a) Alkylaminen.

a<sup>1</sup>)  $2(\text{CH}_3)_4\text{N}(\text{CN}), \text{Pt}(\text{CN})_2$ : 425.a<sup>2</sup>) Mit Aethylaminen.a)  $2\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2, \text{HCN}, \text{Pt}(\text{CN})_2$ : 425.β)  $2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}, \text{HCN}, \text{Pt}(\text{CN})_2$ : 426.γ)  $2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}, \text{HCN}, \text{Pt}(\text{CN})_2$ : 426.

## b) Anilin und Homologen:

b<sup>1</sup>)  $2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2, \text{HCN}, \text{Pt}(\text{CN})_2$ : 426.b<sup>2</sup>)  $2\text{C}_7\text{H}_9\text{N}, \text{HCN}, \text{Pt}(\text{CN})_2(\text{P})$ : 426.

## c) α-Naphthylamin.

 $2\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}, \text{HCN}, \text{Pt}(\text{CN})_2$ : 426.

## d) γ-Pikolin.

 $2\text{C}_8\text{H}_7\text{N}, \text{HCN}, \text{Pt}(\text{CN})_2, x\text{H}_2\text{O}$ .

a) x = 4: 427.

β) x = 5: 427.

## D. Platinrhodaniden.

Von:

D<sup>1</sup>. Platorhodanid.

Mit:

a) Aethylendiamin: 427.

b) Pyridin: 427.

c) Propylsulfen: 427.

d) Thioharnstoff: 427.

d) Aethylselenin: 427.

D<sup>2</sup>. Von Platinirhodanid.

Mit:

## a) Alkylaminen.

Mit:

a<sup>1</sup>) Methylaminen.a)  $2\text{CH}_3\text{NH}_2, \text{HSCN},$  $\text{Pt}(\text{SCN})_4$ : 427.β)  $2(\text{CH}_3)_2\text{NH}, \text{HSCN},$  $\text{Pt}(\text{SCN})_4$ : 427.γ)  $2(\text{CH}_3)_3\text{N}, \text{HSCN},$  $\text{Pt}(\text{SCN})_4$ : 427.a<sup>2</sup>) Aethylaminen.a)  $2\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2, \text{HSCN},$  $\text{Pt}(\text{SCN})_4$ : 427.β)  $2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}, \text{HSCN},$  $\text{Pt}(\text{SCN})_4$ .β<sup>1</sup>) Wasserfrei: 427.β<sup>2</sup>) Mit  $2\text{H}_2\text{O}$ : 427.γ)  $2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}, \text{HSCN},$  $\text{Pt}(\text{SCN})_4$ : 427.a<sup>3</sup>) anderen Alkylaminen:

427.

## b) Anilin.

 $2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2, \text{HSCN}, \text{Pt}(\text{SCN})_4$ :

428.

## c) Naphthylamin.

 $2\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2, \text{HSCN}, \text{Pt}(\text{SCN})_4$ .

a) α-Verb.: 428.

β) β-Verb.: 428

- d) Aethylendiamin.
  - α)  $\text{Pt}(\text{SCN})_2, 2\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ : 428.
  - β)  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2, 2\text{HSCN}, \text{Pt}(\text{SCN})_4$ : 428.
- e) Pyridin.
  - $2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}, \text{HSCN}, \text{Pt}(\text{SCN})_4$ : 428.
- f) Piperidin.
  - $2\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}, \text{HSCN}, \text{Pt}(\text{SCN})_4$ : 428.
- g) Chinolin.
  - $2\text{C}_8\text{H}_9\text{N}, \text{HSCN}, \text{Pt}(\text{SCN})_4$ : 428.

## Platiäke.

### Allgemeines.

Theorie: 429.  
Anordnung: 430.  
Nomenklatur: 430.  
Uebersicht: 430.

## I. Einkernige Platinamminsalze.

### I<sup>a</sup>. Platoamminsalze.

#### I<sup>a,1</sup>. Pentamminplatosalze.

[PtA<sub>5</sub>]X<sup>2</sup>-Typus.

- a) Diammintrianilinplato-Salze.
  - $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_3]^+ = \text{R}$ .
  - 1. RSO<sub>4</sub>: 432.
  - 2. RCl<sub>2</sub>: 432.
- b) Triamminäthylensulfinplato-Salze.
  - $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\{\text{S}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{S}\}]^+ = \text{R}$ .
  - 1. RSO<sub>4</sub>: 432.
  - 2. RCl<sub>2</sub>: 432.

#### I<sup>a,2</sup>. Tetramminplatosalze.

A<sup>1</sup>. [PtA<sub>4</sub>]X<sub>2</sub>-Typus.

A<sup>1</sup>. Ammoniakverbindungen.

- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^+ = \text{R}$ .
- 1. Allgemeines: 433.
- 2. R(OH)<sub>2</sub>: 433.
- 3. R(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O: 433.
- 4. RPt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>: 434.
- 5. R(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: 434.
- 6. Sulfite.
  - α) RSO<sub>3</sub>: 435.
  - β) RH<sub>2</sub>(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O: 435.
- 7. Doppelsulfite.
  - α) 3RSO<sub>3</sub>, PtSO<sub>3</sub>, xH<sub>2</sub>O.
    - α<sup>1</sup>) Mit 2H<sub>2</sub>O: 435.
    - α<sup>2</sup>) Mit 4H<sub>2</sub>O: 436.
  - β) 2RSO<sub>3</sub>, PtSO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>(?): 436.

### 8. Sulfate.

- α) RSO<sub>4</sub>: 436.
- β) Sauer.
  - β<sup>1</sup>) 3RSO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O: 437.
  - β<sup>2</sup>) 5RSO<sub>4</sub>, 4H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 4H<sub>2</sub>O: 437.

### 9. RCl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O.

- α) Erstes Isomeres[?]: 437.
- β) Zweites Isomeres[?]: 440.

### 10. Doppelchloride.

- α) RBaCl<sub>4</sub>(?): 440.
- β) RZnCl<sub>4</sub>: 440.
- γ) Mit Zinnchloriden.
  - γ<sup>1</sup>) RSnCl<sub>4</sub>(?): 441.
  - γ<sup>2</sup>) RSnCl<sub>6</sub>(?): 441.
- δ) RPbCl<sub>4</sub>: 441.
- ε) RCoCl<sub>4</sub>: 441.
- ζ) RCuCl<sub>4</sub>: 441.
- η) RHgCl<sub>4</sub>: 442.
- θ) Mit Platinchloriden.
  - θ<sup>1</sup>) RPtCl<sub>4</sub>.
    - θ<sup>1,α</sup>) Grüne Modifikation: 442.
    - θ<sup>1,β</sup>) Rote Modifikation: 443.
  - θ<sup>2</sup>) RPtCl<sub>6</sub>: 444.

### 11. 2RPtCl<sub>4</sub>, [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]-PtCl<sub>4</sub> oder 5RPtCl<sub>4</sub>, 2[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>](?): 444.

### 12. 2RCl<sub>2</sub>, PtSO<sub>3</sub>, PtCl<sub>2</sub>(?): 445.

### 13. Trichloroamminplatoate. R[PtACl<sub>3</sub>]<sub>2</sub>.

- α) A = NH<sub>3</sub>: 445.
- β) A = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>: 445.
- γ) A = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N: 446.
- δ) A = C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>: 446.
- ε) A = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH: 446.

### 14. RBr<sub>2</sub>, xH<sub>2</sub>O.

- α) Ohne Angabe des H<sub>2</sub>O-Gehaltes: 447.
- β) Mit 1 1/2 H<sub>2</sub>O: 447.

### 15. RPtBr<sub>4</sub>: 447.

### 16. R[Pt(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>OH)Br<sub>3</sub>]<sub>2</sub>: 447.

### 17. RJ<sub>2</sub>: 447.

### 18. R(HgJ<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: 448.

### 19. 4RHPO<sub>4</sub>, 5H<sub>2</sub>O: 448.

### 20. Doppelphosphate.

- α) 2RHPO<sub>4</sub>, 2(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 2H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 9H<sub>2</sub>O(?): 448.
- β) RNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 4(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O(?): 448.

### 21. Karbonate.

- α) RCO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O: 449.
- β) Sauer.
  - β<sup>1</sup>) 2RCO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>: 449.
  - β<sup>2</sup>) R(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: 449.

22. Oxalate.  
 $\alpha$ )  $\text{RC}_2\text{O}_4$ : 449.  
 $\beta$ ) Sauer.  
 $\beta^1$ )  $\text{R}(\text{HC}_2\text{O}_4)_2$ : 449.  
 $\beta^2$ )  $\text{R}(\text{HC}_2\text{O}_4)_2$ ,  
 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(?)$ : 450.
23.  $\text{RPt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ .  
 $\alpha$ ) Wasserfrei.  
 $\alpha^1$ ) Hell: 450.  
 $\alpha^2$ ) Dunkel: 450.  
 $\beta$ ) Mit  $1\text{H}_2\text{O}$ : 450.
24. Acetat.  $\text{R}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2, \text{H}_2\text{O}$ : 450.
25. Tartrate.  
 $\alpha$ )  $\text{RC}_2\text{H}_4\text{O}_6, \text{H}_2\text{O}$ : 450.  
 $\beta$ )  $\text{R}(\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2$ : 451.
26. Benzoat.  $\text{R}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)_2$ : 451.
27. Pikrat.  $\text{R}(\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{O})_2$ : 451.
28.  $\text{R}_3\text{F}_6(\text{CN})_6, \text{K}_2\text{RFe}(\text{CN})_6, 3\text{H}_2\text{O}[?]$ : 451.
29.  $\text{RPt}(\text{CN})_4$ : 451.
30. Phenylmerkaptid.  
 $\text{R}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$ : 452.
31. Phenylthioglykolat.  
 $\text{R}(\text{O}(\text{COCH}_2\text{SC}_6\text{H}_5)_2)$ : 452.
32.  $\text{R}(\text{SCN})_2, \text{H}_2\text{O}$ : 452.
33.  $\text{RPt}(\text{SCN})_4$ : 453.
34.  $\text{RCrO}_4$ : 453.
35.  $\text{RCr}_2\text{O}_7$ : 453.
- A<sup>2</sup>. Aminverbindungen.
- a) Tetrahydrazinplato-Salze.  
 1.  $[\text{Pt}(\text{N}_2\text{H}_4)_4]\text{Cl}_2$ : 454.  
 2.  $[\text{Pt}(\text{N}_2\text{H}_4)_4]\text{J}_2$ : 454.
- b) Tetrahydroxylaminplato-Salze.  
 $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_4]^{++} = \text{R}$ .  
 1.  $\text{R}(\text{OH})_2$ : 454.  
 2.  $\text{R}(\text{NO}_3)_2$ : 455.  
 3.  $\text{RSO}_4, \text{H}_2\text{O}$ : 455.  
 4.  $\text{RCl}_2$ : 456.  
 5. Basische Chloride.  
 $\alpha$ )  $\text{R}(\text{OH})\text{Cl}, 2\text{H}_2\text{O}(?)$ : 457.  
 $\beta$ )  $2\text{R}(\text{OH})_2, \text{RCl}_2$ : 457.  
 6.  $\text{RPtCl}_4$ : 457.  
 7.  $\text{RBr}_2(?)$ : 457.  
 8.  $\text{R}_3(\text{PO}_4)_2, 3\text{H}_2\text{O}$ : 457.  
 9.  $\text{RC}_2\text{O}_4$ : 457.
- c) Tetramonoalkylaminplato-Salze.  
 $c^1$ ) Tetramethylaminplato-Salze.  
 $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_4]^{++} = \text{R}$ .  
 1.  $\text{RCl}_2(?)$ : 458.  
 2.  $\text{RPtCl}_4$ : 458.  
 $c^2$ ) Tetraäthylaminplato-Salze.  
 $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_4]^{++} = \text{R}$ .  
 1.  $\text{R}(\text{NO}_3)_2$ : 458.  
 2.  $\text{RSO}_4$ : 459.  
 3.  $\text{RCl}_2$ .  
 $\alpha$ ) Weißes Isomeres[?].  
 $\alpha^1$ ) Wasserfrei: 459.  
 $\alpha^2$ ) Mit  $2\text{H}_2\text{O}$ : 460.
- $\beta$ ) Rotes Isomeres(?).  
 $\beta^1$ ) Wasserfrei: 460.  
 $\beta^2$ ) Mit  $2\text{H}_2\text{O}$ : 460.
4.  $\text{RPtCl}_4$ : 462.
5. Trichloraminplato-Salze.  
 $\alpha$ )  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]_2$ : 462.  
 $\beta$ )  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_3\text{Cl}]_2$ : 462.  
 $\gamma$ )  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_3\text{Cl}]_2$ : 462.
6.  $\text{RBr}_2$ : 462.  
 7.  $\text{RC}_2\text{O}_4$ : 462.
- $c^3$ ) Tetrapropylaminplato-Salze.  
 $[\text{Pt}(\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2)_4]^{++} = \text{R}$ .  
 1.  $\text{RCl}_2$ : 463.  
 2.  $\text{RPtCl}_4$ : 463.
- $c^4$ ) Tetrabutylaminplato-Salze.  
 $[\text{Pt}(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2)_4]^{++} = \text{R}$ .  
 $c^4, a$ ) Mit n-Butylamin.  
 1.  $\text{RCl}_2$ : 463.  
 2.  $\text{RPtCl}_4$ : 463.  
 $c^4, b$ ) Mit i-Butylamin.  
 $\text{RPtCl}_4$ : 463.
- $c^5$ ) Tetraamylaminplato-Salze.  
 $[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_2)_4]\text{PtCl}_4$ : 463.
- d) Tetradimethylaminplato-Salze.  
 $[\text{Pt}((\text{CH}_3)_2\text{NH})_4]^{++} = \text{R}$ .  
 1.  $\text{RCl}_2$ : 463.  
 2.  $\text{RPtCl}_4$ : 463.
- e) Tetraanilinplato-Salze.  
 $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_4]\text{Cl}_2$ : 464.
- f) Dialkylendiaminplato-Salze.  
 $f^1$ ) Diäthylendiaminplato-Salze.  
 $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2)_2]^{++} = \text{R}$ .  
 1.  $\text{RCl}_2$ : 464.  
 2. Doppelchloride.  
 $\alpha$ )  $\text{RCoCl}_4$ : 464.  
 $\beta$ )  $\text{R}(\text{CuCl}_2)_2$ : 465.  
 $\gamma$ )  $\text{RCl}_2, 6\text{RCuCl}_4$ ,  
 $[\text{Pt}(\text{en}_2\text{Cl}_2)]\text{Cl}_2$ ,  
 $18\text{H}_2\text{O}$ . Oder  
 $3\text{RCuCl}_4$ ,  
 $[\text{Pt}(\text{en}_2\text{Cl}_2)]\text{Cl}_2$ ,  
 $9\text{H}_2\text{O}$ : 465.  
 $\delta$ )  $\text{RPtCl}_4$ : 465.  
 3.  $\text{RBr}_2, 6\text{RCuBr}_4$ ,  
 $[\text{Pt}(\text{en}_2\text{Br}_2)]\text{Br}_2, 16\text{H}_2\text{O}$ .  
 Oder  $3\text{RCuBr}_4$ ,  
 $[\text{Pt}(\text{en}_2\text{Br}_2)]\text{Br}_2$ ,  
 $8\text{H}_2\text{O}$ : 466.  
 4.  $\text{R}(\text{SCN})_2$ : 466.
- $f^2$ ) Dipropylendiaminplato-Salze.  
 $[\text{Pt}(\text{C}_3\text{H}_7(\text{NH}_2)_2)_2]^{++} = \text{R}$ .  
 $f^2, a$ ) Mit rac. Propylen-diamin.

1.  $R(OH)_2$ : 466.
2.  $RSO_4$ : 466.
3.  $RCl_3$ : 466.
4.  $RBr_2$ : 466.
5.  $RJ_2$ : 466.
- f2.b) Mit 1-Propylen-diamin.  
 $RCl_2$ : 467.
- f2.c) Mit d-Propylen-diamin.  
1.  $R(NO_2)_2$ : 467.  
2.  $RCl_2$ : 467.
- g) Tetrapyridinplato-Salze.  
 $[Pt(C_5H_5N)_4]^{++} = R$ .  
1.  $R(OH)_2$ : 467.  
2.  $R(NO_2)_2, 4H_2O$ : 467.  
3.  $RPt(NO_2)_4$ : 467.  
4. Nitrate.  
 $\alpha$ )  $R(NO_3)_2$ : 468.  
 $\beta$ )  $R(NO_3)_2, 2HNO_3$ : 468.  
5.  $RSO_3, [Pt(C_5H_5N)_2(SO_3)], 8H_2O$  [?]: 468.  
6. Sulfate.  
 $\alpha$ )  $RSO_4, 9H_2O$ : 468.  
 $\beta$ )  $R(HSO_4)_2$ .  
 $\beta^1$ ) Allein: 469.  
 $\beta^2$ )  $R(HSO_4)_2, 2C_5H_5N, 7H_2O$ : 469.  
7. Doppelsulfate.  
 $\alpha$ )  $RZn(SO_4)_2, 12H_2O$ : 469.  
 $\beta$ )  $RCu(SO_4)_2, 8H_2O$ : 469.  
8.  $RS_2O_6, xH_2O$ : 469.  
9.  $RCl_2, 3H_2O$ : 469.
10. Doppelchloride.  
 $\alpha$ )  $RZnCl_4$ : 470.  
 $\beta$ )  $RCdCl_4$ : 471.  
 $\gamma$ )  $RCoCl_4$ : 471.  
d) Cuprichloride.  
 $\delta^1$ )  $R(CuCl_2)_2$  (?): 471.  
 $\delta^2$ )  $2RCl_2, CuCl_2, 12H_2O$ : 471.  
e) Platinchloride.  
 $\epsilon^1$ )  $RPtCl_4$ : 471.  
 $\epsilon^2$ )  $RPtCl_3$ : 472.
11. Trichloroamminplatoate.  
 $\alpha$ )  $R[Pt(NH_3)Cl_3]_2$ : 472.  
 $\beta$ )  $R[Pt(C_5H_5NH_2)Cl_3]_2$ : 472.  
 $\gamma$ )  $R[Pt(C_5H_5N)Cl_3]_2$ : 472.
12. Bromid.  
12<sup>a</sup>.  $RBr_2, xH_2O$ .  
 $\alpha$ ) Mit  $3H_2O$ : 473.  
 $\beta$ ) Mit  $5H_2O$ : 473.  
12<sup>b</sup>.  $Pt(NO_2)_4, RBr_2$ : 473.
13.  $RJ_2$ : 473.
14.  $RCO_3, R(HCO_3)_2, xH_2O$ .  
 $\alpha$ ) Mit  $4H_2O$ : 474.  
 $\beta$ ) Mit  $16$  (?)  $H_2O$ : 474.
15. Chromate.  
15<sup>a</sup>.  $RCrO_4, 6H_2O$ : 474  
15<sup>b</sup>.  $RCr_2O_7$ : 474.
- h) Tetraalkylcarbylaminplato-Salze.  
h<sup>1</sup>)  $[Pt(CH_3, NC)_4]^{++} = R$ .  
1.  $RPtCl_4$ : 474.  
2.  $R\{C_6H_5(NO_2)_3O\}_2$ : 475.  
h<sup>2</sup>)  $[Pt(C_6H_5, NC)_4]^{++}$  (tertiär) = R.  
1.  $RCl_2$  (?): 475.  
2.  $RPtCl_4$ : 475.  
3.  $RPt(CN)_4$ : 475.  
4.  $R\{C_6H_5(NO_2)_3O\}_2$ : 475.
- i) Tetraphenylcarbylaminplato-Salze.  
 $[Pt(C_6H_5, NC)_4]^{++} = R$ .  
1.  $RPtCl_4$ : 475.  
2.  $RPtBr_4$ : 476.
- k) Tetraaminoacetalplato-Salze.  
 $[Pt(NH_2, CH(OC_2H_5)_2)_4]^{++} = R$ .  
1.  $RCl_2$ : 477.  
2.  $RPtCl_4$ : 477.
- l) Tetrathiacetamidplato-Salze.  
 $[Pt(CH_3, CS, NH_2)_4]^{++} = R$ .  
1.  $RSO_4$ : 477.  
2.  $RCl_2$ : 477.  
3.  $RPtCl_6$ : 477.
- m) Tetrathioharnstoffplato-Salze.  
 $[Pt(CS(NH_2)_2)_4]^{++} = R$ .  
1.  $R(NO_3)_2$ : 477.  
2.  $RSO_4$ : 478.  
3.  $RCl_2$ : 478.  
4.  $RPtCl_6$ : 479.  
5.  $RBr_2$ : 480.  
6.  $RJ_2$ : 480.  
7.  $R(SCN)_2$ : 480.  
8.  $R\{C_6H_5(NO_2)_3O\}_2$ : 480.
- n) Tetraalkylthioharnstoffplato-,  $[Pt(U)_4]^{++}$ -Salze.  
n<sup>1</sup>) Allgemeines: 480.  
n<sup>2</sup>)  $[Pt(CS(NH_2)NH, C_nH_{2n+1})_4]Cl_2$ .  
 $C_nH_{2n+1} =$ :  
1.  $CH_3$ : 480.  
2.  $C_2H_5$ : 480.  
3.  $CH_3CH_2, C_6H_{11}$ : 480.  
n<sup>3</sup>)  $[Pt(CS(NH, C_nH_{2n+1})_2)_4]Cl_2$ .  
1. Aethyl-Verb.: 481.  
2. Iso-Undecyl-Verb.: 481.  
n<sup>4</sup>)  $[Pt(CS(NH)(C_2H_5))\{N(C_2H_5)_2\}_4]Cl_2$ : 481.
- o) Tetraxanthogenamidplato-Salze.  
 $[Pt(NH_2, CS, OC_2H_5)_4]^{++} = R$ .

1.  $\text{RSO}_4$ : 481.
  2.  $\text{RCl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ : 481.
  3.  $\text{RPtCl}_6$ : 482.
- A<sup>3)</sup> Sulfinverbindungen.
- a) Tetraalkylsulfplatato-Salze.
- [Pt{(C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)<sub>2</sub>S<sub>4</sub>}X<sub>2</sub>]
- a<sup>1)</sup> Tetramethylsulfplatato-Salze.
- [Pt{(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S<sub>4</sub>}]<sup>+</sup> = R.
1. Allgemeines: 482.
  2.  $\text{RPt}(\text{NO}_2)_4$ (?): 482.
  3.  $\text{R}(\text{NO}_3)_2$ : 482.
  4.  $\text{RSO}_4$ : 483.
  5.  $\text{RCl}_2$ : 483.
  6. Platinchloride.
    - α)  $\text{RPtCl}_4$ : 483.
    - β)  $\text{RPtCl}_6$ : 483.
  7.  $\text{RPtBr}_4$ : 484.
  8.  $\text{R}\{\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{O}\}_2$ : 484.
  9.  $\text{RFe}(\text{CN})_5\text{NO}$ : 484.
- a<sup>2)</sup> Tetraäthylsulfplatato-Salze.
- [Pt{(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S<sub>4</sub>}]<sup>+</sup> = R.
1.  $\text{RPt}(\text{NO}_2)_4$ (?): 484.
  2.  $\text{R}\{\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{O}\}_2$ : 484.
- a<sup>3)</sup> [Pt{(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>S<sub>4</sub>}]PtCl<sub>4</sub>: 484.
- a<sup>4)</sup> [Pt{(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>S<sub>4</sub>}]PtCl<sub>4</sub>.
- α) Mit n-Butyl: 485.
  - β) Mit i-Butyl: 485.
- b) Diäthylensulfplatato-Salze.
- [Pt{S(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>}]<sup>+</sup> = R.
- Allgemeines: 485.
1.  $\text{RSO}_4$ : 485.
  2.  $\text{RCl}_2$ : 485.
  3.  $\text{RBr}_2$ : 485.
  4.  $\text{RJ}_2$ (?): 485.
- c) Didialkyldithioalkylen- glykolätherplatato-Salze.
- a<sup>a)</sup> Allgemeines: 485.
- b<sup>b)</sup> Didialkyldithio- äthylenglykol- ätherplatato-Salze.
- [Pt(C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>.S. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.S.C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)<sub>2</sub>] X<sub>2</sub>.
- cb,1) [Pt(CH<sub>3</sub>.S. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.S.CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> = R.
1.  $\text{RPt}(\text{NO}_2)_4$ : 486.
  2.  $\text{RPtCl}_4$ : 486.
  3.  $\text{R}\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}$ : 486.
- cb,2) [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.S. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.S. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> = R.
1.  $\text{RPt}(\text{NO}_2)_4$ : 486.
  2.  $\text{RCl}_2$ : 487.
  3. Platin- chloride.
- cb,3) [Pt(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>.S. C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>.S. C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> = R.
1. Allgemeines: 489.
  2.  $\text{RPt}(\text{NO}_2)_4$ : 489.
  3.  $\text{RPtCl}_4$ : 489.
- cb,4) [Pt(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>.S. C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>.S. C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> = R.
1.  $\text{RPt}(\text{NO}_2)_4$ : 489.
  2.  $\text{RPtCl}_4$ : 489.
- cc<sup>o)</sup> Didialkyldithiotri- methylenglykoläther- platato-Salze.
- [Pt(A.S.C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>.S. A)<sub>2</sub>]X<sub>2</sub>.
- cc,1) [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.S. C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>.S. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> = R.
1.  $\text{RPt}(\text{NO}_2)_4$ (?): 489.
  2.  $\text{RPtCl}_4$ : 490.
  3.  $\text{R}\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}$ : 490.
- cc,2) [Pt(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>.S. C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>.S. C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>]PtCl<sub>4</sub>: 490.
- d) Didiäthylidithiooxydi- äthylglykolätherplatato- Salze.
- [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.S.CH<sub>2</sub>.CH(OH). CH<sub>2</sub>.S.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> = R.
1.  $\text{RPt}(\text{NO}_2)_4$ (?): 490.
  2.  $\text{RPtCl}_4$ : 490.
- e) Sonstige Dithioglykol- äther-Verbindungen: 490.
- A<sup>4</sup> Seleninverbindungen.
- a) Tetraäthylseleninplatato- Salze.
- [Pt{(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>}]<sup>+</sup> = R.
1.  $\text{R}(\text{NO}_3)_2$ : 491.
  2.  $\text{RSO}_4$ : 491.
  3.  $\text{RCl}_2$ : 491.
  4.  $\text{RPtCl}_4$ (?): 491.
- b) Didiäthylidisenotri- methylenglykoläther- platato-Salze.
- [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.Se.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.Se. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]X<sub>2</sub>.
- cc)  $\text{RPtCl}_4$ : 487.
- β)  $\text{RPtCl}_6$ : 487.
4.  $\text{RPtBr}_4$ : 488.
  5.  $\text{R}\{\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{O}\}_2$ : 488.
  6. Pikronolat: 488.
  7.  $\text{R}\{\text{Fe}(\text{CN})_6\text{NO}\}$ : 488.

1. Pikrat: 491.  
2. Nitroprussidat: 491.
- A<sup>5</sup>. Phosphinverbindungen.
- a) Tetratrimethylphosphinplato-Chlorid.  
[Pt{P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}]<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>(?): 491.
- b) [Pt{P(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>}]<sub>4</sub>" = R.  
1. RCl<sub>2</sub>: 491.  
2. R(AuCl<sub>4</sub>)<sub>2</sub>: 491.  
3. RPtCl<sub>6</sub>: 491.
- A<sup>6</sup>. Arsverbindungen.  
[Pt{As(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>}]Cl<sub>2</sub>: 492.
- B. [PtA<sub>2</sub>B]X<sub>2</sub>-Typus.
- a) Triammindimethylaminplato-Salze.  
[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>{(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH}]<sup>+</sup> = R.  
1. RCl<sub>2</sub>: 492.  
2. RPtCl<sub>4</sub>: 492.
- b) Triamminpyridinplato-Salze.  
[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)]<sup>+</sup> = R.  
1. RCl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O: 492.  
2. RPtCl<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O: 493.
- c) Triamminalkylsulfidplato-Salze.  
[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(A<sub>2</sub>S)]X<sub>2</sub>.
- c<sup>1</sup>) [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>{(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S}]Cl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O: 493.
- c<sup>2</sup>) [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>{(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S}]<sup>+</sup> = R.  
1. RCl<sub>2</sub>.  
α) Wasserfrei.  
α<sup>1</sup>) Erstes Isomeres: 493.  
α<sup>2</sup>) Zweites Isomeres: 494.  
β) Mit 1H<sub>2</sub>O: 494.
2. RPtCl<sub>4</sub>: 495.
- d) Triammintriäthylphosphitplato-Salze.  
[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>{P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>}]<sup>+</sup> = R.  
1. RCl<sub>2</sub>, [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>{P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>}Cl]Cl: 495.  
2. RPtCl<sub>6</sub>, [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>{P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>}Cl]PtCl<sub>2</sub>: 495.
- C. [PtA<sub>2</sub>B<sub>2</sub>]X<sub>2</sub>-Typus.
- C<sup>1</sup>. A = Ammoniak.
- a) Diammindihydrazinplato-Chlorid.  
[Pt(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>.
- α) Trans-Verbindung.  
α<sup>1</sup>) Allein: 496.  
α<sup>2</sup>) Mit 2 Mol. HCl: 496.
- β) Cis-Verbindung.  
β<sup>1</sup>) Allein: 496.  
β<sup>2</sup>) Mit 2 Mol. HCl: 496.
- b) Diammindihydroxylaminplato-Salze.  
[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> = R.  
1. R(OH)<sub>2</sub>(?): 497.  
2. R(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(?): 497.  
3. RSO<sub>4</sub>, cis: 497.  
4. RCl<sub>2</sub>.  
α) Trans: 497.  
β) Cis: 497.
5. RPtCl<sub>4</sub>.  
α) Trans: 498.  
β) Cis: 498.
6. RHPO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, cis: 498.
7. RC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, cis: 498.
- c) Diammindimonoalkylaminplato-Salze.  
[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]X<sub>2</sub>.
- c<sup>1</sup>) [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]PtCl<sub>3</sub>.  
α) Trans: 499.  
β) Cis: 499.
- c<sup>2</sup>) [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> = R.  
1. R(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, trans: 499.  
2. RSO<sub>4</sub>, trans.  
α) Wasserfrei: 499.  
β) Mit 6(?) H<sub>2</sub>O: 499.
3. RCl<sub>2</sub>.  
α) Trans: 499.  
β) Cis.  
β<sup>1</sup>) Wasserfrei: 500.  
β<sup>2</sup>) Mit 1/2 H<sub>2</sub>O: 500.
4. RPtCl<sub>4</sub>.  
α) Trans: 500.  
β) Cis: 501.
5. RJ<sub>2</sub>(?), trans: 501.
- c<sup>3</sup>) [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]PtCl<sub>4</sub>.  
α) Trans: 501.  
β) Cis: 501.
- c<sup>4</sup>) [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>: 501.
- d) Diammindidimethylaminplato-Salze.  
[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>{(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH}]<sub>2</sub><sup>+</sup> = R.
- d<sup>1</sup>) Allgemeines: 501.
- d<sup>2</sup>) Trans-(α)-Verbindungen.  
1. RCl<sub>2</sub>: 501.  
2. RPtCl<sub>4</sub>: 502.  
3. RBr<sub>2</sub>: 502.
- d<sup>3</sup>) Cis-Verbindungen.  
α) Erste Isomere (β).  
1. RCl<sub>2</sub>: 502.  
2. RPtCl<sub>4</sub>: 502.  
β) Zweite Isomere (γ).  
1. RCl<sub>2</sub>: 503.  
2. RPtCl<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O: 503.
- e) Diamminanilinplato-Salze.  
[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> = R.
1. R(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.  
α) Trans: 503.  
β) Cis: 503.
2. RSO<sub>4</sub>, trans: 503.
3. RCl<sub>2</sub>.  
α) Trans: 503.  
β) Cis: 504.
4. RPtCl<sub>4</sub>.  
α) Trans: 504.  
β) Cis: 504.
5. RC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, cis: 504.
- f) Diamminalkylendiaminplato-Salze.  
[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>{C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}]X<sub>2</sub>.
- f<sup>1</sup>) [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>{C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}]<sup>+</sup> = R.



1.  $\text{RCl}_2$ : 504.  
 2.  $\text{RPtCl}_4$ : 505.  
 3.  $\text{RPtCl}_6$ : 505.
- f<sup>2</sup>)  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\{\text{C}_3\text{H}_6(\text{NH}_2)_2\}]^{\cdot\cdot}$   
 = R.  
 1.  $\text{RCl}_2$ .  
 a) Mit inakt.  
 $\text{C}_3\text{H}_6(\text{NH}_2)_2$ : 505.  
 β) Mit linksdrehendem:  
 505.  
 2.  $\text{RPtCl}_4$ : 505.
- g) Diammindipyridinplato-Salze.  
 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]^{\cdot\cdot} = \text{R}$ .  
 1.  $\text{RCl}_2$ .  
 a) Trans-, mit  $1\text{H}_2\text{O}$ : 505.  
 β) Cis-.  
 β<sup>1</sup>) Mit  $1\text{H}_2\text{O}$ : 507.  
 β<sup>2</sup>) Lösung: 507.  
 2.  $\text{RPtCl}_4$ .  
 a) Trans: 507.  
 β) Cis: 507.
- h) Diammindipropionitrilplato-Cyanid.  
 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN})_2](\text{CN})_2(?)$ :  
 507.
- i) Diammindiaminoacetalplato-Salze.  
 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\{\text{NH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\}]^{\cdot\cdot} = \text{R}$ .  
 1.  $\text{RCl}_2$ : 508.  
 2.  $\text{RPtCl}_4$ : 508.
- k) Diammindithioharnstoffplato-Chlorid.  
 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\{\text{CS}(\text{NH}_2)_2\}_2]\text{Cl}_2$ :  
 508.
- l) Diammindiphosphamidplato-Chlorid.  
 $6\text{NH}_4\text{Cl}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\{\text{P}(\text{NH}_2)_3\}_2]\text{Cl}_2$ :  
 508.
- m) Diammindicarbonylplato-Chlorid.  
 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{CO})_2]\text{Cl}_2$ : 508.
- n) Diammindimethylsulfinplato-Chlorid.  
 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\{\text{CH}_3_2\text{S}\}_2]\text{Cl}_2$ : 509.
- o) Diamminäthylensulfinplato-Sulfat.  
 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\{\text{S}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{S}\}]\text{SO}_4$ :  
 509.
- p) Diammindiäthylthioglykolsäureplato-Salze.  
 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{H}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_2]^{\cdot\cdot} = \text{R}$ .  
 1.  $\text{R}(\text{NO}_2)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ : 509.  
 2.  $\text{RSO}_4$ : 509.
- q) Diammindiäthylphosphinplato-Salze.  
 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\{\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\}_2]^{\cdot\cdot} = \text{R}$ .  
 1.  $\text{RCl}_2$ .  
 Allgemeines: 510.  
 a) Erstes Isomeres: 510.  
 β) Zweites Isomeres: 510.  
 2.  $\text{RPtCl}_4$ : 510.
- r) Diammindimethylphosphitplato-Chlorid.  
 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\{\text{P}(\text{OCH}_3)_3\}_2]\text{Cl}_2$ :  
 510.
- C<sup>2</sup>. A = Amin.
- a) Dihydroxylamindipyridinplato-Salze.  
 $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]^{\cdot\cdot} = \text{R}$ .  
 1.  $\text{RPtCl}_4$ : 511.  
 2.  $2\text{R}(\text{OH})_2, 3\text{RPtCl}_4, 8\text{H}_2\text{O}$ :  
 511.
- b) Dialkylamindialkylaminplato-Salze.  
 $[\text{Pt}(\text{C}_m\text{H}_{2m+1}\text{NH}_2)_2(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2)_2]\text{X}_2$ .  
 b<sup>1</sup>)  $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_2]\text{Cl}_2$ .  
 α) Trans: 512.  
 β) Cis: 512.  
 b<sup>2</sup>)  $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2)_2]\text{PtCl}_4$ .  
 α) Trans: 512.  
 β) Cis: 512.  
 b<sup>3</sup>)  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2)_2]^{\cdot\cdot} = \text{R}$ .  
 1.  $\text{RCl}_2$ , trans: 512.  
 2.  $\text{RPtCl}_4$ .  
 α) Trans: 512.  
 β) Cis: 512.
- c) Alkylendiaminalkylendiaminplato-Salze.  
 $[\text{Pt}\{\text{C}_m\text{H}_{2m}(\text{NH}_2)_2\}\{\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{NH}_2)_2\}]\text{X}_2$ .  
 c<sup>1</sup>)  $[\text{Pt}\{\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2\}\{\text{C}_3\text{H}_6(\text{NH}_2)_2\}]\text{Cl}_2$ : 513.  
 c<sup>2</sup>)  $[\text{Pt}\{\text{C}_3\text{H}_6(\text{NH}_2)_2\}\{\text{CH}_2\}_3(\text{NH}_2)_2]\text{Cl}_2$ : 513.
- d) Diäthylamindipyridinplato-Chlorid.  
 $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]\text{PtCl}_4$ .  
 α) Trans: 513.  
 β) Cis: 513.
- e) Didimethylamindipyridinplato-Salze.  
 $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{NH}\}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]^{\cdot\cdot} = \text{R}$ .  
 1.  $\text{RCl}_2$ , cis: 513.  
 2.  $\text{RPtCl}_4$ , cis: 513.
- f) Dipyridindithioharnstoffplato-Salze.  
 $[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\{\text{CS}(\text{NH}_2)_2\}_2]^{\cdot\cdot} = \text{R}$ .  
 1.  $\text{R}(\text{OH})_2$ : 513.  
 2.  $\text{RCl}_2$ : 514.
- g) Dianilin- u. Ditoluidindialkylphosphitplato-Salze.  
 g<sup>1</sup>)  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2\{\text{P}(\text{OCH}_3)_3\}_2]\text{Cl}_2$ : 514.  
 g<sup>2</sup>)  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2\{\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\}_2]\text{Cl}_2$ : 514.  
 g<sup>3</sup>)  $[\text{Pt}(\text{C}_7\text{H}_9\text{N})_2\{\text{P}(\text{OCH}_3)_3\}_2]\text{Cl}_2$ : 514.  
 g<sup>4</sup>)  $[\text{Pt}(\text{C}_7\text{H}_9\text{N})_2\{\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\}_2]\text{Cl}_2$ : 514.

Ia<sup>3</sup>. Triamminplatosalze.A. [PtA<sub>3</sub>X]X-Typus.A<sup>1</sup>. Verbindungen mit Ammoniak.

- a) Hydroxotriamminplato-Hydroxyd.  
[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(OH)]OH: 514.
- b) Nitratotriamminplato-Nitrat.  
[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)NO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O: 514.
- c) Triamminplatosulfat.  
Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>): 515.
- d) Chlorotriamminplato-Salze.  
[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl] = R.
- RCl: 515.
  - Platinchloride.
    - R<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>: 516.
    - R<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> (?): 516.
  - R{Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>}: 516.
- e) Triamminplatooxalat.  
Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), 1/2 H<sub>2</sub>O: 516.

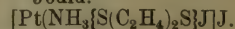
A<sup>2</sup>. Verbindungen ohne Ammoniak.

- a) Mit Kohlenoxyd.  
[Pt(CO)<sub>3</sub>Cl]Cl, PtCl<sub>2</sub> [?]: 517
- b) Mit Alkylsulfinen.  
[Pt{(C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)<sub>2</sub>S<sub>3</sub>X}]X.
- b<sup>1</sup>) Mit Methylsulfid.  
[Pt{(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S<sub>3</sub>Cl}]Cl, PtCl<sub>2</sub>: 517.
- b<sup>2</sup>) Mit Aethylsulfid.
  - [Pt{(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)NO<sub>3</sub> (?): 517.
  - Pt{(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>), 4H<sub>2</sub>O (?): 517.
  - [Pt{(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S<sub>3</sub>Cl}]Cl: 517.
- b<sup>3</sup>) Mit Iso-Butylsulfid.  
Pt{(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>S<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>) (?): 517.
- c) Mit Aethylensulfid.  
[Pt<sub>2</sub>{S(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>}]Cl<sub>2</sub>: 518.
- d) Mit Aethylselenin.
  - Pt{(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>), 4H<sub>2</sub>O: 518.
  - [Pt{(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>Cl}]Cl, PtCl<sub>2</sub>: 518.

B. [PtA<sub>2</sub>BX]X-Typus.

- a) Chlorodiamminanilinplato-Salze.  
[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)Cl] = R.
- RCl: 519.
  - R<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>: 519.
- b) Chlorodiamminphosphaminplato-Chlorid.  
3NH<sub>4</sub>Cl, [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>{P(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>}Cl]Cl.
- Wasserfrei: 519.
  - Mit 7H<sub>2</sub>O: 519.
- c) Chlorodiamminkarboxoplato-Chlorid.  
[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)Cl]Cl: 520.
- d) Chlorodiamminäthylsulfidplato-Salze.  
[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>{(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S}Cl] = R.
- RCl.
    - Erstes Isomeres: 520.
    - Zweites Isomeres: 520.
  - R<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>: 520.
  - RSC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>: 520.

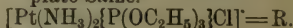
## e) Jodoamminäthylsulfidplato-Jodid.



a) Allein: 521.

β) Mit PtCl<sub>2</sub>: 521.

## f) Chlorodiamminäthylphosphitplato-Salze.



1. RCl.

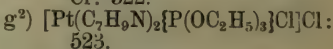
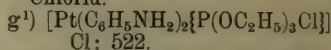
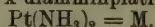
a) Allein: 522.

β) Mit [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>{P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>}Cl<sub>2</sub>]: 522.2. RPtCl<sub>5</sub>.

a) Allein: 522.

β) Mit [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>{P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>}PtCl<sub>6</sub>]: 522.

## g) Monochlorodiammin- und -ditolidinträthylphosphitplato-Chlorid.

Ia<sup>4</sup>. Diamminplatosalze.A. [PtA<sub>2</sub>X<sub>2</sub>]X-Typus.A<sup>1</sup>. Ammoniakverbindungen, Di-x-diamminplatin.

a) Allgemeines: 523.

b) Trans-Verbindungen.

1. Allgemeines: 524.

2. Oxo- u. Dihydroxo-Verb.

2<sup>a</sup>. [MO]: 524.2<sup>b</sup>. [M(OH)<sub>2</sub>].

Allgemeines: 524.

α) Wasserfrei: 524.

β) Mit 2H<sub>2</sub>O: 524.3. [M(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>].3<sup>a</sup>. Allein: 524.3<sup>b</sup>. Mit Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>: 525.4. [M(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]: 526.5. [M(SO<sub>3</sub>)].5<sup>a</sup>. Allein: 526.5<sup>b</sup>. Mit Sulfiten.a) (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, [M(SO<sub>3</sub>)]: 526.β) Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, [M(SO<sub>3</sub>)], 5 1/2 H<sub>2</sub>O: 527.γ) BaSO<sub>3</sub>, [M(SO<sub>3</sub>)], 3H<sub>2</sub>O: 527.δ) (UO<sub>2</sub>)SO<sub>3</sub>, [M(SO<sub>3</sub>)].δ<sup>1</sup>) Wasserfrei: 527.δ<sup>2</sup>) Mit 1H<sub>2</sub>O: 527.ε) MnSO<sub>3</sub>, [M(SO<sub>3</sub>)], 4H<sub>2</sub>O: 527.ζ) ZnSO<sub>3</sub>, [M(SO<sub>3</sub>)], 6H<sub>2</sub>O: 527.η) PbSO<sub>3</sub>, [M(SO<sub>3</sub>)], H<sub>2</sub>O: 528.θ) NiSO<sub>3</sub>, [M(SO<sub>3</sub>)], 7H<sub>2</sub>O: 528.ι) CoSO<sub>3</sub>, [M(SO<sub>3</sub>)], 6H<sub>2</sub>O: 528.κ) CuSO<sub>3</sub>, [M(SO<sub>3</sub>)], 5H<sub>2</sub>O: 528.

- 2)  $\text{Ag}_2\text{SO}_3, [\text{M}(\text{SO}_3)]$ ,  
 $\text{H}_2\text{O}$ : 528.
6.  $[\text{M}(\text{SO}_4)]$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ : 528.
7.  $[\text{MCl}_2]$ .
- 7<sup>a</sup>. Allein.
- α) Gelb: 528.
- β) Lederbraun: 530.
- 7<sup>b</sup>.  $2\text{NH}_4\text{Cl}, [\text{MCl}_2]$  (?): 530.
8.  $[\text{M}(\text{HSO}_3\text{Cl})]$ : 530.
9.  $[\text{M}(\text{NH}_4\text{SO}_3)\text{Cl}]$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ : 531.
10.  $[\text{MBr}_2]$ : 531.
11.  $[\text{MJ}_2]$ .
- α) Orangegelb: 531.
- β) Chokoladenbraun: 531.
12.  $[\text{M}(\text{HC}_2\text{O}_4)]$ .
- α) Wasserfrei: 531.
- β) Mit  $2\text{H}_2\text{O}$ : 531.
13.  $[\text{M}(\text{CN})_2]$ .
- 13<sup>a</sup>. Allein: 532.
- 13<sup>b</sup>.  $\text{Pt}(\text{CN})_2, [\text{M}(\text{CN})_2]$ : 532.
14. Mercapto-Verbindungen.
- 14<sup>a</sup>.  $[\text{M}(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_2]$ .
- α) Allein: 532.
- β)  $[\text{M}(\text{SO}_3)]$ ,  $[\text{M}(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_2]$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ : 532.
- 14<sup>b</sup>.  $[\text{M}(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})_2]$ : 532.
- 14<sup>c</sup>.  $[\text{MCl}(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})]$ : 532.
15.  $[\text{M}(\text{SCN})_2]$ .
- 15<sup>a</sup>. Allein: 533.
- 15<sup>b</sup>.  $4\text{AgSCN}, [\text{M}(\text{SCN})_2]$ :  
 533.
- c) Cis-Verbindungen.
1. Allgemeines: 534.
2.  $[\text{M}(\text{OH})_2]$ : 534.
3.  $[\text{M}(\text{NO}_2)_2]$ : 534.
4.  $[\text{M}(\text{NO}_3)_2]$ : 535.
5.  $[\text{M}(\text{SO}_3)]$ -Verbb.
- α)  $2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3, [\text{M}(\text{SO}_3)]$ : 535.
- β)  $\text{Na}_2\text{SO}_3, [\text{M}(\text{SO}_3)]$ ,  $4\text{H}_2\text{O}$ :  
 535.
- γ)  $2\text{BaSO}_3, [\text{M}(\text{SO}_3)]$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ :  
 536.
- δ)  $2\text{Ag}_2\text{SO}_3, [\text{M}(\text{SO}_3)]$ : 536.
6.  $[\text{M}(\text{SO}_4)]$ : 536.
7.  $[\text{MCl}_2]$ : 536.
8.  $[\text{M}(\text{HSO}_3\text{Cl})]$ : 539.
9.  $[\text{M}(\text{NH}_4\text{SO}_3)\text{Cl}]$ .
- 9<sup>a</sup>. Mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ : 539.
- 9<sup>b</sup>. Mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  und  
 $[\text{M}(\text{SO}_3)]$ : 539.
10.  $[\text{MBr}_2]$ : 539.
11.  $[\text{MJ}_2]$ : 540.
12.  $[\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)]$ .
- α) Wasserfrei: 540.
- β) Mit  $2\text{H}_2\text{O}$ : 540.
13.  $2[\text{MCl}_2], [(\text{MCl})_2(\text{CO}_3)]$  [?]:  
 540.
14.  $[\text{M}(\text{CN})_2]$ .
- 14<sup>a</sup>. Allein: 540.
- 14<sup>b</sup>. Mit  $\text{Pt}(\text{CN})_2$ : 541.
15.  $[\text{M}(\text{SCN})_2]$ : 541.
16. Halogenäthylmercaptido-  
 Verbb.
- 16<sup>a</sup>.  $[\text{MCl}(\text{SC}_2\text{H}_5)]$ .
- α) Allein: 541.
- β) Mit  $\text{PtCl}_2$ : 541.

- 16<sup>b</sup>.  $[\text{MJ}(\text{SC}_2\text{H}_5)]$ : 541.
- d) Verbindungen unbekannter  
 Konfiguration.
1.  $[\text{MCl}_2]$ : 542.
2.  $[\text{M}(\text{OH})\text{Cl}]$ : 542.
3.  $[\text{M}(\text{CS}_3)]$ .
- 3<sup>a</sup>.  $[\text{M}(\text{CS}_3)]$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ : 542.
- 3<sup>b</sup>.  $[\text{MCl}_2], [\text{M}(\text{CS}_3)]$ : 543.
4.  $[\text{M}(\text{S.C.S.OC}_2\text{H}_5)_2]$ : 543.
5.  $[\text{M}(\text{CO}_2.\text{CH}_2.\text{S.C}_2\text{H}_5)_2]$ .
- 5<sup>a</sup>. Allein: 543.
- 5<sup>b</sup>. Mit  $[\text{MCl}_2]$  u.  $\text{H.CO}_2\text{-}$   
 $\text{CH}_2.\text{S.C}_2\text{H}_5$  (?): 544.
6.  $[\text{M}(\text{NO}_3)(\text{CO}_2.\text{S.CH}_2.\text{C}_2\text{H}_5)]$ :  
 544.
- A<sup>2</sup>. Aminverbindungen.
- a) Di-x-dihydroxylaminplatin.  
 $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_2\text{X}_2]$ .  
 $\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_2 = \text{M}$ .
1.  $[\text{MO}]$ .
- α) Allein (?): 545.
- β)  $2[\text{MO}], [\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})(\text{C}_2\text{-}$   
 $\text{H}_5\text{NH}_2\text{O})]$  (?): 545.
2.  $[\text{M}(\text{OH})_2]$ .
- α) Trans- (?): 545.
- β) Cis- (?): 545.
3.  $[\text{MCl}_2]$ .
- α) Trans-: 546.
- β) Cis- (?): 546.
- b) Di-x-dimonoalkylaminplatin.  
 $[\text{Pt}(\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{NH}_2)_2\text{X}_2]$ .
- b<sup>1</sup>) Di-x-dimethylaminplatin.  
 $\text{Pt}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2 = \text{M}$ .
1.  $[\text{MCl}_2]$ : 547.
2.  $[\text{MBr}_2]$ : 547.
- b<sup>2</sup>) Di-x-diäthylaminplatin.  
 $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_2 = \text{M}$ .
1.  $[\text{MCl}_2]$ .
- α) Trans-: 547.
- β) Cis-: 547.
2.  $[\text{MBr}_2]$ .
- α) Trans-: 548.
- β) Cis-: 548.
- b<sup>3</sup>) Di-x-dipropylaminplatin.  
 $\text{Pt}(\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2)_2 = \text{M}$ .
1.  $[\text{MCl}_2]$ : 548.
2.  $[\text{MJ}_2]$ : 549.
- c) Di-x-didimethylaminplatin.  
 $\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{NH}\}_2 = \text{M}$ .
1.  $[\text{M}(\text{NO}_2)_2]$ : 549.
2.  $[\text{MCl}_2]$ : 549.
3.  $[\text{MBr}_2]$ : 550.
- d) Di-x-dianilinplatin u. Homo-  
 loge.
- d<sup>1</sup>) Di-x-dianilinplatin.  
 $\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2 = \text{M}$ .
1.  $[\text{M}(\text{HSO}_3)_2]$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$ : 550.
2.  $[\text{M}(\text{SO}_3)]$  mit Sulfiten.
- α) Mit Baryumsulfit.
- α<sup>1</sup>)  $\text{BaSO}_3, [\text{M}(\text{SO}_3)]$ :  
 550.
- α<sup>2</sup>)  $\text{BaO}, \text{BaSO}_3$ ,  
 $[\text{M}(\text{SO}_3)]$ : 550.
- β)  $\text{Ag}_2\text{SO}_3, [\text{M}(\text{SO}_3)]$ :  
 550.
3.  $[\text{MCl}_2]$ : 550.

- d<sup>2</sup>) [Pt(C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]: 550.  
 d<sup>3</sup>) [Pt(C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>N)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]: 550.
- e) Dichloroalkylendiaminplatin.  
 [Pt{C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}Cl<sub>2</sub>].
- e<sup>1</sup>) C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub> = C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>.  
 α) Trans- (?): 551.  
 β) Cis-: 551.
- e<sup>2</sup>) C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub> = C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>: 551.
- f) Dichlorotolylendiaminplatin  
 [Pt{C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.CH<sub>3</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}Cl<sub>2</sub>],  
 cis: 552.
- g) Di-x-dipyridinplatin.  
 Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub> = M.
- g<sup>1</sup>) Trans-Verbindungen.
- [M(OH)<sub>2</sub>], xH<sub>2</sub>O.  
 α) x = 2: 552.  
 β) x = 10: 552.
  - [M(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]: 552.
  - [M(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]: 553.
  - [M(SO<sub>3</sub>)].  
 α) Allein (?): 553.  
 β) [M(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>4</sub>]SO<sub>3</sub>, 8H<sub>2</sub>O: 553.
  - [M(HSO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O: 553.
  - [M(SO<sub>4</sub>)], 2H<sub>2</sub>O: 553.
  - [M(OH)(SO<sub>4</sub>)(OH)M], xH<sub>2</sub>O (?): 553.
  - [MFl<sub>2</sub>](?): 553.
  - [MCl<sub>2</sub>]: 553.
  - [MBr<sub>2</sub>]: 554.
  - [MJ<sub>2</sub>]: 554.
  - [M(SCN)<sub>2</sub>]: 554.
  - [M(SC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]: 555.
- g<sup>2</sup>) Cis-Verbindungen.
- [M(OH)<sub>2</sub>]: 555.
  - [M(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]: 555.
  - [M(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]: 555.
  - [M(SO<sub>4</sub>)]: 555.
  - [MCl<sub>2</sub>]: 555.
  - [MBr<sub>2</sub>]: 556.
  - [MJ<sub>2</sub>]: 556.
  - [M(CO<sub>3</sub>)](?): 557.
  - [M(SCN)<sub>2</sub>]: 557.
- h) Dichlorodipiperidinplatin.  
 [Pt(C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>N)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]: 557.
- i) Dichlorodichinolinplatin,  
 [Pt(C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]: 557.
- k) Di-x-dialkylcyanid- und carbylaminplatin.
- k<sup>1</sup>) Methylverbindungen.
- k<sup>1,a</sup>) Dichlorodiacetonitrilplatin.  
 [Pt(CH<sub>3</sub>.CN)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]: 557.
- k<sup>1,b</sup>) Di-x-dimethylcarbylaminplatin.  
 Pt(CH<sub>3</sub>.NC)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = M.
- [MCl<sub>2</sub>]: 557.
  - [M(CN)<sub>2</sub>]: 557.
- k<sup>2</sup>) Aethylverbindungen.
- k<sup>2,a</sup>) Dicyanodipropionitrilplatin.  
 [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.CN)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. 2H<sub>2</sub>O: 558.
- k<sup>2,b</sup>) Dicyanodiäthylcarbylaminplatin.  
 [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.NC)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]: 559.
- k<sup>3</sup>) Di-x-di-tertiärbutylcarbylaminplatin.  
 Pt(C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>.NC)<sub>2</sub> = M.
- [MCl<sub>2</sub>](?): 559.
  - [M(CN)<sub>2</sub>]: 559.
- l) Di-x-diphenylcyanid- und carbylaminplatin.
- l<sup>1</sup>) Di-x-dibenzonitrilplatin.  
 Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CN)<sub>2</sub> = M.
- [MCl<sub>2</sub>].  
 α) Allein: 559.  
 β) Mit 2CHCl<sub>3</sub>: 560.  
 γ) Mit 2C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>: 560.
  - [MBr<sub>2</sub>].  
 α) Allein: 560.  
 β) Mit 2CHCl<sub>3</sub>: 560.
  - [MJ<sub>2</sub>](?): 560.
- l<sup>2</sup>) Di-x-diphenylcarbylaminplatin.  
 Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NC)<sub>2</sub> = M.
- [M(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]: 560.
  - [MCl<sub>2</sub>].  
 α) Farblos: 561.  
 β) Violett (?): 561.
  - [MBr<sub>2</sub>].  
 α) Farblos: 561.  
 β) Braunviolett (?): 562.
  - [MJ<sub>2</sub>]: 562.
  - [M(J<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](?): 562.
- m) Di-x-diamidoessigsäure- und alkylesterplatin.
- m<sup>1</sup>) Di-x-diamidoessigsäureplatin.  
 Pt(NH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.COOH)<sub>2</sub> = M.  
 Allgemeines: 562.
- [MCl<sub>2</sub>].  
 α) Wasserfrei: 562.  
 β) Mit 2H<sub>2</sub>O: 562.
  - [MBr<sub>2</sub>], 2H<sub>2</sub>O: 563.
  - [MJ<sub>2</sub>], 2H<sub>2</sub>O: 563.
- m<sup>2</sup>) Dichlorodiamidoessigsäuremethylesterplatin: 563.  
 [Pt(NH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.COOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]: 563.
- m<sup>3</sup>) Di-x-diamidoessigsäureäthylesterplatin.  
 Pt(NH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> = M.
- [MCl<sub>2</sub>]: 563.
  - [MBr<sub>2</sub>]: 563.

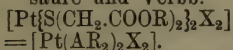
- m<sup>4</sup>) Dichlorodiaminoacetatplatin.  
 $[\text{Pt}\{\text{NH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\}_2\text{Cl}_2]$ : 563.
- n) Dichlorodithiacetamidplatin.  
 $[\text{Pt}(\text{CH}_3\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2]$ : 563.
- o) Dichlorodithioharnstoffplatin u. Derivate.  
 o<sup>1</sup>)  $[\text{Pt}\{\text{CS}(\text{NH}_2)_2\}_2\text{Cl}_2]$ : 563.  
 o<sup>2</sup>)  $[\text{Pt}\{\text{CS}\cdot\text{N}_2\text{H}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\}_2\text{Cl}_2]$ : 564.
- A<sup>3</sup>. Carbonylverbindungen.  
 a)  $[\text{Pt}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ : 564.  
 b)  $[\text{Pt}(\text{COCl})_2\text{Cl}_2]$  [?]: 565.
- A<sup>4</sup>. Schwefelverbindungen.  
 a) Di-x-Dialkylsulfplatin.  
 $[\text{Pt}\{(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2\text{S}\}_2\text{X}_2]$ .  
 a<sup>1</sup>) CH<sub>3</sub>-Verb.  $\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{S}\}_2 = \text{M}$ .  
 1.  $[\text{M}(\text{OH})_2]$ : 565.  
 2.  $[\text{M}(\text{NO}_2)_2]$ : 565.  
 3.  $[\text{M}(\text{NO}_3)_2]$ : 566.  
 4.  $[\text{M}(\text{SO}_4)]_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : 566.  
 5.  $[\text{MCl}_2]$ .  
 α) Darstellung u. Allgemeines: 566.  
 β) Trans-[?].  
     β<sup>1</sup>) Allein: 566.  
     β<sup>2</sup>) Mit  $\text{CHCl}_3$ : 566.  
 γ) Cis-[?]: 567.  
 δ) „γ“-Chlorid: 567.  
 ε)  $[\text{MCl}_2]$ ,  $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{S}\}_2\text{Cl}_2]$ : 567.  
 6.  $[\text{MBr}_2]$ : 567.  
 7.  $[\text{MJ}_2]$ : 567.  
 8. Phosphato-Verb.(?): 567.  
 9. Borato-Verb.(?): 567.  
 10. Carbonato-Verb.: 568.  
 11. Cyano-Verb.(?): 568.  
 12. Rhodano-Verb.(?): 568.  
 13.  $[\text{M}(\text{CrO}_4)]$ : 568.  
 14.  $[\text{M}\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]$ : 568.
- a<sup>2</sup>) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Verb.  $\text{Pt}\{(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}\}_2 = \text{M}$ .  
 1.  $[\text{M}(\text{OH})_2]$ : 568.  
 2.  $[\text{M}(\text{NO}_2)_2]$ : 568.  
 3.  $[\text{M}(\text{NO}_3)_2]$ .  
 α) Trans-: 568.  
 β) Cis-: 569.  
 4.  $[\text{M}(\text{SO}_4)]_2\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ : 569.  
 5.  $[\text{MCl}_2]$ .  
 α) Allein.  
     α<sup>1</sup>) Allgemeines: 569.  
     α<sup>2</sup>) Trans-: 569.  
     α<sup>3</sup>) Cis-: 570.  
 β)  $\text{PtCl}_2$ ,  $[\text{MCl}_2]$ : 570.  
 6.  $[\text{MBr}_2]$ : 570.  
 7.  $[\text{MJ}_2]$ : 571.  
 8. Mischkristalle der Halogeno-Verb.: 571.  
 9.  $[\text{M}_3(\text{PO}_4)_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ : 572.  
 10.  $[\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)]$ : 572.

11.  $[\text{M}(\text{CrO}_4)]$ : 572.  
 a<sup>3</sup>)  $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{S}\}_2\text{J}_2]$ : 572.  
 a<sup>4</sup>) Propyl-Verb.  $\text{Pt}\{(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{S}\}_2 = \text{M}$ .  
 a<sup>4</sup>, a) Normal-Propyl-Verb.  
 1.  $[\text{M}(\text{OH})_2]$ : 572.  
 2.  $[\text{M}(\text{NO}_2)_2]$ .  
     α) Trans-: 572.  
     β) Cis-: 572.  
 3. Nitrat-Verb. 3<sup>a</sup>.  $[\text{M}(\text{NO}_3)_2]$ .  
     α) Trans-: 573.  
     β) Cis-: 573.  
 3<sup>b</sup>.  $[\text{M}(\text{OH})(\text{NO}_3)]$ : 573.  
 4. Thiosulfato-Verb.: 573.  
 5.  $[\text{M}(\text{SO}_4)]$ : 573.  
 6. Chloro-Verb. 6<sup>a</sup>.  $[\text{MCl}_2]$ .  
     α) Allein.  
         α<sup>1</sup>) Allgemeines: 573.  
         α<sup>2</sup>) Trans-: 573.  
         α<sup>3</sup>) Cis-: 574.  
         α<sup>4</sup>) „γ“-Chlorid: 574.  
     β) Mit Metallchloriden.  
         β<sup>1</sup>)  $\text{SnCl}_2$ ,  $[\text{MCl}_2]$ : 574.  
         β<sup>2</sup>)  $\text{HgCl}_2$ ,  $[\text{MCl}_2]$ : 574.  
         β<sup>3</sup>)  $\text{PtCl}_2$ ,  $[\text{MCl}_2]$ : 574.  
 6<sup>b</sup>.  $[\text{M}(\text{OH})\text{Cl}]$ : 574.  
 7.  $[\text{MBr}_2]$ : 575.  
 8.  $[\text{MJ}_2]$ , auch mit  $\text{PtJ}_2$ : 575.  
 9.  $[\text{MClJ}]$ : 575.  
 10. Mischkristalle der Halogeno-Verb.: 575.  
 11.  $[\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)]$ : 575.  
 12.  $[\text{M}(\text{CN})_2]$ : 575.  
 13.  $[\text{M}(\text{SCN})_2]$ : 576.  
 14.  $[\text{M}(\text{CrO}_4)]$ : 576.
- a<sup>4</sup>, b) Iso-Propyl-Verb.  
 1. Allgemeines: 576.  
 2.  $[\text{M}(\text{NO}_2)_2]$ : 576.  
 3.  $[\text{M}(\text{NO}_3)_2]$  (?): 576.  
 4.  $[\text{M}(\text{SO}_4)]$  (?): 576.  
 5.  $[\text{MCl}_2]$ : 576.  
 6.  $[\text{MBr}_2]$ : 577.  
 7.  $[\text{MJ}_2]$ : 577.  
 8. Mischkristalle der Dihalogeno-Verb.: 577.  
 9.  $[\text{M}(\text{SCN})_2]$ : 577.
- a<sup>5</sup>) Butyl-Verb.  $\text{Pt}\{(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{S}\}_2 = \text{M}$ .

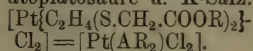
- a<sup>5.a</sup>) Normal-Butyl-  
Verb.
1. [M(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]: 577.
  2. [M(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]: 578.
  3. [MCl<sub>2</sub>].  
α) Trans-: 578.  
β) Cis-: 578.  
γ) „γ“-Chlorid: 578.
  4. [MBr<sub>2</sub>]: 578.
  5. [MJ<sub>2</sub>]: 578.
- a<sup>5.b</sup>) Iso-Butyl-Verbb.
1. [M(OH)<sub>2</sub>]: 579.
  2. [M(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>].  
α) Trans-: 579.  
β) Cis-: 579.
  3. [M(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].  
α) Trans-: 579.  
β) Cis-: 579.
  4. [MS](?): 579.
  5. [M(SO<sub>4</sub>)]<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O: 580.
  6. [MCl<sub>2</sub>].  
α) Trans-:  
α<sup>1</sup>) Allein: 580.  
α<sup>2</sup>) [MCl<sub>2</sub>]  
J<sub>2</sub>(?): 580.  
α<sup>3</sup>) [MCl<sub>2</sub>]  
CS<sub>2</sub>: 580.  
α<sup>4</sup>) [MCl<sub>2</sub>]  
xCHCl<sub>3</sub>.  
α<sup>4,a</sup>) x = 1: 580.  
α<sup>4,b</sup>) x = 2: 580.  
β) Cis-: 580.  
γ) „α“-Chlorid: 581.
  7. [M(NO<sub>2</sub>)Cl]: 581.
  8. [MBr<sub>2</sub>]: 581.
  9. [MJ<sub>2</sub>]: 581.
  10. [M(CrO<sub>4</sub>)]<sub>2</sub>: 581.
- a<sup>5.c</sup>) Sekundär-Butyl-  
Verbb.
1. [MCl<sub>2</sub>]: 581.
  2. [MBr<sub>2</sub>]: 581.
  3. [MJ<sub>2</sub>]: 581.
- a<sup>6</sup>) Isoamyl-Verbb.
- Pt{(C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>S}<sub>2</sub> = M.
1. [MCl<sub>2</sub>]: 581.
  2. [MJ<sub>2</sub>]: 582.
- b) Di-x-dibenzylsulfonplatin.
- Pt{(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S}<sub>2</sub> = M.
1. [M(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>].  
α) Allein: 582.  
β) Mit 2 CHCl<sub>3</sub>: 582.
  2. [M(OH)(NO<sub>3</sub>)]<sub>2</sub>: 582.
  3. [M(SO<sub>4</sub>)](?): 582.
  4. [MCl<sub>2</sub>].  
α) Allein: 582.  
β) Mit 1 CHCl<sub>3</sub>: 582.
  5. [MBr<sub>2</sub>].  
α) Allein: 582.  
β) Mit 1 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH: 582.  
γ) Mit 1 CHCl<sub>3</sub>: 583.
  6. [MJ<sub>2</sub>]: 583.
- c) Di-x-äthylensulfonplatin.
- Pt{(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S} = M.
1. Allgemeines: 583.
  2. [M(OH)<sub>2</sub>]: 583.
  3. [M(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]: 583.
  4. [M(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]: 583.
  5. x[M(HSO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] u. y[M(SO<sub>4</sub>)]: 583.
  6. [MCl<sub>2</sub>]: 583.
  7. [MBr<sub>2</sub>]: 584.
  8. [MJ<sub>2</sub>]: 584.
  9. M(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>): 584.
  10. [M(CN)<sub>2</sub>]: 584.
  11. [M(SCN)<sub>2</sub>]: 584.
  12. [M(CrO<sub>4</sub>)]<sub>2</sub>: 584.
  13. [M(MnO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]: 584.
- d) Di-x-dialkyldithioalkylen-  
glykolätherplatin.
- [Pt(C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>.S.C<sub>m</sub>H<sub>2m</sub>.S.  
C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)X<sub>2</sub>].
- d<sup>1</sup>) Allgemeines: 584.
- d<sup>2</sup>) [Pt(CH<sub>3</sub>.S.C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.S.CH<sub>3</sub>)X<sub>2</sub>]  
= [MX<sub>2</sub>].
1. [M(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]: 584.
  2. [MCl<sub>2</sub>]: 584.
- d<sup>3</sup>) [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.S.C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.S.  
C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)X<sub>2</sub>] = [MX<sub>2</sub>].
1. [M(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]: 585.
  2. [MCl<sub>2</sub>]: 585.
  3. [MBr<sub>2</sub>]: 586.
  4. [M{Fe(CN)<sub>6</sub>NO}]<sub>2</sub>: 586.
- d<sup>4</sup>) [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>.S.C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.S.  
C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)X<sub>2</sub>] = [MX<sub>2</sub>].
1. [M(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]: 586.
  2. [MCl<sub>2</sub>]: 586.
- d<sup>5</sup>) [Pt(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>.S.C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.S.  
C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)X<sub>2</sub>] = [MX<sub>2</sub>].
1. [M(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]: 586.
  2. [MCl<sub>2</sub>]: 586.
- d<sup>6</sup>) [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.S.C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>.S.  
C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)X<sub>2</sub>] = [MX<sub>2</sub>].
1. [M(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]: 586.
  2. [MCl<sub>2</sub>]: 587.
- d<sup>7</sup>) [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.S.C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>.S.  
C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)Cl<sub>2</sub>]: 587.
- e) Andere Verbindungen mit  
Dithioglykoläthern.
- e<sup>1</sup>) [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.S.CH<sub>2</sub>.CH(OH).  
CH<sub>2</sub>.S.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)X<sub>2</sub>]  
= [MX<sub>2</sub>].
1. [M(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]: 587.
  2. [MCl<sub>2</sub>]: 587.
- e<sup>2</sup>) Weitere Verbindungen:  
587.
- f) Thioglykolato-Verbindungen.
- f<sup>1</sup>) Di-x-diäthylthioglykolato-  
platosäure und Verb.
- [Pt(RCO<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.S.  
C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>X<sub>2</sub>]  
= [Pt(AR)<sub>2</sub>X<sub>2</sub>].
- f<sup>1,a</sup>) Säure. Dichloro-Verb.  
[Pt(AH)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>].
- α) Allgemeines: 587.
  - β) Trans-, mit 2H<sub>2</sub>O: 588.
  - γ) Cis-: 588.

f<sup>1</sup>, b) Methylester.

1.  $[\text{Pt}(\text{A}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2)]$ .  
  - a) Trans-: 589.
  - β) Cis-: 589.
2.  $[\text{Pt}(\text{A}(\text{CH}_2)(\text{C}_2\text{O}_4)]$ :  
590.

f<sup>2</sup>) Di-x-dithioglykolatoplatosäure und Verb. b.

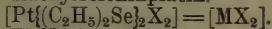
1. Allgemeines: 590.
2. Dinitrito-Verb. b.  
  - a)  $[\text{Pt}(\text{AH}_2)_2(\text{NO}_2)_2](?)$ :  
590.
  - β)  $[\text{Pt}(\text{ANa}_2)_2(\text{NO}_2)_2]$ ,  
6H<sub>2</sub>O: 590.
3. Dichloro-Verb. b.  
  - a)  $[\text{Pt}(\text{AH}_2)_2\text{Cl}_2]$ : 590.
  - β)  $[\text{Pt}\{\text{A}(\text{CH}_3)_2\}_2\text{Cl}_2]$ :  
591.
  - γ)  $[\text{Pt}\{\text{A}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2\text{Cl}_2](?)$ :  
591.
  - δ)  $[\text{Pt}(\text{AK}_2)_2\text{Cl}_2](?)$ :  
591.
  - ε)  $[\text{Pt}(\text{ABa}_2)_2\text{Cl}_2]$ : 591.
4. Dibromo-Verb. b.  
  - a)  $[\text{Pt}(\text{AH}_2)_2\text{Br}_2]$ : 591.
  - β)  $[\text{Pt}(\text{AK}_2)_2\text{Br}_2](?)$ :  
591.
5. Dijodo-Verb. b.  
  - a)  $[\text{Pt}(\text{AH}_2)_2\text{J}_2]$ : 591.
  - β)  $[\text{Pt}(\text{AH}_2)(\text{AK}_2)\text{J}_2]$ :  
592.
6. Dicyano-Verb. b. (?) : 592.
7. Dirhodano-Verb. b. (?) :  
592.

f<sup>3</sup>) Dichloroäthylenthioglykolatoplatosäure u. K-Salz.

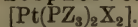
1. Allgemeines: 592.
2.  $[\text{Pt}(\text{AH}_2)_2\text{Cl}_2]$ : 592.
3.  $[\text{Pt}(\text{AK}_2)_2\text{Cl}_2]$ , H<sub>2</sub>O: 592.

A<sup>5</sup>. Selenverbindungen.

## Di-x-diäthylseleninplatin.



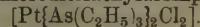
1.  $[\text{M}(\text{NO}_2)_2]$ : 593.
2.  $[\text{M}(\text{NO}_3)_2]$ : 593.
3.  $[\text{M}(\text{SO}_4)]$ : 593.
4.  $[\text{MCl}_2]$ .  
  - α) Allein.  
    - α<sup>1</sup>) Trans-: 593.
    - α<sup>2</sup>) Cis-: 594.
  - β) HgCl<sub>2</sub>, [MCl<sub>2</sub>]: 594.
  - γ) PtCl<sub>2</sub>, [MCl<sub>2</sub>]: 594.
5.  $[\text{M}(\text{NO}_3)\text{Cl}]$ : 595.
6.  $[\text{MBr}_2]$ .  
  - α) Allein: 595.
  - β) PtBr<sub>2</sub>, [MBr<sub>2</sub>]: 595.
7.  $[\text{MClBr}]$ : 596.
8.  $[\text{MJ}_2]$ : 596.
9.  $[\text{MClJ}]$ : 596.
10.  $[\text{MBrJ}]$ : 597.
11.  $[\text{M}(\text{SCN})_2]$ : 597.
12.  $[\text{M}(\text{CrO}_4)]$ : 597.

A<sup>6</sup>. Phosphorverbindungen.

- a) Dichlorodiphosphor-trihydroxyplatin.  
 $[\text{Pt}\{\text{P}(\text{OH})_3\}_2\text{Cl}_2]$ : 597.
- b) Di-x-diphosphortrihalogenid-platin.  
 $[\text{Pt}(\text{PX}_3)_2\text{X}_2]$ .  
  - b<sup>1</sup>)  $[\text{Pt}(\text{PCl}_3)_2\text{Cl}_2]$ : 597.
  - b<sup>2</sup>)  $[\text{Pt}(\text{PBr}_3)_2\text{Br}_2]$ : 598.
- c) Dichloroditrialkylphosphinplatin.  
 $[\text{Pt}\{\text{P}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_3\}_2\text{X}_2]$ .  
  - c<sup>1</sup>)  $[\text{Pt}\{\text{P}(\text{CH}_3)_3\}_2\text{Cl}_2]$ .  
    - a) Trans-: 598.
    - β) Cis-: 598.
  - c<sup>2</sup>)  $[\text{Pt}\{\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\}_2\text{X}_2]$ .  
    1.  $[\text{Pt}\{\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\}_2\text{Cl}_2]$ .  
      - α) Trans-: 599.
      - β) Cis-: 599.
    2.  $[\text{Pt}\{\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\}_2(\text{SC}_6\text{H}_5)_2]$ :  
600.
  - d) Di-x-Ditrialkylphosphitplatin.  
    - d<sup>1</sup>)  $[\text{Pt}\{\text{P}(\text{OCH}_3)_3\}_2\text{X}_2]$ .  
      1. X = Cl: 600.
      2. X = Br: 600.
    - d<sup>2</sup>)  $[\text{Pt}\{\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\}_2\text{Cl}_2]$ : 601.
  - e) Dichloroditriphenylphosphitplatin.  
 $[\text{Pt}\{\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3\}_2\text{Cl}_2]$ : 601.
  - f) Dichloroditrisilberphosphitplatin.  
 $[\text{Pt}\{\text{P}(\text{OAg})_3\}_2\text{Cl}_2]$ : 602.

A<sup>7</sup>. Arsenverbindung.

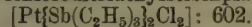
## Dichloroditriäthylarsinplatin.



- α) Trans-: 602.
- β) Cis-: 602.

A<sup>8</sup>. Antimonverbindung.

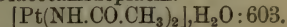
## Dichloroditriäthylstibinplatin.



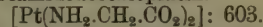
- α) Trans-: 602.

A<sup>9</sup> Innere Komplexverbindungen.

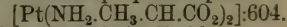
## a) Diacetamidoplatin.



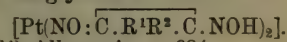
## b) Diamidoacetatoplatin.



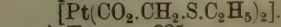
## c) Di-α-amidopropionatoplatin.



## d) Platoglyoximin-Verb. b.

d<sup>1</sup>) Allgemeines: 604.d<sup>2</sup>) Methyläthyl-Verb.: 604.d<sup>3</sup>) Methylpropyl-Verb.: 604.d<sup>4</sup>) Methylisobutyl-Verb.: 605.d<sup>5</sup>) Diphenyl-Verb.: 605.

## e) Thioglykolato-Verbindungen.

e<sup>1</sup>) Diäthylthioglykolatoplatin.

## α) Trans-: 605.

## β) Cis-.

## Allgemeines: 606.

β<sup>1</sup>) Wasserfrei: 606.β<sup>3</sup>) Mit 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub> H<sub>2</sub>O: 606.

- e<sup>2</sup>) Monochlordiäthylthioglykolatoplatosäure.  
 $[\text{Pt}\{\text{HCO}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_5\}(\text{CO}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}]$ : 607.
- e<sup>3</sup>) Nitratöthylthioglykolatoamminplatin.  
 $[\text{Pt}\{\text{NH}_3\}(\text{CO}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)(\text{NO}_3)]$ : 608.
- e<sup>4</sup>) Diphenylthioglykolatoplatin.  
 $[\text{Pt}(\text{CO}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ : 608.
- e<sup>5</sup>) Aethylthioglykolatoplatin.  
 $[\text{Pt}\{\text{C}_2\text{H}_4(\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2)_2\}]$ : 609.
- e<sup>6</sup>) Diäthylthioglykolatoplatosäure und Verbb.  
 $[\text{Pt}\{\text{C}_2\text{H}_4(\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2)_2\}_2\text{R}_2]$ .  
 α) Allgemeines: 609.  
 β) Säure: 609.  
 γ) Na-Salz: 609.
- f) Dithiodiglykolato-Verbb.  
 f<sup>1</sup>) Dithiodiglykolatoplatosäure und Verbb.  
 $[\text{Pt}\{\text{S}(\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{R}_2)_2\}] = [\text{Pt}(\text{A}_2\text{R}_2)]$ .  
 α)  $[\text{Pt}(\text{A}_2\text{H}_2)]$ : 610.  
 β)  $[\text{Pt}\{\text{A}_2(\text{CH}_3)_2\}]$ : 610.  
 γ) Kaliumsalze.  
 γ<sup>1</sup>)  $[\text{Pt}(\text{A}_2\text{K}_2)]$ , 4H<sub>2</sub>O: 611.  
 γ<sup>2</sup>)  $[\text{Pt}(\text{A}_2\text{HK})]$ : 611.  
 δ) Natriumsalze.  
 δ<sup>1</sup>)  $[\text{Pt}(\text{A}_2\text{Na}_2)]$ , 5H<sub>2</sub>O: 611.  
 δ<sup>2</sup>)  $[\text{Pt}(\text{A}_2\text{HNa})]$  (?): 612.  
 ε) Baryumsalze.  
 ε<sup>1</sup>)  $[\text{Pt}(\text{A}_2\text{Ba})]$ : 612.  
 ε<sup>2</sup>)  $[\text{Pt}_2(\text{A}_4\text{H}_2\text{Ba})]$ , 5H<sub>2</sub>O: 612.  
 ζ) Calciumsalze.  
 ζ<sup>1</sup>)  $[\text{Pt}(\text{A}_2\text{Ca})]$ , 4H<sub>2</sub>O: 612.  
 ζ<sup>2</sup>)  $[\text{Pt}_2(\text{A}_4\text{H}_2\text{Ca})]$ , 3H<sub>2</sub>O: 612.  
 η)  $[\text{Pt}(\text{A}_2\text{Ag}_2)]$ : 612.
- f<sup>2</sup>) Mono-x-dithiodiglykolatoplatosäure.  
 $[\text{Pt}\{\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{R}_2\}\text{ROCO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{X}] = [\text{Pt}(\text{AR}_2)(\text{ARX})]$ .  
 Allgemeines: 613.
1. Nitritverbindungen.  
 α)  $[\text{Pt}(\text{AH}_2)(\text{AH})(\text{NO}_2)]$  (?): 613.  
 β)  $[\text{Pt}(\text{ANa}_2)(\text{ANa})(\text{NO}_2)]$ , 6H<sub>2</sub>O: 613.
2. Sulfitverbindungen.  
 α)  $[\text{Pt}(\text{AH}_2)(\text{AH})_2(\text{SO}_3)]$  (?): 613.  
 β) Kaliumsalz (?): 613.  
 γ)  $[\text{Pt}(\text{ANa}_2)(\text{ANa})_2(\text{SO}_3)]$ , 10H<sub>2</sub>O: 613.
3. Chlorverbindungen.  
 α)  $[\text{Pt}(\text{AH}_2)(\text{AH})\text{Cl}]$ , H<sub>2</sub>O: 614.  
 β)  $[\text{Pt}(\text{AH}_2)(\text{AK})\text{Cl}]$ : 614.
4. Bromverbindungen.  
 α)  $[\text{Pt}(\text{AH}_2)(\text{AH})\text{Br}]$ , H<sub>2</sub>O: 614.  
 β)  $[\text{Pt}(\text{AH}_2)(\text{AK})\text{Br}]$ : 614.  
 γ) Baryumsalz (?): 614.
5. Jodverbindungen.  
 α) Säure (?): 615.  
 β) Kaliumsalze.  
 β<sup>1</sup>)  $[\text{Pt}(\text{AK}_2)(\text{AK})\text{J}]$ : 615.  
 β<sup>2</sup>)  $[\text{Pt}(\text{AH}_2)(\text{AK})\text{J}]$ : 615.
6. Cyanverbindungen.  
 α) Säure (?): 615.  
 β) Kaliumsalz (?): 615.
7. Rhodanoverbindung.  
 Säure (?): 615.
- g) Dixanthogenatoplatin.  
 $[\text{Pt}(\text{S}\cdot\text{CS}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ : 615.
- B.  $[\text{PtABX}_2]$ -Typus.**
- B<sup>1</sup>. Verbb. mit Ammoniak.
- a) Dichloroamminhydroxylaminplatin.  
 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{NH}_2\text{OH})\text{Cl}_2]$ : 616.
- b) Di-x-amminäthylaminplatin.  
 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_2\text{X}_2] = [\text{MX}_2]\cdot(\text{Trans}\cdot)$ .  
 1.  $[\text{MCl}_2]$ : 617.  
 2.  $[\text{MBr}_2]$ : 617.  
 3.  $[\text{MJ}_2]$ : 617.
- c) Dibromoammindimethylaminplatin.  
 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\{(\text{CH}_3)_2\text{NH}\}\text{Br}_2]$ : 617.
- d) Dijodoamminanilinplatin.  
 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)\text{J}_2]$ : 617.
- e) Di-x-amminpyridinplatin.  
 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{X}_2] = \text{MX}_2$ .  
 1.  $[\text{MCl}_2]$ .  
 α) Trans-: 618.  
 β) Cis- (?).  
 β<sup>1</sup>) Erstes Isomeres (?): 618.  
 β<sup>2</sup>) Zweites Isomeres (?): 618.
2.  $[\text{M}(\text{HSO}_3)\text{Cl}]$ : 618.
- f) Dichloroamminäthylenplatin.  
 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_2]$ : 619.
- g) Dijodoamminäthylsulfidplatin.  
 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\{(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}\}\text{J}_2]$ .  
 α) Trans-: 619.  
 β) Cis-.  
 β<sup>1</sup>) Erstes Isomeres (?): 619.  
 β<sup>2</sup>) Zweites Isomeres: 620.



B<sup>2</sup>. Verbindungen mit Aminen.

- a) Oxohydroxylaminäthylaminplatin mit Oxodihydroxylaminplatin.  
 $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)\text{O}]$  mit  $2[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_2\text{O}]$ : 620.
- b) Dichlorohydroxylaminpyridinplatin.  
 $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Cl}_2]$ : 620.
- c) Dichlorodiäthylaminäthylenplatin.  
 $[\text{Pt}\{(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}\}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_2]$ : 620.
- d) Dichloroanilinäthylenplatin.  
 $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_2]$ : 620.
- e) Di-x-anilintrialkylphosphitplatin.  
 $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)\{\text{P}(\text{OC}_n\text{H}_{2n+1})_3\}\text{X}_2]$ .
- e<sup>1</sup>)  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)\{\text{P}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Cl}_2]$ : 620.
- e<sup>2</sup>)  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)\{\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\}\text{X}_2]$ .
1. Cl<sub>2</sub>-Verb.  
 α) Trans-: 621.  
 β) Cis-: 621.
  2. Br<sub>2</sub>-Verb.  
 α) Trans-: 621.  
 β) Cis-: 621.
- f) Di-x-toluidintrialkylphosphitplatin.  
 $[\text{Pt}(\text{C}_7\text{H}_9\text{N})\{\text{P}(\text{OC}_n\text{H}_{2n+1})_3\}\text{X}_2]$ .
- f<sup>1</sup>)  $[\text{Pt}(\text{C}_7\text{H}_9\text{N})\{\text{P}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Cl}_2]$ : 621.
- f<sup>2</sup>)  $\text{Pt}(\text{C}_7\text{H}_9\text{N})\{\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\} = \text{M}$ .
1.  $[\text{M}(\text{OH})_2]$ : 622.
  2.  $[\text{MCl}_2]$ .  
 α) Trans-: 622.  
 β) Cis-: 622.
  3.  $[\text{M}(\text{OH})\text{Cl}]$ : 622.
- g) Tetrachloroäthylendiamindiäthylendiplatin.  
 $[\text{Pt}_2\{\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2\}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_4]$ : 622.
- h) Dichlorophenylhydrazincarboxylplatin.  
 $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{H}_3)(\text{CO})\text{Cl}_2]$ : 623.
- i) Dichloropyridinpiperidinplatin.  
 $[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N})\text{Cl}_2]$ : 623.
- k) Di-x-pyridincarboxylplatin.  
 $[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})(\text{CO})\text{X}_2]$ .
1. Cl<sub>2</sub>-Verb.: 623.
  2. Br<sub>2</sub>-Verb.: 623.
- l) Dichloropyridinäthylsulfidplatin.  
 $[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\{(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}\}\text{Cl}_2]$ .
- α) Trans-: 624.  
 β) Cis-:  
 β<sup>1</sup>) Erstes Isomeres: 624.  
 β<sup>2</sup>) Zweites Isomeres: 624.

## m) Di-x-pyridinäthylseleninplatin.

- $[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\{(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}\}\text{X}_2]$   
 $= [\text{MX}_2]$ .
1. Allgemeines: 625.
  2.  $[\text{M}(\text{NO}_2)_2]$ : 625.
  3.  $[\text{M}(\text{SO}_4)]$ : 625.
  4.  $[\text{MCl}_2]$ : 625.
  5.  $[\text{MBr}_2]$ : 625.
  6.  $[\text{MJ}_2]$ : 626.
- n) Dichloropyridinträthylphosphitplatin.  
 $[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\{\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\}\text{Cl}_2]$ .
- α) Trans-: 626.  
 β) Cis-: 626.
- o) Hydroxochlorophosphortrianihidphosphoroxyanilidplatin.  
 $[\text{Pt}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_3\}\{\text{PO}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})\}(\text{OH})\text{Cl}]$ : 626.
- p) Toluidid-Verb.  
 $[\text{Pt}\{\text{P}(\text{C}_7\text{H}_9\text{N})_3\}\{\text{PO}(\text{C}_7\text{H}_9\text{N})\}(\text{OH})\text{Cl}]$ : 626.

B<sup>3</sup>. Verbindungen ohne Ammoniak und ohne Amin.

- a) Dichloroäthylencarboxylplatin.  
 $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CO})\text{Cl}_2]$ : 627.
- b) Tetrachloroäthylenditriäthylphosphitdiplatin.  
 $[\text{Pt}_2(\text{C}_2\text{H}_4)\{\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\}_2\text{Cl}_4]$ : 627.
- c) Dichlorokarboxyltriäthylphosphitplatin.  
 $[\text{Pt}(\text{CO})\{\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\}\text{Cl}_2]$ : 627.
- d) Di-x-alkylsulfinalkylsulfidplatin.  
 $[\text{Pt}\{(\text{C}_m\text{H}_{2m+1})_2\text{S}\}\{(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2\text{S}\}\text{X}_2]$ .
- d<sup>1</sup>)  $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{S}\}\{(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}\}\text{Cl}_2]$ : 627.
- d<sup>2</sup>)  $[\text{Pt}\{(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}\}\{(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{S}\}\text{X}_2]$   
 $= [\text{MX}_2]$ .
- d<sup>2</sup>, a) Mit Normal-Propyl.
1.  $[\text{MCl}_2]$ : 627.
  2.  $[\text{MJ}_2]$ : 628.
- d<sup>2</sup>, b) Mit Iso-Propyl.
1.  $[\text{M}(\text{NO}_2)_2]$ : 628.
  2.  $[\text{M}(\text{SO}_4)]$ : 628.
  3.  $[\text{MBr}_2]$ : 628.
  4.  $[\text{MJ}_2]$ : 628.
- d<sup>3</sup>)  $[\text{Pt}\{(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}\}\{(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{S}\}\text{X}_2]$   
 $= [\text{MX}_2]$ .
1.  $[\text{MCl}_2]$ .  
 α) Allein: 628.  
 β) Mit 1CHCl<sub>3</sub>: 628.
2.  $[\text{MJ}_2]$ : 629.
- d<sup>4</sup>)  $[\text{Pt}\{n(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{S}\}\{i(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{S}\}\text{J}_2]$ : 629.
- e) Di-x-Aethylsulfidäthylseleninplatin.  
 $[\text{Pt}\{(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}\}\{(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}\}\text{X}_2]$   
 $= [\text{MX}_3]$ .
1.  $[\text{M}(\text{NO}_2)_2]$ : 629.
  2.  $[\text{M}(\text{NO}_3)_2]$ : 629.
  3.  $[\text{M}(\text{SO}_4)]$ : 629.

4.  $[\text{MCl}_2]$ .  
 a) Allein.  
 $\alpha^1$ ) Trans-: 629.  
 $\alpha^2$ ) Cis-: 630.  
 $\beta$ )  $[\text{MCl}_2, \text{PtCl}_2(?)]: 630$ .
5.  $[\text{M}(\text{NO}_3)\text{Cl}]$ : 630.
6.  $[\text{MBr}_2]$ : 630.
7.  $[\text{MClBr}]$ : 630.
8.  $[\text{MJ}_2]$ : 630.
9.  $[\text{MClJ}]$ : 631.
- f) Dichlorophosphortrihydroxyd-triäthylphosphitplatin.  
 $[\text{Pt}\{\text{P}(\text{OH})_3\}\{\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\}\text{Cl}_2]$ : 631.
- g) Dichlorophosphortrichlorid-triäthylphosphitplatin.  
 $[\text{Pt}\{\text{PCl}_3\}\{\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\}\text{Cl}_2]$ : 631.
- h) Dichlorotrimethylphosphittri-äthylphosphitplatin.  
 $[\text{Pt}\{\text{P}(\text{OCH}_3)_3\}\{\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\}\text{Cl}_2]$ : 631.
- 1a.5. Monoamminplatosalze.
- A.  $[\text{PtAX}_2]_2$ -Typus.
- a) Di-x-aminplatin,  
 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{X}_2]_2 = [\text{MX}_2]_2$ .
1.  $[\text{MCl}_2]$ : 632.
2.  $[\text{M}(\text{SCN})_2]$ : 632.
3.  $[\text{MCl}(\text{SC}_2\text{H}_5)]_2$ .  
 $\alpha$ ) Allein: 632.  
 $\beta$ ) Mit 2  $\text{PtCl}(\text{SC}_2\text{H}_5)$ : 632.  
 $\gamma$ )  $4[\text{MCl}(\text{SC}_2\text{H}_5)]_2, [\text{MCl}_2]_2$  (?): 632.
4.  $[\text{MJ}(\text{SC}_2\text{H}_5)]_2$ : 633.
5.  $[\text{M}(\text{C}_2\text{S}_5)]_2$ : 633.
- b) Dihydroxyhydroxyaminplatin.  
 $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})(\text{OH})_2]_2$  (?): 633.
- c) Dichloroäthylaminplatin.  
 $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)\text{Cl}_2]_2$  (?): 633.
- d) Dichloropyridinplatin.  
 $[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Cl}_2]_2$  (?): 633.
- e) Dichlorothioharnstoffplatin.  
 $[\text{Pt}\{\text{CS}(\text{NH}_2)_2\}\text{Cl}_2]_2$ : 633.
- f) Hydroxochlorophosphortriäthylid-platin.  
 $[\text{Pt}\{\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\}(\text{OH})\text{Cl}_2]_2$ : 634.
- g) Toluidid-Verb.  
 $[\text{Pt}\{\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7\text{N})_3\}(\text{OH})\text{Cl}_2]_2$ : 634.
- h) Dichloroäthylenplatin.  
 $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_2]_2$ : 634.
- i) Di-x-carboxylplatin.  
 $[\text{Pt}(\text{CO})\text{X}_2]$ .
1. Allgemeines: 635.
2.  $[\text{Pt}(\text{CO})\text{O}]_2$  (?): 635.
3.  $[\text{Pt}(\text{CO})\text{S}]_2$ .  
 $\alpha$ ) Allein: 636.  
 $\beta$ ) Mit  $2\text{H}_2\text{S}$ : 636.
4.  $[\text{Pt}(\text{CO})\text{Cl}_2]_2$ : 636.
5.  $[\text{Pt}(\text{CO})\text{Br}_2]_2$ : 637.
6.  $[\text{Pt}(\text{CO})\text{J}_2]_2$ : 638.
7.  $[\text{Pt}(\text{CO})(\text{CN})_2]_2$  (?): 638.
8.  $[\text{Pt}(\text{CO})\text{Cl}(\text{C}_2\text{H}_5)]_2$  (?): 638.
- k) Dichloromesityloxyplatin.  
 $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_7\text{O})\text{Cl}_2]_2$ : 638.
- l) Di-x-äthylsulfonplatin.  
 $[\text{Pt}\{\text{C}_2\text{H}_5\}_2\text{S}\text{X}_2]_2 = [\text{MX}_2]_2$ .
1.  $[\text{MCl}_2]_2$ : 640.
2.  $[\text{MCl}(\text{SC}_2\text{H}_5)]_2$ : 640.
3.  $[\text{M}(\text{SC}_6\text{H}_5)_2]_2$ : 640.
- m) Di-x-phosphortrihydroxyplatin.  
 $[\text{Pt}\{\text{P}(\text{OH})_3\}\text{X}_2]_2 = [\text{MX}_2]_2$ .
1.  $[\text{MCl}_2]_2$ : 640.
2. Chlorophosphito-Verbb. (?).  
 $\alpha$ )  $[\text{MCl}(\text{OPO})]_2$ : 641.  
 $\beta$ )  $[\text{MCl}(\text{OP}(\text{OH})_2)]_2$ : 641.
- n) Di-x-phosphortrihalogenidplatin.  
 $[\text{Pt}(\text{PX}_3)\text{X}_2]_2$ .
- $n^1$ )  $[\text{Pt}(\text{PCl}_3)\text{Cl}_2]_2$ .  
 $\alpha$ ) Allein: 641.  
 $\beta$ )  $[\text{Pt}(\text{PCl}_3)\text{Cl}_2]_2, 2\text{PtCl}_2$  (?): 642.
- $n^2$ )  $[\text{Pt}(\text{PBr}_3)\text{Br}_2]_2$ : 642.
- o) Di-x-trialkylphosphitplatin.  
 $[\text{Pt}\{\text{P}(\text{OC}_n\text{H}_{2n+1})_3\}\text{X}_2]_2$ .
- $o^1$ )  $[\text{Pt}\{\text{P}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Cl}_2]_2$ : 643.
- $o^2$ )  $[\text{Pt}\{\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\}\text{X}_2]_2 = [\text{MX}_2]_2$ .
1.  $[\text{M}(\text{OH})_2]_2$ : 643.
2.  $[\text{M}(\text{NO}_3)_2]_2$ : 643.
3.  $[\text{MCl}_2]_2$ .  
 $\alpha$ ) Allein: 643.  
 $\beta$ )  $[\text{MCl}_2]_2, 2\text{PtCl}_2$ : 644.
4.  $[\text{M}(\text{NO}_3)\text{Cl}]_2$  (?): 644.
5.  $[\text{MBr}_2]_2$ : 644.
- $o^3$ )  $[\text{Pt}\{\text{P}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3\}\text{Cl}_2]_2$ : 644.
- p) Dichloromonoäthylphosphitplatin.  
 $[\text{Pt}\{\text{P}(\text{OH})_2(\text{OC}_2\text{H}_5)\}\text{Cl}_2]_2$ : 644.
- q) Verbindungen mit Metallphosphiten.  
 $[\text{Pt}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}\text{X}_2]_2$ .
- $q^1$ )  $[\text{Pt}\{\text{P}(\text{OK})_3\}\text{O}]_2$  (?): 644.
- $q^2$ )  $[\text{Pt}\{\text{P}(\text{ONa})_3\}\text{O}]_2$  (?): 645.
- $q^3$ )  $[\text{Pt}_2\{\text{P}_2(\text{O}_2\text{Pb})_3\}\text{Cl}_4]$ .  
 $\alpha$ ) Mit  $5\text{H}_2\text{O}$ : 645.  
 $\beta$ ) Mit  $2\text{PbO}$  und  $4\text{H}_2\text{O}$ : 645.
- $q^4$ ) Mit Silber.  
 $\alpha$ )  $[\text{Pt}\{\text{P}(\text{OAg})_3\}\text{X}_2]_2 = [\text{MX}_2]_2$ .
1.  $[\text{MCl}_2]_2$ : 645.
2.  $[\text{MCl}(\text{OPO})][\text{Pt}\{\text{P}(\text{OH})(\text{OAg})_2\}\text{Cl}(\text{OPO})]_2$  (?): 645.
3.  $[\text{MCl}\{\text{OP}(\text{OH})(\text{OAg})\}, [\text{M}(\text{NO}_3)\{\text{OP}(\text{OH})(\text{OAg})\}]$  (?): 645.  
 $\beta$ )  $[\text{Pt}\{\text{P}(\text{OH})(\text{OAg})_2\}\text{Cl}_2]_2$ : 645.
- r) Di-x-kakodyloxyplatin.  
 $[\text{Pt}\{\text{As}_2(\text{CH}_3)_4\text{O}\}\text{X}_2]_2 = [\text{MX}_2]_2$ .
1.  $[\text{M}(\text{NO}_3)_2]_2, \text{H}_2\text{O}$ : 645.
2.  $[\text{M}(\text{SO}_4)]_2, \text{H}_2\text{O}$ : 645.
3.  $[\text{MCl}_2]_2, \text{H}_2\text{O}$ : 645.
4.  $[\text{MBr}_2]_2, \text{H}_2\text{O}$ : 646.
5.  $[\text{MJ}_2]_2, \text{H}_2\text{O}$ : 646.
- B.  $[\text{PtAX}_3]_2$ -Typus.
- a) Trichloroamminplatoate.  
 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]\text{R} = \text{QR}$ .
1.  $\text{QH}, \text{H}_2\text{O}$ : 646.
2.  $\text{QNH}_2, \text{H}_2\text{O}$ : 646.
3.  $\text{QK}, \text{H}_2\text{O}$ : 647.
4.  $\text{QAg}$ : 648.
5. Tetramminplatosalze: 648.
- b) Trichloroalkyl- u. -allylaminplatoate.

- b<sup>1</sup>) Allyl-Trichlorotrimethylaminplatoat.  
 $[Pt\{(CH_2)_3N\}Cl_3]C_3H_5$ : 648.
- b<sup>2</sup>) Trichloroäthylaminplatoate.  
 $[Pt\{(C_2H_5)NH_2\}Cl_3]R$ .  
 1. Kaliumsalz: 648.  
 2. Tetramminplatosalze: 648.
- b<sup>3</sup>) Trichloroallylaminplatosäure.  
 $[Pt\{(C_3H_5)NH_2\}Cl_3]H$ : 648.
- b<sup>4</sup>) Trichloroäthylallylaminplatosäure.  
 $[Pt\{(C_2H_5)(C_3H_5)NH\}Cl_3]H$ : 648.
- b<sup>5</sup>) Trichlorodialkylallylaminplatosäuren.  
 a)  $[Pt\{(C_2H_5)_2(C_3H_5)N\}Cl_3]H$ : 648.  
 β)  $[Pt\{(C_3H_7)_2(C_3H_5)N\}Cl_3]H$ : 648.
- c) Trinitrotoluidinplatoat.  
 $[Pt(C_7H_6N)(NO_2)_3]R$ .  
 $[Pt(C_7H_6N)(NO_2)_3]H.C_7H_6N(p)$ : 649.
- d) Hexachloroäthylendiamindiplatoat.  
 $[Pt_2(NH_2C_2H_4NH_2)_6]R_2$ .  
 $[Cl_3Pt(NH_2C_2H_4NH_2)PtCl_3]H_2.C_2H_4(NH_2)_2(?)$ : 649.
- e) Trichloropyridinplatoate.  
 $[Pt(C_5H_5N)Cl_3]R = QR$ .  
 1.  $QNH_4$ : 649.  
 2.  $QH.C_5H_5N$ : 649.  
 3.  $QK$ : 650.  
 4.  $QRb$ : 651.  
 5.  $QCs$ : 651.  
 6. Tetramminplatosalze: 651.
- f) Dichloroamidoacetato- u. -propionatoplatoat.  
 $[Pt(NH_2.C_nH_{2n}.CO_2)Cl_2]R$ .  
 f<sup>1</sup>)  $[Pt(NH_2.CH_2.CO_2)Cl_2]K$ : 651.  
 f<sup>2</sup>)  $[Pt(NH_2.CH_3.CH.CO_2)Cl_2]K$ : 651.
- g) Trichlorothioharnstoffplatoate.  
 $[Pt\{CS(NH_2)_2\}Cl_3]R = QR$ .  
 1.  $QH(?)$ : 651.  
 2.  $QH.CS(NH_2)_2$ : 651.
- h) Trichlorophosphortriamimid- u. -toluididplatoat.  
 $[Pt\{P(C_nH_{2n-6}N)_3\}Cl_3]R$ .  
 h<sup>1</sup>)  $[Pt\{P(C_6H_6N)_3\}Cl_3]H.C_6H_5NH_2$ : 652.  
 h<sup>2</sup>)  $[Pt\{P(C_7H_8N)_3\}Cl_3]H.C_7H_9N$ : 652.
- i) Tri-x-alkylenplatoate.  
 $[Pt(C_nH_{2n})X_3]R$ .  
 i<sup>1</sup>)  $[Pt(C_2H_4)_3]R$ .  
 i<sup>1,a</sup>)  $[Pt(C_2H_4)_3]R = QR$ .  
 1.  $QH(?)$ : 652.  
 2.  $QNH_4$ .  
 a) Wasserfrei: 652.  
 β) Wasserhaltig.  
 β<sup>1</sup>) Mit  $1H_2O$ : 652.  
 β<sup>2</sup>) Mit  $1\frac{1}{4}H_2O$ : 653.

3.  $QH.C_6H_5NH_2$ : 653.  
 4.  $Q_2H_2.C_2H_4(NH_2)_2$ : 653.  
 5.  $QK$ .  
 a) Wasserfrei: 654.  
 β) Mit  $1H_2O$ : 654.  
 6.  $QAg(?)$ : 655.  
 7.  $Q_2[Pt(NH_3)_4]$ : 656.  
 i<sup>1,b</sup>)  $[Pt(C_2H_4)Br_3]K.H_2O$ : 656.  
 i<sup>2</sup>)  $[Pt(C_2H_4)Cl_3]K.H_2O$ : 656.  
 i<sup>3</sup>)  $[Pt(C_5H_{10})Cl_3]K.H_2O$ : 656.
- k) Tri-x-carboxylplatoate.  
 $[Pt(CO)X_3]R$ .  
 k<sup>1</sup>)  $[Pt(CO)Cl_3]R = QR$ .  
 1.  $QH.C_6H_5NH_2$ : 656.  
 2.  $QH.C_6H_5NH_2$ : 657.  
 3.  $QH.C_6H_5N_2H_2$ : 657.  
 4.  $QH.C_6H_5N$ : 657.  
 5.  $QH.C_6H_5N$ : 657.  
 k<sup>2</sup>)  $[Pt(CO)Br_3]H.C_6H_5N$ : 658.  
 k<sup>3</sup>)  $[Pt(CO)J_3]R = QR$ .  
 1.  $QH.(CH_3)_3N$ : 658.  
 2.  $QK$ : 658.  
 k<sup>4</sup>)  $[Pt(CO)(SCN)_3]R = QR$ .  
 1.  $QNH_4$ : 658.  
 2.  $QK$ : 658.
- l) Tri-x-allylalkoholplatoate.  
 $[Pt(C_3H_5OH)X_3]R$ .  
 l<sup>1</sup>) Trichloro-Verbb.  
 1. Cinchoniumsalz: 659.  
 2. Kaliumsalz: 659.  
 3.  $[Pt(C_3H_5OH)Cl_3]_2$ .  
 $[Pt(NH_3)_4]$ : 659.  
 l<sup>2</sup>) Tribromo-Verbb.  
 1. Kaliumsalz: 659.  
 2.  $[Pt(C_3H_5OH)Br_3]_2$ .  
 $[Pt(NH_3)_4]$ : 659.

I<sup>b</sup>. Platiniammsalze.

I<sup>b,1</sup>. Hexamminplatinisalze.

$[PtA_6]X_4$ -Typus.

Ammoniakverbindungen.

- $[Pt(NH_3)_6]^{+++} = R$ .  
 1. Allgemeines: 660.  
 2.  $R(OH)_4$ : 660.  
 3.  $R(NO_3)_4$ : 660.  
 4.  $R(SO_4)_2.H_2O$ : 660.  
 5.  $RCl_4$ .  
 a) Allein: 660.  
 β)  $PtCl_4.RCl_4.2H_2O$ : 661.  
 6.  $R(CO_3)_2$ : 661.

I<sup>b,2</sup>. Tetramminplatinisalze.

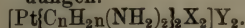
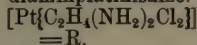
A.  $[PtA_4X_2]Y_2$ -Typus.

A<sup>1</sup>. Ammoniakverbindungen.

- $[Pt(NH_3)_4]X_2Y_2$ .  
 a)  $X = OH$ . Dihydroxotetramminplatinisalze.  
 $[Pt(NH_3)_4(OH)_2]Y_2 = RY_2$ .  
 1.  $R(NO_2)_2$ : 661.  
 2.  $R(NO_3)_2$ : 661.  
 3.  $RSO_4$ .  
 a) Wasserfrei: 662.  
 β) Mit  $1H_2O$ : 663.  
 γ) Mit  $4H_2O$ : 663.

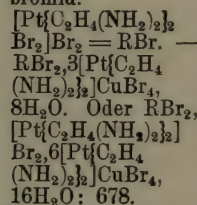
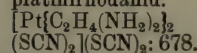
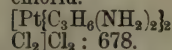
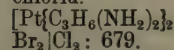
4. Chloride.  
 $\alpha$ )  $\text{RCl}_2$ : 663.  
 $\beta$ )  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ : 663.
5.  $\text{RBr}_2$ : 664.  
 6.  $\text{RJ}_2$ : 664.  
 7.  $\text{RCr}_2\text{O}_7$ : 664.
- b)  $\text{X}=\text{NO}_2$ . Dinitritotetramminplatininitrat.  
 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2](\text{NO}_3)_2$ : 664.
- c)  $\text{X}=\text{NO}_3$ . Dinitratotetramminplatinisalze.  
 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2]\text{Y}_2 = \text{RY}_2$ .
- $\text{R}(\text{NO}_3)_2$ : 665.
  - $\text{RCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ : 665.
  - $\text{RPtCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : 665.
  - $\text{RCO}_3$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{CO}_3)]\text{CO}_3$ (?): 666.
5. Chromate.  
 $\alpha$ )  $\text{RCrO}_4$ : 666.  
 $\beta$ )  $\text{RCr}_2\text{O}_7$ : 666.
- d)  $\text{X} = \frac{1}{2}\text{SO}_4$ . Sulfatotetramminplatinisalze.  
 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_4)]\text{Y}_2 = \text{RY}_2$ .
- $\text{R}(\text{OH})_2$ (?): 666.
  - $\text{RSO}_4$ .  
 $\alpha$ )  $\text{RSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ : 666.  
 $\beta$ )  $\text{RSO}_4$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{SO}_4$ (?): 666.  
 $\gamma$ )  $\text{RSO}_4$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (?): 666.
- e)  $\text{X}=\text{Cl}$ . Dichlorotetramminplatinisalze.  
 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Y}_2 = \text{RY}_2$ .
- Allgemeines: 667.
  - $\text{R}(\text{NO}_3)_2$ .  
 $\alpha$ ) Allein: 667.  
 $\beta$ )  $\text{R}(\text{NO}_3)_2$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}(\text{CO}_3)]_2\text{CO}_3$ (?): 669.
3.  $\text{RSO}_4$ .  
 $\alpha$ ) Allein.  
 $\alpha^1$ ) Wasserfrei: 669.  
 $\alpha^2$ ) Mit 2(?)  $\text{H}_2\text{O}$ : 669.  
 $\beta$ )  $\text{RSO}_4$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_4)]\text{SO}_4$ (?): 669.
4.  $\text{RCl}_2$ .  
 Allgemeines: 669.  
 $\alpha$ ) Wasserfrei: 669.  
 $\beta$ ) Mit  $1\text{H}_2\text{O}$ : 671.
5. Platinchloride.  
 $\alpha$ )  $\text{RPtCl}_4$ : 671.  
 $\beta$ )  $\text{RPtCl}_6$ : 671.
6.  $\text{RBr}_2$ : 672.  
 7. Karbonat: 672.  
 8.  $\text{RC}_2\text{O}_4$ : 672.  
 9.  $\text{R}(\text{SCN})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ : 673.
10. Chromate.  
 $\alpha$ )  $\text{RCrO}_4$ : 673.  
 $\beta$ )  $\text{RCr}_2\text{O}_7$ : 673.
- f)  $\text{X}=\text{Br}$ . Dibromotetramminplatinisalze.  
 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Y}_2 = \text{RY}_2$ .
- $\text{R}(\text{NO}_3)_2$ .  
 $\alpha$ ) Allein: 673.  
 $\beta$ )  $2\text{R}(\text{NO}_3)_2$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}(\text{CO}_3)]_2\text{CO}_3$ (?): 674.
2.  $\text{RSO}_4$ .  
 $\alpha$ ) Allein: 674.  
 $\beta$ )  $\text{RSO}_4$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_4)]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (?): 674.
3.  $\text{RCl}_2$ : 674.  
 4.  $\text{RBr}_2$ : 674.  
 5.  $\text{R}(\text{H}_3\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : 675.
6. Karbonat.  
 $\alpha$ )  $\text{RCO}_3$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{CO}_3)]\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (?) 675.  
 $\beta$ )  $\text{R}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{RCO}_3$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{CO}_3)]\text{CO}_3$ (?): 675.
7.  $\text{RC}_2\text{O}_4$ : 675.  
 8.  $\text{RCr}_2\text{O}_7$ : 675.
- g)  $\text{X}=\text{J}$ . Dijodotetramminplatinisalze.  
 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{J}_2]\text{Y}_2 = \text{RY}_2$ .
- $\text{R}(\text{NO}_3)_2$ : 676.
  - $\text{RSO}_4$ : 676.
  - $\text{RJ}_2$ .  
 $\alpha$ ) Allein: 676.  
 $\beta$ )  $2\text{HgJ}_2$ ,  $\text{RJ}_2$ : 677.  
 $\gamma$ )  $\text{RJ}_2$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})\text{J}]_2$ : 677.
- h)  $\text{X} = \frac{1}{2}\text{CO}_3$ . Karbonatotetramminplatinikarbonat.  
 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{CO}_3)]\text{CO}_3 = \text{RCO}_3$ .
- $\text{RCO}_3$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2]\text{CO}_3$ (?) 677.
  - $\text{RCO}_3$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2(\text{NO}_3)_2]$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{CO}_3$ (?): 677.
  - $\text{RCO}_3$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (?): 677.
  - $\text{RCO}_3$ ,  $2[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2(\text{NO}_3)_2]$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{CO}_3$ (?): 677.
- A<sup>2</sup>. Aminverbindungen.
- a) Alkylaminverbindungen.  
 $[\text{Pt}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2)_4\text{X}_2]\text{Y}_2$ .
- a<sup>1</sup>) Dichlorotetramethylaminplatinisalze.  
 $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_4\text{Cl}_2]\text{Y}_2$ .
- Nitrat: 677.
  - Chlorid: 677.
- a<sup>2</sup>) Dichlorotetraäthylaminplatinisalze.  
 $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_4\text{Cl}_2]\text{Y}_2$ .
- Chlorid: 677.
  - Platochlorid: 677.

## b) Alkylendiaminverbindungen.

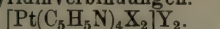
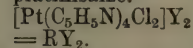
b<sup>1</sup>) Dichlorodiäthylen-diaminplatinisalze.1.  $\text{RCl}_2$ .

α) Allein: 678.

β)  $\text{RCl}_2, 3[\text{Pt}\{\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2\}_2]\text{CuCl}_4$   
oder  
 $\text{RCl}_2, [\text{Pt}\{\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2\}_2]\text{Cl}_2,$   
 $6[\text{Pt}\{\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2\}_2]\text{CuCl}_4, 18\text{H}_2\text{O}:$   
678.

2.  $\text{RCuCl}_4, \text{H}_2\text{O}:$  678.b<sup>2</sup>) Dibromodiäthylen-diaminplatinibromid.b<sup>3</sup>) Dirhodanato-diäthylen-diaminplatinirhodanid.b<sup>4</sup>) Dichlorodipropylen-diaminplatinichlorid.b<sup>5</sup>) Dibromodipropylen-diaminplatinichlorid.

## c) Pyridinverbindungen.

c<sup>1</sup>) Dichlorotetrapyridin-platinisalze.1.  $\text{R}(\text{NO}_3)_2$ .

α) Allein: 679.

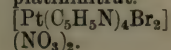
β)  $\text{R}(\text{NO}_3)_2, 2\text{HNO}_3,$   
 $2\text{H}_2\text{O}:$  679.

2.  $\text{RCl}_2, 7\text{H}_2\text{O}:$  679.

## 3. Platinchloride.

α)  $\text{RPtCl}_4:$  679.

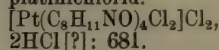
β)  $\text{RPtCl}_6:$  680.

4.  $\text{R}[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Cl}_5]_2,$   
 $2\text{H}_2\text{O}:$  680.c<sup>2</sup>) Dibromotetrapyridin-platininitrat.

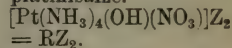
α) Allein: 680.

β)  $[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4\text{Br}_2](\text{NO}_3)_2, \text{HNO}_3,$   
 $3\text{H}_2\text{O}:$  680.

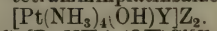
## d) Dichlorotetramethyl-pseudoluditostyriolo-platinichlorid.

B.  $[\text{Pt}_4\text{XY}]\text{Z}_2$ -Typus.B<sup>1</sup>. Ammoniakverbindungen.

## a) Hydronitratotetrammin-platinisalze.

1.  $\text{R}(\text{NO}_3)_2:$  681.2.  $\text{R}_2\text{P}_2\text{O}_7, \text{H}_2\text{O}:$  682.3.  $\text{RC}_2\text{O}_4:$  682.

## b) Hydroxohalogenotetramminplatinisalze.

b<sup>1</sup>)  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})\text{Cl}]\text{Z}_2 = \text{RZ}_2.$ 1.  $\text{R}(\text{NO}_3)_2:$  682.2.  $\text{RCl}_2:$  683.3.  $\text{RBr}_2:$  683.4.  $\text{RCO}_3, \text{H}_2\text{O}:$  683.5.  $\text{RC}_2\text{O}_4:$  684.

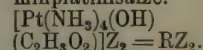
## 6. Chromate.

α)  $\text{RCrO}_4:$  684.

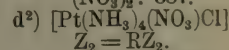
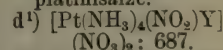
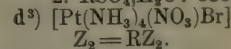
β)  $\text{RCr}_2\text{O}_7:$  684.

b<sup>2</sup>)  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})\text{Br}]\text{Z}_2 = \text{RZ}_2.$ 1.  $\text{R}(\text{NO}_3)_2:$  685.2.  $\text{RCl}_2:$  685.3.  $\text{RBr}_2:$  685.4.  $\text{RC}_2\text{O}_4:$  685.b<sup>3</sup>)  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})\text{J}]\text{Z}_2 = \text{RZ}_2.$ 1.  $\text{RSO}_4, \text{H}_2\text{O}:$  685.2.  $\text{RJ}_2, [\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{J}_2]\text{J}_2:$   
 $\text{J}_2:$  686.

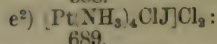
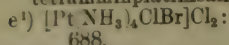
## c) Hydroxoacetatotetramminplatinisalze.

1.  $\text{R}(\text{NO}_3)_2:$  686.2.  $\text{RSO}_4, 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}:$  686.3.  $\text{RCl}_2(1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}):$  686.4.  $\text{RPtCl}_4, \text{H}_2\text{O}:$  687.5.  $\text{RCr}_2\text{O}_7, \text{H}_2\text{O}:$  687.

## d) Nitrito- und Nitratohalogenotetrammin-platinisalze.

1.  $\text{R}(\text{NO}_3)_2:$  687.2.  $\text{RSO}_4, \text{H}_2\text{O}:$  688.1.  $\text{R}(\text{NO}_3)_2:$  688.2.  $\text{RSO}_4, \text{H}_2\text{O}:$  688.

e) Halogenohalogeno-  
tetramminplatinisalze.

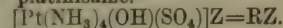


B<sup>2</sup>. Pyridinverbindung.  
Nitratobromotetrapyridin-  
platininitrat. Sauer.  
 $[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4(\text{NO}_3)\text{Br}]\text{Br}$   
 $(\text{NO}_3)_2, \text{HNO}_3(?)$ : 689.

### C. $[\text{PtA}_4\text{XY}_2]\text{Z}$ -Typus.

Ammoniakverbindungen.

a) Hydroxosulfatotetrammin-  
platinisalze.



1.  $\text{RNO}_3$ : 689.

2.  $\text{R}_2\text{SO}_4, 3\text{H}_2\text{O}$ : 690.

3.  $\text{RCl}$ .

a) Wasserfrei: 690.

β) Mit  $2\text{H}_2\text{O}$ : 690.

4.  $\text{R}_2\text{PtCl}_6, 2\text{H}_2\text{O}$ : 691.

5.  $\text{RBr}, 2\text{H}_2\text{O}$ : 691.

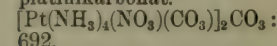
6.  $\text{R}_2\text{C}_2\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ : 691.

7. Chromate.

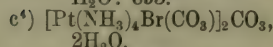
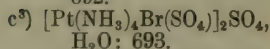
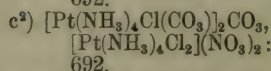
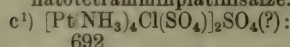
a)  $\text{R}_2\text{CrO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ : 691.

β)  $\text{R}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ : 692.

b) Nitratokarbonatotetrammin-  
platinikarbonat.



c) Halogenosulfato- und -karbo-  
natotetramminplatinisalze.

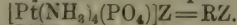


a) Allein: 693.

β) Mit  $2[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]$   
 $(\text{NO}_3)_2$ : 693.

### D. $[\text{PtA}_4\text{X}_3]\text{Y}$ -Typus.

Phosphatotetramminplatinisalze.



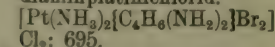
1.  $\text{RNO}_3, \text{H}_2\text{O}$ : 694.

2.  $\text{RCl}, 2\text{H}_2\text{O}$ : 694.

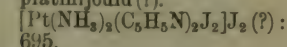
3.  $\text{RBr}, 2\text{H}_2\text{O}$ : 694.

### E. $[\text{PtA}_2\text{B}_2\text{X}_2]\text{Y}_2$ -Typus.

a) Dibromodiamminpropylen-  
diamminplatinichlorid.



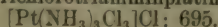
b) Dijododiammindipyridin-  
platinijodid (?).



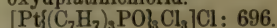
### Ib<sup>3</sup>. Triamminplatinisalze.

#### A. $[\text{PtA}_3\text{X}_3]\text{Y}$ -Typus.

a) Trichlorotriamminplatinichlorid.

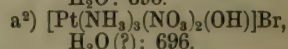
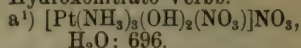


b) Trichlorotribenzylphosphin-  
oxydplatinichlorid.

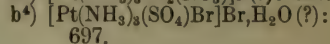
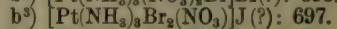
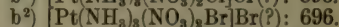
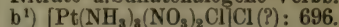


#### B. $[\text{PtA}_3\text{X}_2\text{Y}]\text{Z}$ -Typus.

a) Hydroxonitrat-Verbb.



b) Nitrat- u. Sulfatohalogeno-Verbb.



### Ib<sup>4</sup>. Diamminplatinisalze.

#### A. $[\text{PtA}_2\text{X}_4]\text{Y}$ -Typus.

A<sup>1</sup>. Tetra-x-diamminplatinis-  
alze.

a)  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{X}_4]_r = \text{MX}_4$ -Verbb.

a<sup>1</sup>) Trans-Verbb.

1.  $[\text{M}(\text{OH})_4]$ : 697.

2.  $[\text{M}(\text{NO}_3)_4]$ : 698.

3.  $[\text{M}(\text{SO}_4)_2]$ .

a) Wasserfrei: 698.

β) Mit  $3\text{H}_2\text{O}$ : 698.

4.  $[\text{MCl}_4]$ : 698.

5.  $[\text{MBr}_4]$ : 700.

6.  $[\text{MJ}_4]$ : 700.

a<sup>2</sup>) Cis-Verbb.

1. Allgemeines: 700.

2.  $[\text{MCl}_4]$ : 700.

3.  $[\text{MBr}_4]$ : 701.

4.  $[\text{MJ}_4]$ : 701.

5.  $[\text{MJ}_4\text{J}_3]$ : 701.

a<sup>3</sup>) Von unbekannter Kon-  
figuration.

$[\text{M}(\text{CN})_4]$ : 702.

b)  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{X}_2\text{Y}]_r = [\text{MX}_2\text{Y}]$ -  
Verbb.

1.  $[\text{M}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)] (?)$ : 702.

2.  $[\text{MCl}_3(\text{NO}_3)]$ : 702.

3.  $[\text{MCl}_3(\text{NO}_3)] (?)$ : 702.

4.  $[\text{M}(\text{CH}_3)_3\text{J}] (?)$ : 702.

c)  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{X}_2\text{Y}_2]_r = [\text{MX}_2\text{Y}_2]$ -  
Verbb.

c<sup>1</sup>) Trans-Verbb.

1.  $[\text{M}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2], 2\text{H}_2\text{O}$ :  
703.

2.  $[\text{M}(\text{NO}_2)_2(\text{NO}_3)_2]$ : 703.

3.  $[\text{M}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)]_2, \text{H}_2\text{O}$ :  
703.

4.  $[\text{M}(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2]$ .

a) Allein: 703.

β) Mit  $2\text{AgNO}_3$ : 704.

5.  $2[\text{M}(\text{NO}_3)_2\text{Cl}_2], 5[\text{Pt}-$   
 $(\text{NH}_3)_4]\text{PtCl}_4$ : 704.

6.  $[\text{M}(\text{NO}_2)_2\text{Br}_2]$ : 704.

7.  $[\text{M}(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{O}_4)]$ : 704.

c<sup>2</sup>) Cis-Verbb.

1.  $[\text{M}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)] (?)$ : 704.

2.  $[\text{M}(\text{NO}_2)_2(\text{SO}_4)]$ : 704.

3.  $[\text{M}(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2]$ : 704.

4.  $[\text{M}(\text{NO}_2)_2\text{Br}_2]$ : 704.

- d)  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{X}_2\text{YZ}]_n = [\text{MX}_2\text{YZ}]_n$ -  
Verbb.  
1.  $[\text{M}(\text{OH})(\text{NO}_2)_2\text{Cl}]$ : 705.  
2.  $[\text{M}(\text{NO}_2)_2(\text{NO}_3)\text{Cl}]$ : 705.
- A<sup>2</sup>) Aminverbindungen.  
a) Alkylendiamin-Verb.  
 $[\text{Pt}(\text{C}_3\text{H}_6(\text{NH}_2)_2)_2\text{Cl}_4]$ : 705.  
Tetrachloropropylendiamin-  
platin.  
b) Verbb. mit Pyridin u. Ho-  
mologen.  
b<sup>1</sup>) Allgemeines: 705.  
b<sup>2</sup>) Tetra-x-dipyridinplatin.  
 $[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2\text{X}_4] = [\text{MX}_4]$ .  
1.  $[\text{M}(\text{SO}_4)_2]$ : 706.  
2.  $[\text{MCl}_4]$ .  
     $\alpha$ ) Trans: 706.  
     $\beta$ ) Cis: 707.  
3.  $[\text{MBr}_4]$ : 708.  
4.  $[\text{MCl}_2\text{Br}_2]$ : 708.  
5.  $[\text{MJ}_4]$ (?): 708.  
b<sup>3</sup>) Pikolin-Verb.  
 $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_7\text{N})_2\text{Cl}_4]$ .  
a) Pikolin von fraglicher  
Konstitution: 708.  
     $\beta$ )  $\beta$ -Pikolin: 709.  
     $\gamma$ )  $\gamma$ -Pikolin: 709.  
b<sup>4</sup>)  $\beta$ -Lutidin-Verb.  
 $[\text{Pt}(\text{C}_7\text{H}_9\text{N})_2\text{Cl}_4]$ : 709.  
b<sup>5</sup>)  $\beta$ -Collidin-Verb.  
 $[\text{Pt}(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N})_2\text{Cl}_4]$ : 709.
- c) Andere Verbb. mit C, N u.  
H im Amin.  
c<sup>1</sup>) Chinolin-Verb.  
 $[\text{Pt}(\text{C}_7\text{H}_9\text{N})_2\text{Cl}_4]$ : 710.  
c<sup>2</sup>) Tetrahydrochinolin-Verb.  
 $[\text{Pt}(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N})_2\text{Cl}_4]$ : 710.  
c<sup>3</sup>) Propionitril-Verb.  
 $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN})_2\text{Cl}_4]$ : 710.  
c<sup>4</sup>) Benzonitril-Verbb.  
1.  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{Cl}_4]$ : 710.  
2.  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{Br}_4]$ : 710.  
c<sup>5</sup>)  $\beta\beta$ -Dimethyldipyridil-  
Verb.  
 $[\text{Pt}(\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2)_2\text{Cl}_4]$ : 710.  
c<sup>6</sup>) 4-5-Dimethylpyrimidin-  
Verb.  
 $[\text{Pt}(\text{C}_8\text{N}_2\text{H}_8)_2\text{Cl}_4]$ : 710.  
c<sup>7</sup>) 4-5-Methyläthylpyrimi-  
din-Verb.  
 $[\text{Pt}(\text{C}_7\text{N}_2\text{H}_{10})_2\text{Cl}_4]$ : 710.  
c<sup>8</sup>) Jaborin-Verb.  
 $[\text{Pt}(\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2)_2\text{Cl}_4]$ : 711.
- d) Verbb. mit C, N u. O, bzw.  
Cl, im Amin.  
d<sup>1</sup>)  $\alpha$ -Methylisoxazol-Verb.  
 $[\text{Pt}(\text{C}_4\text{H}_5\text{NO})_2\text{Cl}_4]$ : 711.  
d<sup>2</sup>)  $\beta$ -Hydroxäthylpyridin-  
Verb.  
 $[\text{Pt}(\text{C}_7\text{H}_9\text{NO})_2\text{Cl}_4]$ : 711.  
d<sup>3</sup>) Amidoacetato-Verb.  
 $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{X}_4]$   
 $= [\text{MX}_4]$ .  
1.  $[\text{MCl}_4]$ : 711.  
2.  $[\text{MBr}_4]$ : 711.  
3.  $[\text{MCl}_2\text{Br}_2]$ : 711.  
4.  $[\text{MJ}_4]$ : 711.  
5.  $[\text{MBr}_2\text{J}_2]$ : 711.
- d<sup>4</sup>) Amidoessigsäureäthyl-  
ester-Verb.  
 $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5)_2\text{X}_4] = [\text{MX}_4]$ .  
1.  $[\text{MCl}_4]$ : 711.  
2.  $[\text{MCl}_2\text{Br}_2]$ : 712.
- d<sup>5</sup>)  $\beta$ -Pyridin- $\alpha$ -Milchsäure-  
Verb.  
 $[\text{Pt}(\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_3)_2\text{Cl}_4]$ : 712.  
d<sup>6</sup>) Jaborinsäure-Verb.  
 $[\text{Pt}(\text{C}_{10}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_6)_2\text{Cl}_4]$ :  
712.  
d<sup>7</sup>) Trichlorpyridin-Verb.  
 $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3\text{N})_2\text{Cl}_4]$ : 712.
- A<sup>3</sup>) Verbindungen mit cykli-  
schen Polyaminen.  
a) Verbindungen mit Pyrazol  
und Derivaten.  
a) Tetrachlorodipyrazolplatin.  
 $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2)_2\text{Cl}_4]$ : 712.  
 $\beta$ ) Mit 3(5)-Methylpyrazol:  
713.  
 $\gamma$ ) Mit 3(5)-Methylchloropyra-  
zol: 713.  
 $\delta$ ) Mit 3,5-Dimethylpyrazol:  
713.  
 $\epsilon$ ) Mit 3,5-Dimethyltetrachlo-  
ropyrazol: 713.  
 $\zeta$ ) Mit p-Tolylpyrazol: 713.  
b) Tetrachlorodiglyoxalinplatin.  
 $[\text{Pt}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_2\text{Cl}_4]$ : 713.  
c) Verbb. mit Pyrazin u. Deri-  
vaten.  
a) Tetrachloropyrazinplatin.  
 $[\text{Pt}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)_2\text{Cl}_4]$ : 714.  
 $\beta$ ) Mit 2,5-Dimethylpyrazin:  
714.  
 $\gamma$ ) Mit 2,5-Dimethyl-3-äthyl-  
pyrazin: 714.  
d) Tetrachlorodicinnamyl-  
pyridazinplatin.  
 $[\text{Pt}(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2)_2\text{Cl}_4]$ : 714.  
e) Verbindungen mit Triazol u.  
Derivaten.  
a) Tetrachlorodi-1,3,4-tria-  
zolplatin.  
 $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3)_2\text{Cl}_4]$ : 714.  
 $\beta$ ) Mit 1-Phenyltriazol.  
 $\beta^1$ ) Mit 1,3-Triazol: 714.  
 $\beta^2$ ) Mit 2,3-Triazol: 714.  
 $\gamma$ ) Mit 1-Tolyltriazolplatin.  
 $\gamma^1$ ) Mit 1,3-Triazol.  
     $\gamma^{1,a}$ ) o-Tolyl: 714.  
     $\gamma^{1,b}$ ) p-Tolyl: 715.  
 $\gamma^2$ ) Mit 2,3-Triazol.  
     $\gamma^{2,a}$ ) o-Tolyl: 715.  
     $\gamma^{2,b}$ ) p-Tolyl: 715.  
 $\delta$ ) Mit 1-Naphthyltriazol.  
 $\delta^1$ ) Mit 1,3-Triazol.  
     $\delta^{1,a}$ )  $\alpha$ -Naphthyl: 715.  
     $\delta^{1,b}$ )  $\beta$ -Naphthyl: 715.  
 $\delta^2$ ) Mit 2,3-Triazol.  
     $\delta^{2,a}$ )  $\alpha$ -Naphthyl: 715.  
     $\delta^{2,b}$ )  $\beta$ -Naphthyl: 715.

- e) Mit 1-Phenyl-3-Methyl-1,3-triazol: 715.  
 ζ) Mit 1-Tolyl-2,5-dimethyl-2,3-triazol.  
 ζ<sup>1</sup>) o-Tolyl: 716.  
 ζ<sup>2</sup>) p-Tolyl: 716.  
 f) Verbb. mit Imidotriazolinderivaten.  
 α) Mit 1-Phenyl-3-imidotriazol.  
 $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{Cl}_4)]$ : 716.  
 β) p-Tolyl-Verb.: 716.  
 g) Verbb. mit Tetrazolin und Derivaten.  
 α) Tetrachloroditetrazolinplatin.  
 $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4)_2\text{Cl}_4]$ : 716.  
 β) Dimethyltriazolin-Verb.  
 $[\text{Pt}(\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_4)_2\text{Cl}_4]$ : 716.
- A<sup>4</sup>. Verbindungen mit Aminothiolen.  
 a) Imidazolylmercaptanverb.  
 $[\text{Pt}(\text{HS.C.NH.CH:CH.N})_2\text{Cl}_4]$   
 u. ähnliche: 717.  
 b) Alkylthioharnstoffverb.  
 b<sup>1</sup>)  $[\text{Pt}(\text{HS.C:N}(\text{CH}_2)_3\text{NH})_2\text{Cl}_4]$ : 717.  
 b<sup>2</sup>)  $[\text{Pt}(\text{S:C.NH.CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_2\text{Cl}_4]$ : 718.
- A<sup>5</sup>. Alkoholverbindung.  
 Tetrachlorodiäthylalkoholplatin.  
 $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2\text{Cl}_4]$ : 718.
- A<sup>6</sup>. Schwefelverbindungen.  
 a) Tetra-x-dialkylsulfplatin.  
 a<sup>1</sup>)  $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{S}\}_2\text{X}_4] = [\text{MX}_4]$ .  
 1.  $[\text{MCl}_4]$ : 718.  
 2.  $[\text{MBr}_4]$ : 718.  
 3.  $[\text{MCl}_2\text{Br}_2]$ : 718.  
 4.  $[\text{MJ}_4]$ : 719.  
 5.  $[\text{MCl}_2\text{J}_2]$ : 719.  
 6.  $[\text{MBr}_2\text{J}_2]$ : 719.  
 a<sup>2</sup>)  $[\text{Pt}\{(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}\}_2\text{X}_4] = [\text{MX}_4]$ .  
 1.  $[\text{MCl}_4]$ : 719.  
 2.  $[\text{MBr}_4]$ : 719.  
 3.  $[\text{MCl}_2\text{Br}_2]$ : 719.  
 4.  $[\text{MJ}_4]$ : 719.  
 a<sup>3</sup>)  $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)_2\text{S}\}_2\text{Cl}_4]$ : 720.  
 a<sup>4</sup>)  $[\text{Pt}\{(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}\}_2\text{X}_4] = [\text{MX}_4]$ .  
 α) n-Propyl.  
 1.  $[\text{M}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2]$ : 720.  
 2.  $[\text{MCl}_4]$ : 720.  
 3.  $[\text{MBr}_4]$ : 720.  
 4.  $[\text{MCl}_2\text{Br}_2]$ : 720.  
 β) i-Propyl.  
 $[\text{MJ}_4]$ : 721.  
 a<sup>5</sup>)  $[\text{Pt}\{(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{S}\}_2\text{X}_4] = [\text{MX}_4]$ .  
 α) n-Butyl.  
 $[\text{MCl}_4]$ : 721.  
 β) i-Butyl.  
 1.  $[\text{MCl}_4]$ : 721.  
 2.  $[\text{MBr}_4]$ : 721.  
 3.  $[\text{MCl}_2\text{Br}_2]$ .
- 3<sup>a</sup>. Erstes Isomeres: 721.  
 3<sup>b</sup>. Zweites Isomeres: 721.  
 4.  $[\text{MJ}_4]$ ,  $\text{J}_2$ : 722.  
 5.  $[\text{MCl}_2\text{J}_2]$ ,  $\text{J}_2$ : 722.  
 γ) sec-Butyl.  
 1.  $[\text{MCl}_2\text{Br}_2]$ : 722.  
 2.  $[\text{MCl}_2\text{J}_2]$ : 722.
- b) Andere Schwefelverb.  
 b<sup>1</sup>) Tetrachlorodibenzylsulfplatin.  
 $[\text{Pt}\{(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{S}\}_2\text{Cl}_4]$ : 722.  
 b<sup>2</sup>) Tetrachlorodiäthylsulfplatin.  
 $[\text{Pt}\{(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}\}_2\text{Cl}_4]$ : 722.  
 b<sup>3</sup>) Tetrachloroditriothioformaldehydplatin.  
 $[\text{Pt}(\text{C}_3\text{H}_3\text{OS}_3)_2\text{Cl}_4]$ : 723.
- A<sup>7</sup>. Selenverbindungen.  
 a) Tetrahalogenodialkylseleninplatin.  
 a<sup>1</sup>)  $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{Se}\}_2\text{Cl}_4]$ : 723.  
 a<sup>2</sup>)  $[\text{Pt}\{(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}\}_2\text{X}_4] = [\text{MX}_4]$ .  
 1. Allgemeines: 723.  
 2.  $[\text{M}(\text{NO}_3)_4]$ : 723.  
 3.  $[\text{M}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2]$ : 724.  
 4.  $[\text{MCl}_4]$ : 724.  
 5.  $[\text{M}(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2]$  (?): 724.  
 6.  $[\text{MBr}_4]$ : 724.  
 7.  $[\text{M}(\text{NO}_2)_2\text{Br}_2]$ : 724.  
 8.  $[\text{M}(\text{NO}_3)_2\text{Br}_2]$  (?): 725.  
 9. Chlorobromo-Verb.  
 α)  $[\text{MCl}_2\text{Br}_2]$ : 725.  
 β)  $[\text{MClBr}_3]$ : 725.  
 10.  $[\text{MJ}_4]$ : 725.  
 11.  $[\text{M}(\text{NO}_2)_2\text{J}_2]$ : 725.  
 12. Chlorojodo-Verb.  
 α)  $[\text{MCl}_2\text{J}_2]$ : 725.  
 β)  $[\text{MClJ}_3]$ : 726.  
 13. Bromojodo-Verb.  
 α)  $[\text{MBr}_3\text{J}]$ : 726.  
 β)  $[\text{MBr}_2\text{J}_2]$ : 726.  
 γ)  $[\text{MBrJ}_3]$ : 726.
- b) Tetrachlorodibenzylseleninplatin.  
 $[\text{Pt}\{(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{Se}\}_2\text{Cl}_4]$ : 726.
- A<sup>8</sup>. Phosphorverbindungen.  
 a) Mit Phosphorpentachlorid.  
 $[\text{Pt}(\text{PCl}_5)_2\text{Cl}_4]$ : 726.  
 b) Mit Alkylphosphin.  
 $[\text{Pt}\{P(\text{C}_2\text{H}_5)_3\}_2\text{X}_4]$ .  
 1. Dichlorodibromo-Verb.  
 α) Erstes Isomeres: 727.  
 β) Zweites Isomeres: 727.  
 2. Dichlorodijodo-Verb.  
 α) Erstes Isomeres: 727.  
 β) Zweites Isomeres: 727.
- c) Mit Alkylphosphit[?].  
 $[\text{Pt}\{P(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\}_2\text{X}_4]$ .  
 Allgemeines: 727.  
 1. Tetrachloro-Verb.: 727.  
 2. Dichlorodibromo-Verb.: 727.



- d) Mit Alkylphosphat.  
 $[\text{Pt}\{\text{OP}(\text{OCH}_3)_3\}_2\text{Br}_4]: 727.$   
 e) Mit Alkylphosphinoxidbenzoesäure.  
 $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{POC}_6\text{H}_4\text{COOH}\}_2\text{Cl}_4]: 727.$

A<sup>o</sup>. Innere Komplexverb. b.

- a) Di-x-diglycinoplatin.  
 $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2\text{X}_2]$   
 $= [\text{MX}_2].$   
 Allgemeines: 728.  
 1.  $[\text{MCl}_2]: 728.$   
 2.  $[\text{MBr}_2]: 728.$   
 3.  $[\text{MJ}_2]: 728.$   
 b) Dibromodimethyläthylglyoximinoplatin.  
 $[\text{Pt}(\text{NO}, \text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}_3, \text{C.NOH})_2\text{Br}_2]: 728.$   
 c) Verb. mit Pyrazol u. Derivaten.  
 α) Dichlorodipyrazoloplatin.  
 $[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_2)_2\text{Cl}_2]: 728.$   
 Mit:  
 β) 3(5)-Methylpyrazol: 729.  
 γ) 3,5-Dimethylpyrazol: 729.  
 δ) 1-Aethyl-3,5-dimethylpyrazol: 729.  
 ε) 1-Phenylpyrazol: 729.  
 ζ) 1-Phenyltetrachloropyrazol: 730.  
 η) Tolylypyrazol.  
 η<sup>1</sup>) o-Tolyl: 730.  
 η<sup>2</sup>) p-Tolyl: 730.  
 θ) 1-Phenylmethylpyrazol.  
 θ<sup>1</sup>) 3-Methyl-Verb.: 730.  
 θ<sup>2</sup>) 4-Methyl-Verb.: 730.  
 i) 1-Phenyl-3,5-dimethylpyrazol: 730.  
 κ) Phenylmethyläthylpyrazol: 731.  
 λ) 1-Phenylmethyläthyltrichloropyrazol: 731.  
 μ) Pyridinphenylpyrazol: 731.  
 d) Dichlorodi-1-phenyl-3-methyl-1,3-triazoloplatin.  
 $[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_3)_2\text{Cl}_2]: 731.$   
 e) Dichlorodi-1-phenyl-3-methyl-1,3-triazolonoplatin.  
 $[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_3\text{ON}_3)_2\text{Cl}_2]: 732.$

B.  $[\text{PtABX}_4]$ -Typus.

- a) Amminpyridin-Verb.  
 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Cl}_4]: 732.$   
 b) Pyridinpiperidin-Verb.  
 $[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N})\text{Cl}_4]: 732.$   
 c) Aethylsulfinäthylselenin-Verb.  
 $[\text{Pt}\{(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}\}\{(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}\}\text{X}_4]$   
 $= [\text{MX}_4].$   
 1.  $[\text{MCl}_4]: 732.$   
 2.  $[\text{MBr}_4]: 732.$   
 3.  $[\text{M}(\text{NO}_2)_2\text{Br}_2]: 733.$   
 4.  $[\text{MCl}_2\text{Br}_2]: 733.$   
 5.  $[\text{MJ}_4]: 733.$   
 6.  $[\text{M}(\text{NO}_2)_2\text{J}_2]: 733.$   
 7.  $[\text{MBr}_2\text{J}_2]: 733.$

I<sup>b,5</sup> Monamminplatinisalze.A.  $[\text{PtAX}_4]$ -Typus.

- a) Stickstoff-Verb. b.  
 a<sup>1</sup>) Pikolin-Verb.  
 $[\text{Pt}(\text{C}_8\text{H}_7\text{N})\text{Cl}_4]: 733.$   
 a<sup>2</sup>) o-Phenylenbiguanidid-Verb.  
 $[\text{Pt}(\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_5)\text{Cl}_4].$   
 Allgemeines: 734.  
 α) Wasserfrei: 734.  
 β) Mit 2H<sub>2</sub>O: 734.  
 a<sup>3</sup>) Pilocarpidin-Verb.  
 $[\text{Pt}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2)\text{Cl}_4]: 734.$   
 a<sup>4</sup>) Pilocarpin-Verb.  
 $[\text{Pt}(\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2)\text{Cl}_4]: 734.$   
 a<sup>5</sup>) Jaborinsäure-Verb.  
 $[\text{Pt}(\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_6)\text{Cl}_4]: 734.$   
 a<sup>6</sup>) Jaborin-Verb.  
 $[\text{Pt}(\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_4)\text{Cl}_4]: 734.$   
 b) Schwefel-Verb. b.  
 b<sup>1</sup>) Aethylmercaptidoäthylsulfid-Verb.  
 $[\text{Pt}\{(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}\}\text{ClBr}_2(\text{SC}_2\text{H}_5)_2]: 734.$   
 b<sup>2</sup>) Vinylsulfid-Verb.  
 $[\text{Pt}\{(\text{C}_2\text{H}_3)_2\text{S}\}_2\text{S}_2].$   
 α) Allein: 734.  
 β)  $3[\text{Pt}\{(\text{C}_2\text{H}_3)_2\text{S}\}_2\text{S}_2], 2\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}, \text{PtCl}_4: 735.$   
 b<sup>3</sup>) Allylsulfid-Verb.  
 $[\text{Pt}\{(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{S}\}_2\text{S}_2].$   
 α) Allein: 735.  
 β)  $3[\text{Pt}\{(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{S}\}_2\text{S}_2], 2\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}, \text{PtCl}_4: 735.$   
 b<sup>4</sup>) Diallylhexasulfid-Verb.  
 $[\text{Pt}\{(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{S}_3\}\text{Cl}_4]: 735.$   
 c) Phosphor-Verb. b.  
 c<sup>1</sup>) Phosphortrichlorid-Verb.  
 $[\text{Pt}(\text{PCl}_3)\text{Cl}_4]: 735.$   
 c<sup>2</sup>) Alkylphosphit-Verb.  
 $[\text{Pt}\{\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\}\text{X}_4].$   
 Allgemeines: 735.  
 1. Tetrachloro-Verb.: 736.  
 2. Dichlorodibromo-Verb.: 736.  
 c<sup>3</sup>) Trialkylphosphat-Verb. b.  
 c<sup>3</sup>, a)  $[\text{Pt}\{\text{OP}(\text{OCH}_3)_3\}\text{Cl}_2\text{Br}_2]_2: 736.$   
 c<sup>3</sup>, b)  $[\text{Pt}\{\text{OP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\}\text{X}_4]_2.$   
 1. Tetrachloro-Verb.: 736.  
 2. Dichlorodibromo-Verb.: 736.  
 B.  $[\text{PtAX}_5]\text{R}$ -Typus.  
 a) Ammoniak-Verbindung.  
 Pentachloroamminplatinate.  
 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]\text{R}.$   
 1.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]\text{K}, \text{H}_2\text{O}: 737.$   
 2.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]_2[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]: 737.$   
 b) Verb. des Pyridins und seiner Homologen.

- b<sup>1</sup>) Pentachloropyridinplatinat.  
 $[Pt(C_5H_5N)Cl_5]R=MR.$   
 1.  $MH.C_6H_5N: 737.$   
 2.  $MK: 738.$   
 3.  $MRb: 738.$   
 4.  $MCs: 738.$   
 5.  $MLi.xH_2O: 739.$   
 6.  $MNa.xH_2O: 739.$   
 7.  $M_2[Pt(C_5H_5N)_4Cl_2].2H_2O: 739.$

b<sup>2</sup>) Pentachloropikolinplatinat.  
 $[Pt(C_6H_7N)Cl_5]H.C_6H_7N: 739.$

b<sup>3</sup>) Pentachlorolutidinplatinat.  
 $[Pt(C_7H_9N)Cl_5]H.C_7H_9N: 739.$

b<sup>4</sup>) Pentachlorocollidinplatinat.  
 $[Pt(C_8H_{11}N)Cl_5]H.C_8H_{11}N: 739.$

c) Verbb. des Pyrazins und seiner Homologen.

c<sup>1</sup>) Pentachloropyrazinplatinat.  
 $[Pt(C_4H_4N_2)Cl_5]H.C_4H_4N_2: 739.$

c<sup>2</sup>) Dimethylpyrazin-Verb.  
 $[Pt(C_6H_8N_2)Cl_5]H.C_6H_8N_2(2,5): 739.$

c<sup>3</sup>) Trimethylpyrazin-Verb.  
 $[Pt(C_7H_{10}N_3)Cl_5]H.C_7H_{10}N_3(2,3,6): 740.$

c<sup>4</sup>) 2,5-Dimethyl-3-äthylpyrazin-Verb.  
 $[Pt(C_8H_{12}N_2)Cl_5]H: 740.$

d) Pentachloroguaninplatinisäure.  
 $[Pt(C_5N_5H_5O)Cl_5]H.2H_2O: 740.$

**II. Mehrkernige Platinaminsalze.**

Allgemeines: 740.

A. Di-x-hexammin-μ-diaminodiplatinisalze.

$[X(NH_3)_3Pt(NH_2)_2Pt(NH_3)_3X]Y_4.$

a) X = (OH). Dihydroxosalze. RY<sub>4</sub>.

1. R(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.

α) Wasserfrei: 741.

β) Mit 2H<sub>2</sub>O: 741.

2. R(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O: 741.

3. RCl<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O: 741.

4. R(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>: 741.

5. R(Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>: 741.

b) X = (NO<sub>3</sub>). Dinitratsalz. RY<sub>4</sub>.

R(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.4H<sub>2</sub>O: 742.

c) X = Br. Dibromosalze. RY<sub>4</sub>.

1. R(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O: 742.

2. R(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O: 742.

3. RCl<sub>4</sub>: 742.

d) X = J. Dijodosalze. RY<sub>4</sub>.

1. R(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.

α) Wasserfrei: 742.

β) Mit 3 oder 4H<sub>2</sub>O: 743.

2. R(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>: 743.

3. RJ<sub>4</sub>: 743.

4. R(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>: 743.

5. R(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>: 743.

B. Di-x-hexammin-μ-diiminodiplatinisalze.

$[X(NH_3)_3Pt(NH)_2Pt(NH_3)_3X]Y_2.$

a) X = (NO<sub>3</sub>). Dinitratsalz.

$[(NO_3)_3(NH_3)_3Pt(NH)_2Pt(NH_3)_3(NO_3)]SO_4.[Pt(NH_3)_4]SO_4(?) : 743.$

b) X = Br. Dibromosalz.

$[Br(NH_3)_3Pt(NH)_2Pt(NH_3)_3Br](NO_3)_2 : 744.$

c) X = J. Dijodosalze. RY<sub>2</sub>.

1. R(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O: 744.

2. RSO<sub>4</sub>. $[Pt(NH_3)_4]SO_4 : 744.$

3. RJ<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O: 745.

**III. Platiäke unbekannter Natur.**

A. Pt<sub>2</sub>A<sub>7</sub>X<sub>6</sub>-Typus.

Pt<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>7</sub>(OH)<sub>2</sub>(HCO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>: 745.

B. PtA<sub>3</sub>X<sub>3</sub>-Typus.

Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>: 746.

C. Pt<sub>2</sub>A<sub>4</sub>X<sub>2</sub>-Typus.

a) Pt<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>X<sub>2</sub> = MX<sub>2</sub>.

1. Allgemeines: 746.

2. M(OH)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O: 746.

3. M(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: 746.

4. MSO<sub>4</sub>: 747.

5. MCl<sub>2</sub>: 747.

b) Pt<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>X<sub>2</sub> = MX<sub>2</sub>.

1. MCl<sub>2</sub>.

α) Allein: 747.

β) MCl<sub>2</sub>.2[Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]: 748.

2. MBr<sub>2</sub>: 748.

D. Pt<sub>2</sub>A<sub>4</sub>X<sub>4</sub>-Typus.

Pt<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O: 749.

E. Pt<sub>4</sub>A<sub>6</sub>X<sub>6</sub>-Typus.

Pt<sub>4</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>J<sub>6</sub>: 749.

F. Pt<sub>2</sub>A<sub>4</sub>X<sub>5</sub>-Typus.

Pt<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>J<sub>5</sub>: 749.

G. Pt<sub>2</sub>A<sub>4</sub>X<sub>6</sub>-Typus.

a) Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>J<sub>6</sub>: 749.

b) Pt<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Br<sub>6</sub>: 749.

c) Pt<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>: 749.

H. PtA<sub>3</sub>X<sub>4</sub>-Typus.

a) 2PtCl<sub>2</sub>.3CO: 750.

b) 2PtCl<sub>2</sub>.3C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>S<sub>3</sub>: 750.

J. PtA<sub>3</sub>X<sub>5</sub>-Typus.

2PtS<sub>2</sub>.3(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S: 750.

K. Pt<sub>2</sub>AX<sub>10</sub>-Typus.

a) (OH)<sub>5</sub>Pt(NH<sub>3</sub>)Pt(OH)<sub>5</sub>: 750.

b) (OH)<sub>5</sub>Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)Pt(OH)<sub>5</sub>: 750.

L. Nitrosoverbindungen von Koefoed.

a) Ammoniak-Verb.

a<sup>1</sup>) Nitrosoplatidiammin-Verb.

Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>X<sub>2</sub>.NO.HY.

α) Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.NO.HNO<sub>3</sub>: 751.

β) Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>.NO.HCl: 751.

γ) Sulfatchlorid von Nitroso-

Platodiammin-sulfat-

chlorid (?): 752.

a<sup>2</sup>) Von fraglicher Konstitution.

Cl<sub>2</sub>[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.NO.HCl: 752.

a<sup>3</sup>) Nitroso-Platosammin-Verb.

[Trans].

α) Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)Cl.NO.HCl,

0.75 H<sub>2</sub>O: 752.

β) Pt<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)J<sub>3</sub>.2NO.2HJ,

6H<sub>2</sub>O: 753.

a<sup>4</sup>) Nitroso-Platosemidiammin-

Verb. [Cis].

α) Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.NO.HCl: 753.

β) Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)Cl.NO.HNO<sub>3</sub>:

753.

- a<sup>3</sup>) Nitroso-Platosamin-Platodiammin-sulfat-Verb.  
 $\text{Pt}_2\text{NH}_3)_6(\text{HSO}_4)_2\text{SO}_4, 2\text{NO}, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{HCl}: 754.$
- b) Alkylamin-Verbb.  
 b<sup>1</sup>)  $\text{Pt}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2(\text{NO})_2, \text{NO}, \text{HCl}: 754.$   
 b<sup>2</sup>)  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Cl}_2, \text{NO}, \text{HCl}, [\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\{(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Cl}_2\}]_2, \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}: 754.$   
 b<sup>3</sup>)  $\text{Pt}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_8(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2, 2\text{NO}, 2\text{HCl}, 2\text{H}_2\text{O}: 755.$   
 b<sup>4</sup>)  $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)(\text{OH})\text{Cl}, \text{NO}, \text{HCl}: 755.$   
 b<sup>5</sup>)  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2, \text{NO}, \text{HCl}, 2.5\text{H}_2\text{O}.$   
 a)  $\alpha$ -Verb.: 755.  
 $\beta$ )  $\beta$ -Verb.: 755.
- c) Pyridin-Verbb.  
 c<sup>1</sup>)  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{Cl}_2, \text{NO}, \text{HCl}, \text{H}_2\text{O}: 756.$   
 c<sup>2</sup>)  $\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Cl}_2, \text{NO}, \text{HNO}_2, \text{H}_2\text{O}: 756.$
- d) Sulfin-Verb.  
 $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2(\text{NO}_2)_2, \text{NO}, \text{HCl}$  mit  $2[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2\text{Cl}_2]: 756.$
- M. Verbindungen von Schützenberger.  
 a)  $\text{NH}_4\text{H.PtCl}_2, \text{H}_2\text{O}: 757.$   
 b)  $\text{PtPCl}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}: 757.$   
 c)  $\text{P}(\text{OH})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2, \text{Pt}, \text{N}_2\text{H}_4, 2\text{HCl}, \text{PtCl}_4$  oder  $[\text{PO}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2, \text{NH}_3, \text{Pt}, \text{NH}_2, \text{HCl}]_2, \text{PtCl}_4: 757.$   
 d)  $\text{Pt}_2, \text{NH}_3, \text{N}_2\text{H}_4, \text{F}_2\text{O}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4: 757.$   
 e) Weitere Produkte: 757.
- N. Produkte der Einwirkung von  $\text{NH}_3$  auf  $\text{PtCl}_4: 757.$
- O. Prodd. der Einw. von  $\text{NH}_3$  auf eine durch  $\text{SO}_2$  reduzierte Lsg. von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6: 758.$
- P. Prod. der Einw. von  $\text{NH}_3$  auf  $\text{PtJ}_4: 758.$

## Platin und Kalium.

- I. Platinkalium: 759.
- II. Platin, Kalium und Sauerstoff.
- A. Kaliumplatoxyd. Kaliumplatinit: 759.
- B. Kaliumplatinioxyde. Kaliumplatinate.  
 a) Von unbekannter Zusammensetzung: 759.  
 b)  $\text{K}_2\text{O}, \text{PtO}_2, 3\text{H}_2\text{O}.$   
 $\alpha$ ) Einfach: 759.  
 $\beta$ ) Komplex.  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{OH})_6: 759.$
- C.  $\text{K}_2\text{O}, 3\text{PtO}_3: 760.$
- III. Platin, Kalium und Stickstoff.
- A. Kaliumplatonitrite.  
 a)  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4.$   
 $\alpha$ ) Allein.  
 Allgemeines: 760.  
 $\alpha^1$ ) Wasserfrei: 760.  
 $\alpha^2$ ) Mit  $2\text{H}_2\text{O}: 762.$   
 $\beta$ )  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4, \text{N}_2\text{O}_4: 763.$   
 b)  $\text{K}_2\text{H}_4\text{Pt}_3\text{O}(\text{NO}_2)_6, 3\text{H}_2\text{O}: 763.$   
 c)  $\text{K}_4\text{Pt}_3\text{O}(\text{NO}_2)_3, 2\text{H}_2\text{O}: 764.$
- B. Kaliumplatininitrat. Basisch: 764.

## IV. Platin, Kalium und Schwefel.

- A. Kaliumplatin-sulfide.  
 a) Von fraglicher Formel: 764.  
 b)  $\text{K}_2\text{S}, \text{PtS}: 764.$   
 c)  $\text{K}_2\text{S}, 3\text{PtS}, \text{PtS}_2: 764.$
- B. Kaliumplatin-sulfite.  
 a) Kaliumplatosulfite.  
 $\alpha^1$ )  $3\text{K}_2\text{SO}_3, \text{PtSO}_3, x\text{H}_2\text{O}.$   
 $\alpha$ ) Mit  $1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}: 765.$   
 $\beta$ ) Mit  $2\text{H}_2\text{O}: 765.$   
 $\alpha^2$ )  $6\text{K}_2\text{O}, 2\text{PtO}, 10\text{SO}_2, 5\text{H}_2\text{O}(\text{?}): 765.$   
 b) Kaliumplatinisulfit.  
 $\text{K}_2\text{PtO}(\text{SO}_3)_2, \text{H}_2\text{O}: 766.$
- C. Kaliumplatin-sulfate.  
 a) Kaliumplatosulfat.  
 $\alpha$ ) Ohne Formelangabe(?): 766.  
 $\beta$ )  $\text{K}_6\text{Pt}(\text{SO}_4)_4, 4\text{H}_2\text{O}: 766.$   
 b)  $\text{K}_2\text{SO}_4, \text{Pt}_2(\text{SO}_4)_3, 2\text{H}_2\text{O}: 766.$   
 c) Kaliumplatinisulfate. Basisch.  
 $\alpha$ ) Ohne Formelangabe: 767.  
 $\beta$ )  $3\text{K}_2\text{SO}_4, \text{Pt}_{10}\text{O}_{10}(\text{SO}_4)_2, 34\text{H}_2\text{O}: 767.$   
 $\gamma$ )  $5\text{K}_2\text{SO}_4, \text{Pt}_{18}\text{O}_{22}(\text{SO}_4)_4, 34\text{H}_2\text{O}: 767.$
- D. Kaliumplatoamid-sulfonat.  
 $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NH}_2, \text{SO}_3)_4, 2\text{H}_2\text{O}: 767.$

## V. Platin, Kalium und Fluor.

Kaliumplatinfluorid: 767.

## VI. Platin, Kalium und Chlor.

### VI<sup>a</sup>. Kaliumplatinchloride.

- A. Kaliumchloroplatinit.  
 $\text{K}_2\text{PtCl}_4.$   
 Allgemeines: 767.  
 Darstellung: 767.  
 Eigenschaften: 770.
- B. Kaliumchloroplatinat.  
 $\text{K}_2\text{PtCl}_6.$   
 Allgemeines: 772.  
 Darstellung: 772.  
 Eigenschaften destrocknen: 773.  
 Löslichkeit: 774.  
 Eigenschaften der Lsgg.: 775.  
 Analysen: 776.

### VI<sup>b</sup>. Mit Sauerstoff.

- A.  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{OH})\text{Cl}_3: 776.$   
 B.  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{OH})\text{Cl}_5: 776.$

### VI<sup>c</sup>. Mit Stickstoff.

- A. Kaliumplatinchloride-NH<sub>3</sub>.  
 a)  $\text{KPtCl}_3, \text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}: 777.$   
 b)  $\text{KPtCl}_5, \text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}: 777.$
- B.  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO})\text{Cl}_5(\text{?}): 777.$
- C. Kaliumplatinnitritchloride.  
 C<sup>1</sup>. Kaliumplatinnitritchloride.  
 a)  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_3\text{Cl}, 2\text{H}_2\text{O}: 777.$   
 b)  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2: 777.$   
 c)  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)\text{Cl}_3(\text{?}): 778.$   
 C<sup>2</sup>. Kaliumplatinnitritchloride.  
 a)  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4\text{Cl}_2: 778.$   
 b)  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_3\text{Cl}_2: 778.$   
 c)  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)\text{Cl}_5, \text{H}_2\text{O}: 779.$
- D.  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4, \text{HCl}: 779.$

VJ<sup>a</sup>. Mit Schwefel.

- A. KCl, KPt(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (?): 779.
- B. Kaliumplatosulfitchlorid-Verbb.
  - a) (NH<sub>4</sub>)KSO<sub>3</sub>, KPt(SO<sub>3</sub>)Cl, 3H<sub>2</sub>O: 779.
  - b) 2NH<sub>4</sub>Cl, KPt(SO<sub>3</sub>)Cl: 780.
  - c) 2KCl, KPt(SO<sub>3</sub>)Cl: 780.
- C. Platoamido- und -Imidosulfonat-Verbb.
  - a) 2KCl, Pt(SO<sub>3</sub>.NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.
    - α) Trans-. Wasserfrei: 780.
    - β) Cis-. Mit 2H<sub>2</sub>O: 781.
  - b) 2KCl, K<sub>2</sub>Pt(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>: 781.

VII. Platin, Kalium und Brom.

- A. Kaliumplatinbromide.
  - a) K<sub>2</sub>PtBr<sub>4</sub>.
    - α) Wasserfrei: 782.
    - β) Mit 2H<sub>2</sub>O: 782.
  - b) K<sub>2</sub>PtBr<sub>6</sub>: 782.
- B. Kaliumplatinnitritbromide.
  - B<sup>1</sup>. Kaliumplatonitritbromide.
    - a) K<sub>2</sub>Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Br, 2H<sub>2</sub>O: 784.
    - b) K<sub>2</sub>Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O: 784.
  - B<sup>2</sup>. Kaliumplatininitritbromide.
    - a) K<sub>2</sub>Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>: 785.
    - b) K<sub>2</sub>Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>: 785.
    - c) K<sub>2</sub>Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>: 786.
    - d) K<sub>2</sub>Pt(NO<sub>2</sub>)Br<sub>5</sub> (?): 786.
- C. K<sub>2</sub>Pt(NO)(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Br<sub>3</sub> (?): 786.
- D. 2KBr, Pt(SO<sub>3</sub>.NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>: 786.
- E. Kaliumplatinichloridbromide.
  - a) Allgemeines: 786.
  - b) K<sub>2</sub>PtCl<sub>5</sub>Br: 787.
  - c) K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>: 787.
  - d) K<sub>2</sub>PtCl<sub>3</sub>Br<sub>3</sub>: 788.
  - e) K<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>: 788.
  - f) K<sub>2</sub>PtClBr<sub>5</sub>: 788.

VIII. Platin, Kalium und Jod.

- A. Kaliumplatinjodide.
  - a) Kaliumplatoptatinjodid (?): 788.
  - b) K<sub>2</sub>PtJ<sub>6</sub>: 788.
- B. K<sub>2</sub>Pt(NO)J<sub>5</sub> (?): 789.
- C. Kaliumplatinnitritjodide.
  - C<sup>1</sup>. K<sub>2</sub>Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>J<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O: 789.
  - C<sup>2</sup>. Kaliumplatininitritjodide.
    - a) Von fraglicher Zus.: 789.
    - b) K<sub>2</sub>Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>J<sub>4</sub>: 790.
    - c) K<sub>2</sub>Pt(NO<sub>2</sub>)J<sub>5</sub>: 790.
- D. 2KJ, Pt(SO<sub>3</sub>.NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>: 790.

IX. Platin, Kalium und Phosphor.

K<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>, PtO (?): 791.

X. Platin, Kalium und Kohlenstoff.

X<sup>a</sup>. Mit Sauerstoff.

- Kaliumplatinooxalate.
  - a) Kaliumplatooxalate.
    - a<sup>1</sup>) K<sub>2</sub>Pt(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, xH<sub>2</sub>O.
      - Allgemeines: 791.
      - α) Mit 2H<sub>2</sub>O.
        - α<sup>1</sup>) Hell: 791.
        - α<sup>2</sup>) Dunkel: 791.
      - β) Mit 3H<sub>2</sub>O: 792.
    - a<sup>2</sup>) K<sub>2</sub>Pt<sub>2</sub>H(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>6</sub>, 6H<sub>2</sub>O: 792.
  - b) K<sub>2</sub>Pt<sub>5</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>10</sub>, 12(12.5)H<sub>2</sub>O: 792.
  - c) K<sub>2</sub>PtO(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O: 792.

X<sup>b</sup>. Mit Stickstoff.

A. Kaliumplatinocyanide.

- a) Kaliumplatoocyanide.
  - a) K<sub>2</sub>Pt(CN)<sub>4</sub>.
    - α<sup>1</sup>) Wasserfrei: 793.
    - α<sup>2</sup>) Mit 1H<sub>2</sub>O: 793.
    - α<sup>3</sup>) Mit 3H<sub>2</sub>O.
      - Bildung: 793.
      - Darstellung: 794.
      - Eigenschaften: 795.
  - β) 2KCN, 5K<sub>2</sub>Pt(CN)<sub>4</sub>, 21H<sub>2</sub>O (?): 797.
- b) 3K<sub>2</sub>Pt(CN)<sub>4</sub>, KPt(CN)<sub>4</sub>, 6H<sub>2</sub>O: 798.
- c) Verbindungen des dreiwertigen Platins.
  - α) KPt(CN)<sub>4</sub>, xH<sub>2</sub>O: 799.
  - β) K<sub>2</sub>Pt(CN)<sub>5</sub>, xH<sub>2</sub>O.
    - β<sup>1</sup>) Mit 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O: 799.
    - β<sup>2</sup>) Mit 3H<sub>2</sub>O: 800.
  - d) K<sub>2</sub>Pt(CN)<sub>6</sub>, 3H<sub>2</sub>O (?): 800.

- B. KPt(CN)<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>: 800.
- C. K<sub>2</sub>Pt(CN)<sub>4</sub> mit O, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u. HNO<sub>3</sub> (?).
  - a) Allgemeines: 800.
  - b) 6[K<sub>2</sub>Pt(CN)<sub>4</sub>, 3H<sub>2</sub>O]O: 800.
  - c) 3[K<sub>2</sub>Pt(CN)<sub>4</sub>, 3H<sub>2</sub>O]H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 800.
  - d) 3[K<sub>2</sub>Pt(CN)<sub>4</sub>, 3H<sub>2</sub>O]HNO<sub>3</sub>: 801.
- D. K<sub>2</sub>Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), H<sub>2</sub>O: 801.
- E. Kaliumplatininitratcyanid mit Kaliumplatoocyanid.
  - [K<sub>2</sub>Pt(CN)<sub>4</sub>]<sub>6</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: 802.

X<sup>c</sup>. Mit Schwefel.

A. Kaliumplatinrhodanide.

- a) K<sub>2</sub>Pt(SCN)<sub>4</sub>.
  - α) Allein: 802.
  - β) Mit Ammoniak: 802.
  - γ) Mit Methylaminen: 802.
- b) K<sub>2</sub>Pt(SCN)<sub>6</sub>.
  - α) Allein.
    - α<sup>1</sup>) Wasserfrei: 802.
    - α<sup>2</sup>) Mit 2H<sub>2</sub>O: 803.
  - β) Mit Ammoniak: 804.
  - γ) Mit Methylaminen: 804.

B. 9K<sub>2</sub>Pt(CN)<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>Pt(SO<sub>4</sub>)(CN)<sub>4</sub>, xH<sub>2</sub>O (?): 804.

C. KPt(SCN)<sub>3</sub>, CO: 804.

X<sup>d</sup>. Mit Selen.

- K<sub>2</sub>Pt(SCN)<sub>6</sub>.
  - α) Allein.
    - α<sup>1</sup>) Wasserfrei: 804.
    - α<sup>2</sup>) Mit 2 Mol. H<sub>2</sub>O: 805.
  - β) Mit Ammoniak: 805.

X<sup>e</sup>) Mit Chlor.

A. Kaliumplatochlorid mit Olefinen.

- a) KPtCl<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O: 805.
- b) KPtCl<sub>3</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, H<sub>2</sub>O: 805.
- c) KPtCl<sub>3</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>, H<sub>2</sub>O: 805.

B. KPtCl<sub>3</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>OH: 805.

C. K<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O: 805.

D. KPtCl<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>: 805.

E. Kaliumplatinichlorid mit Methylaminen: 805.

F. K<sub>2</sub>PtCl<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N: 805.

G. Kaliumplatinchloridecyanide.

- a)  $2K_2Pt(CN)_4, K_2PtCl(CN)_4,$   
 $11(9?)H_2O.$  Oder  $3[K_2Pt$   
 $(CN)_4, 3H_2O]Cl$  (bzw.  $HCl$ ):  
 805.
- b)  $K_2PtCl_2(CN)_4.$   
 b<sup>1</sup>) Allein.  
 a) Wasserfrei: 806.  
 β) Mit  $2H_2O$ : 806.  
 b<sup>2</sup>)  $5K_2Pt(CN)_4, K_2PtCl_2(CN)_4,$   
 $21H_2O$ : 807.
- H.  $KPtCl_2(NH_2, CH_2, CO_2)$ : 807.  
 J.  $KPtCl_2(NH_2, CH_3, CH, CO_2)$ : 807.  
 K.  $K_2PtCl_5(CNO), H_2O$ : 808.  
 L.  $K_2PtCl_2(SCN)_4(?)$ : 808.

## Xf. Mit Brom.

- A.  $KPtBr_3, C_5H_4, H_2O$ : 808.  
 B.  $KPtBr_3, C_5H_5, OH$ : 808.  
 C. Kaliumplatinbromidcyanide.  
 a)  $2K_2Pt(CN)_4, K_2PtBr(CN)_4,$   
 $3H_2O.$  Oder  $3[K_2Pt(CN)_4,$   
 $3H_2O]Br$ : 808.  
 b)  $K_2PtBr_2(CN)_4.$   
 b<sup>1</sup>) Allein.  
 α) Wasserfrei: 808.  
 β) Mit  $2H_2O$ : 809.  
 b<sup>2</sup>) Mit Kaliumplatoocyaniden.  
 α)  $5K_2Pt(CN)_4, K_2PtBr_2$   
 $(CN)_4(?)$ : 809.  
 β)  $6K_2Pt(CN)_4, K_2PtBr_2$   
 $(CN)_4.$   
 β<sup>1</sup>) Wasserfrei: 809.  
 β<sup>2</sup>) Mit  $16H_2O$ : 809.  
 D.  $K_2PtCl_2(SCN)_4(?)$ : 809.

## Xg. Mit Jod.

- A.  $KPtJ_3, CO$ : 809.  
 B. Kaliumplatinjodidcyanide.  
 a) Platoptinialsalz(?): 809.  
 b)  $K_2PtJ_2(CN)_4$ : 809.

## Platin und Rubidium.

- I. Platin, Rubidium und Stickstoff.  
 $Rb_2Pt(NO_2)_4.$   
 a) Wasserfrei: 810.  
 β) Mit  $2H_2O$ : 810.
- II. Platin, Rubidium und Schwefel.  
 $Rb_6Pt_6(SO_4)_4, 17H_2O$ : 811.
- III. Platin, Rubidium und Halogene.  
 A. Rubidiumplatinchloride.  
 a)  $Rb_2PtCl_4$ : 811.  
 b)  $Rb_2PtCl_6$ : 811.  
 B.  $Rb_2PtBr_6$ : 812.  
 C. Platin, Rubidium und Jod.  
 a)  $Rb_2PtJ_3$ : 812.  
 b)  $Rb_2Pt(NO_2)_2J_2, 2H_2O$ : 812.
- IV. Platin, Rubidium und Kohlenstoff.  
 A. Rubidiumplatinocyanide.  
 a)  $Rb_2Pt(CN)_4, 3H_2O$ : 812.  
 b)  $RbPt(CN)_4, xH_2O$ : 812.  
 B.  $RbPtCl_5, C_5H_5N$ : 813.

## Platin und Cäsium.

- I. Platin, Cäsium und Stickstoff.  
 $Cs_2Pt(NO_2)_4$ : 813.
- II. Platin, Cäsium und Schwefel.  
 Cäsiumplatosulfid: 813.
- III. Platin, Cäsium und Halogene.  
 A. Cäsiumplatinchloride.  
 a)  $Cs_2PtCl_4$ : 813.  
 b)  $2CsCl.PtCl_3$ : 814.  
 c)  $Cs_2PtCl_6$ : 814.  
 B.  $Cs_2PtBr_6$ : 814.  
 C.  $Cs_2PtJ_6$ : 814.  
 D.  $Cs_2Pt(NO_2)_2J_2, 2H_2O$ : 814.
- IV. Platin, Cäsium und Kohlenstoff.  
 A.  $Cs_2Pt(CN)_4$ : 815.  
 B.  $CsPtCl_5, C_5H_5N$ : 815.

## Platin und Lithium.

- I. Platin, Lithium und Stickstoff.  
 $Li_2Pt(NO_2)_4, 3H_2O$ : 815.
- II. Platin, Lithium und Halogene.  
 A. Lithiumplatinchloride.  
 a)  $Li_2PtCl_4, 6H_2O$ : 815.  
 b)  $Li_2PtCl_6, 6H_2O$ : 816.  
 B. Lithiumpentachlorplatinat.  
 $Li_2Pt(OH)Cl_5$ : 816.  
 C.  $Li_2Pt(OH)_2Br_4$ : 816.  
 D.  $Li_2Pt(NO_2)_2J_2, 6H_2O$ : 816.
- III. Platin, Lithium und Kohlenstoff.  
 A. Lithiumplatinocyanide.  
 a)  $Li_2Pt(CN)_4, 3(?)H_2O$ : 817.  
 b)  $2Li_2Pt(CN)_4, LiPt(CN)_4$ : 817.  
 c) Verbindungen von Pt...  
 α)  $LiPt(CN)_4, xH_2O$ : 817.  
 β)  $Li_2Pt(CN)_6.$   
 β<sup>1</sup>) Wasserfrei: 817.  
 β<sup>2</sup>) Mit  $1H_2O$ : 817.  
 β<sup>3</sup>) Mit  $2H_2O$ : 817.  
 β<sup>4</sup>) Mit  $3H_2O$ : 818.  
 β<sup>5</sup>) Mit  $5H_2O$ : 818.  
 B.  $NH_2OH, HCN, LiPt(CN)_3, 3H_2O$ : 818.  
 C.  $LiPtCl_5, C_5H_5N, xH_2O$ : 818.  
 D.  $Li_2PtBr_2(CN)_4, xH_2O$ : 818.
- IV. Platin, Lithium und die übrigen Alkalimetalle.  
 A.  $KLiPt(CN)_4, 3(?)H_2O$ : 818.  
 B.  $RbLiPt(CN)_4$ : 819.

## Platin und Natrium.

- I. Platinatrium: 820.
- II. Platin, Natrium und Sauerstoff.  
 A. Natriumplatininit: 820.  
 B. Natriumplatinat.  
 a) Ohne Formelangabe: 820.  
 b)  $Na_2O, 5PtO_2, 9H_2O$ : 820.  
 c)  $Na_2O, 3PtO_2, 6H_2O$ : 820.  
 d)  $Na_2O, PtO_2, 3H_2O$ : 821.
- III. Platin, Natrium und Stickstoff.  
 A.  $Na_2Pt(NO_2)_4$ : 821.  
 B. Natriumplatininitrat. Basisch: 822.

## IV. Platin, Natrium und Schwefel.

- A. Natriumplatinsulfide.  
 a) Von nicht angegebener Zusammensetzung: 822.  
 b) Natriumsulfoplatinat.  $\text{Na}_2\text{PtS}_2$ : 822.  
 c) Natriumsulfoplatinatplatinate.  
 $\alpha$ )  $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{Pt}_2\text{S}_2$ : 822.  
 $\beta$ )  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{Pt}_2\text{S}_2$ : 823.  
 B.  $2\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $3\text{PtS}$ : 824.  
 C. Natriumplatinsulfite.  
 a) Natriumplatosulfite.  
 $\alpha$ )  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{PtSO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ : 824.  
 $\beta$ )  $3\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{PtSO}_3$ .  
 $\beta^1$ ) Wasserfrei: 824.  
 $\beta^2$ ) Mit  $1\frac{1}{2}$  (oder 7?)  $\text{H}_2\text{O}$ : 824.  
 $\beta^3$ ) Mit  $2\text{H}_2\text{O}$ : 825.  
 b)  $\text{Na}_4\text{PtO}(\text{SO}_3)_3$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$ : 826.  
 D. Natriumplatinsulfate.  
 a) Mit  $\text{Pt}^{\dots}$ .  
 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Pt}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $8\text{H}_2\text{O}$ : 826.  
 b) Mit  $\text{Pt}^{\dots}$ . Basisch: 826.  
 E. Natriumplatothiosulfate.  
 a) Zweifelhafte Verb.: 826.  
 b)  $3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PtS}_2\text{O}_3$ ,  $10\text{H}_2\text{O}$ : 826.  
 c)  $4\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PtS}_2\text{O}_3$ ,  $10\text{H}_2\text{O}$ : 827.  
 d)  $6\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PtS}_2\text{O}_3$ ,  $19\text{H}_2\text{O}$ : 827.  
 F.  $\text{Na}_2\text{Pt}(\text{SO}_3)_2$ ,  $2\text{NH}_3$ , 4 (bzw. 5)  $\text{H}_2\text{O}$ : 827.  
 G. Natriumplatoamidosulfonat.  
 $\text{Na}_2\text{Pt}(\text{SO}_3\text{.NH}_2)_4$ ,  $x\text{H}_2\text{O}$ : 827.

## V. Platin, Natrium und Halogene.

V<sup>a</sup>. Platin, Natrium und Fluor.  
 Natriumplatinfluorid: 827.

V<sup>b</sup>. Platin, Natrium und Chlor.

- A. Natriumplatinchloride.  
 a)  $\text{Na}_2\text{PtCl}_4$ .  
 $\alpha$ ) Wasserfrei: 827.  
 $\beta$ ) Mit  $4\text{H}_2\text{O}$ : 827.  
 b)  $\text{Na}_3\text{PtCl}_6$ .  
 $\alpha$ ) Wasserfrei: 828.  
 $\beta$ ) Mit  $6\text{H}_2\text{O}$ : 828.  
 B. Natriumplatinoxychloride.  
 a) Von fraglicher Zusammensetzung: 830.  
 b)  $\text{Na}_2\text{Pt}(\text{OH})_2\text{Cl}$ . Natriumdihydroxotetrachlorplatinat: 830.  
 c)  $\text{Na}_2\text{Pt}(\text{OH})\text{Cl}_5$ : 830.  
 C. Stickstoffhaltige Verbindungen.  
 a) Natriumplatinchloride mit Ammoniak.  
 $\alpha$ ) Natriumchloroplatinat-Ammoniak: 830.  
 $\beta$ ) Natriumchloroplatinat-Ammoniak: 830.  
 b) Natriumchloroplatinat mit Methylaminen: 831.  
 c)  $2\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NaPt}(\text{SO}_3)\text{Cl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ : 831.

V<sup>c</sup>. Platin, Natrium und Brom.

- A.  $\text{Na}_2\text{PtBr}_6$ .  
 $\alpha$ ) Wasserfrei: 831.  
 $\beta$ ) Mit  $6\text{H}_2\text{O}$ : 831.  
 B.  $\text{Na}_2\text{Pt}(\text{OH})_2\text{Br}_2$ : 831.

V<sup>d</sup>. Platin, Natrium und Jod.

- A.  $\text{Na}_2\text{PtJ}_6$ ,  $6\text{H}_2\text{O}$ : 831.  
 B.  $\text{Na}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{J}_2$ ,  $4\text{H}_2\text{O}$ : 832.

VI. Platin, Natrium und Phosphor.

- A.  $\text{Na}_3\text{PtOPO}_3$  (?): 832.  
 B. Natriumplatinphosphat: 832.

VII. Platin, Natrium und Bor: 832.

VIII. Platin, Natrium und Kohlenstoff.

A. Natriumplatinoxalate.

- a)  $\text{Na}_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ,  $x\text{H}_2\text{O}$ .  
 $\alpha$ ) Hell.  
 $\alpha^1$ ) Mit  $4\text{H}_2\text{O}$ : 833.  
 $\alpha^2$ ) Mit  $5\text{H}_2\text{O}$ : 833.  
 $\beta$ ) Dunkel [?]. Mit  $4\text{H}_2\text{O}$ : 833.  
 b)  $4\text{Na}_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ,  $\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ,  $20\text{H}_2\text{O}$ : 834.

B. Natriumplatincyanide.

- a) Natriumplatinocyanide.  
 $\alpha$ )  $\text{Na}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$ .  
 $\alpha^1$ ) Wasserfrei: 834.  
 $\alpha^2$ ) Mit  $3\text{H}_2\text{O}$ : 834.  
 $\beta$ )  $\text{Na}_2\text{Pt}_5(\text{CN})_{22}$ ,  $28\text{H}_2\text{O}$  [?]: 835.  
 b)  $\text{NaPt}(\text{CN})_4$ ,  $x\text{H}_2\text{O}$ .  
 $\alpha$ ) Allein: 835.  
 $\beta$ )  $2\text{Na}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$ ,  $\text{NaPt}(\text{CN})_4$ : 835.

C.  $\text{Na}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$ ,  $3\text{NH}_3$ : 835.

D.  $(\text{NH}_4)\text{NaPt}(\text{CN})_4$ : 836.

E.  $\text{Na}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ : 836.

F.  $\text{Na}_2\text{Pt}(\text{SCN})_6$ : 836.

G.  $\text{NaPtCl}_5$ ,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ : 836.

H.  $\text{Na}_2\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ,  $8\text{H}_2\text{O}$ : 836.

J.  $\text{Na}_2\text{PtBr}_2(\text{CN})_4$ ,  $x\text{H}_2\text{O}$ : 837.

IX. Platin, Natrium und Kalium.

A. Kaliumnatriumplatinocyanid.

- a) Allgemeines: 837.  
 b)  $\text{KNaPt}(\text{CN})_4$ .  
 $\alpha$ ) Wasserfrei: 837.  
 $\beta$ ) Mit  $3\text{H}_2\text{O}$ : 837.

B.  $\text{KNaPt}(\text{CN})_4$  mit  $\text{NH}_3$  bzw. mit Methylaminen: 838.

## Platin und Baryum.

I. Pt u. Ba allein, mit Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel.

A. Platinbaryum: 838.

B. Baryumplatinate.

- a) Von fraglicher Zusammensetzung: 838.  
 b)  $3\text{BaO}$ ,  $\text{PtO}_2$ : 838.  
 c)  $\text{BaPtO}_3$ .  
 $\alpha$ ) Wasserfrei (?): 839.  
 $\beta$ ) Mit  $1\text{H}_2\text{O}$ : 839.  
 $\gamma$ ) Mit  $4\text{H}_2\text{O}$ : 839.

C.  $\text{BaPt}(\text{NO}_2)_4$ ,  $3\text{H}_2\text{O}$ : 839.

D. Doppelsulfate.

- a)  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{Pt}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $8\text{H}_2\text{O}$ : 840.  
 b) Baryumplatinisulfat [?]: 840.

E.  $\text{BaPt}(\text{SO}_3)_2$ ,  $2\text{NH}_3$ , 1 bzw.  $3\text{H}_2\text{O}$ : 840.

II. Pt, Ba u. Halogene.

A. Baryumplatinchloride.

- a)  $\text{BaPtCl}_4$ ,  $3\text{H}_2\text{O}$ : 840.  
 b)  $\text{BaPtCl}_6$ .

- $\alpha$ ) Wasserfrei: 840.  
 $\beta$ ) Mit  $1\text{H}_2\text{O}$ : 840.  
 $\gamma$ ) Mit  $6\text{H}_2\text{O}$ : 840.  
 $\delta$ ) Mit  $8\text{H}_2\text{O}$ : 841.
- B. Baryumplatinoxychloride.
- a) Von fraglicher Zusammensetzung: 841.
- b)  $\text{BaPt}(\text{OH})_2\text{Cl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .  
 $\alpha$ ) Mit  $\frac{1}{4}\text{H}_2\text{O}$ : 841.  
 $\beta$ ) Mit  $1\text{H}_2\text{O}$ : 842.
- c)  $\text{Ba}_5\text{Pt}_5\text{O}_{12}\text{Cl}_6 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ : 842.  
d)  $\text{BaPt}(\text{OH})\text{Cl}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ : 842.
- C. Baryumplatinchloride mit Ammoniak.
- a)  $\text{BaPtCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ : 842.  
b)  $\text{BaPtCl}_6 \cdot 5$  bzw.  $6\text{NH}_3$ : 842.
- D.  $(\text{NH}_4)_6\text{Ba}_3\text{Pt}_3(\text{SO}_3)_3\text{Cl}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ : 842.  
E.  $\text{BaPtBr}_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ : 843.  
F.  $\text{BaPt}(\text{OH})_2\text{Br}_4$  (?): 843.  
G. Baryumjodoplatinat: 843.  
H.  $\text{BaPt}(\text{NO}_2)_2\text{J}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ : 843.
- III. Pt, Ba u. Kohlenstoff.
- A.  $\text{BaPt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .  
a) Hell. Mit  $2\text{H}_2\text{O}$ : 844.  
b) Dunkel. Mit  $3\text{H}_2\text{O}$ : 844.
- B. Baryumplatocyanide.
- a)  $\text{BaPt}(\text{CN})_4$ .  
 $\alpha$ ) Wasserfrei: 844.  
 $\beta$ ) Mit  $2\text{H}_2\text{O}$ : 844.  
 $\gamma$ ) Mit  $4\text{H}_2\text{O}$ : 844.
- b)  $\text{Ba}_6\text{Pt}_5(\text{CN})_{22} \cdot 22\text{H}_2\text{O}$  [?]: 847.
- C.  $\text{BaPt}(\text{CN})_4$  mit  $\text{NH}_3$  bzw. mit Methylaminen.
- a)  $\text{BaPt}(\text{CN})_4 \cdot 1,5$  bzw.  $6\text{NH}_3$ : 847.  
b)  $\text{BaPt}(\text{CN})_4 \cdot 4\text{CH}_3\text{NH}_2$  und  
 $\text{BaPt}(\text{CN})_4 \cdot 4(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ : 847.
- D.  $\text{BaPt}(\text{NO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ : 847.  
E.  $\text{BaPt}(\text{SCN})_6$ .  
a) Allein: 848.  
b) Mit Ammoniak: 848.
- F. Baryumplatosulfite-Anilin.
- a)  $\text{BaO} \cdot \text{BaPt}(\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ : 848.  
b)  $\text{BaPt}(\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ : 848.
- G.  $\text{BaPtCl}_2(\text{CN})_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ : 848.  
H. Baryumplatinbromidecyanide.  
a) Platoplatini-Verb. (?): 849.  
b)  $\text{BaPtBr}_3(\text{CN})_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ : 849.
- J.  $\text{BaPtJ}_2(\text{CN})_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ : 850.
- IV. Pt, Ba u. Alkalimetalle.
- A.  $\text{K}_2\text{BaPt}_2(\text{CN})_8 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ : 850.  
B.  $\text{K}_2\text{BaPt}_2(\text{NO}_2)_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ : 850.  
C.  $\text{Rb}_2\text{BaPt}_2(\text{CN})_8 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ : 850.

### Platin und Strontium.

- I. Pt, Sr u. Sauerstoff, bzw. Stickstoff.
- A. Strontiumplatinate: 851.  
B.  $\text{SrPt}(\text{NO}_2)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ : 851.
- II. Pt, Sr u. Halogene.
- A. Strontiumplatinchloride.  
a)  $\text{SrPtCl}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ : 851.  
b)  $\text{SrPtCl}_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ : 851.
- B. Strontiummonochlorplatinat.  
 $\text{SrPt}(\text{OH})_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ : 852.
- C.  $\text{SrPtBr}_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ : 852.  
D.  $\text{SrPt}(\text{NO}_2)_2\text{J}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ : 852.

### III. Pt, Sr u. Kohlenstoff.

- A.  $\text{SrPt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .  
a) Dunkel.  
 $\alpha$ ) Mit  $3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ : 852.  
 $\beta$ ) Mit  $6\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ : 852.  
b) Hell. Mit  $3\text{H}_2\text{O}$ : 853.
- B. Strontiumplatincyanide.
- B<sup>1</sup>. Plato-Verbb.  
a)  $\text{SrPt}(\text{CN})_4$ .  
Allgemeines: 853.  
 $\alpha$ ) Wasserfrei: 853.  
 $\beta$ ) Wasserhaltig.  
 $\beta^1$ ) Allgemeines und mit  
 $< 5\text{H}_2\text{O}$ : 853.  
 $\beta^2$ ) Mit  $5\text{H}_2\text{O}$ : 853.  
b)  $\text{Sr}_6\text{Pt}_6(\text{CN})_{22}$  [?]: 854.
- B<sup>2</sup>. Verb. mit  $\text{Pt}^{IV}$  [?]: 854.
- C. Strontiumplatonitratoxalat (?): 854.  
D.  $\text{SrPt}(\text{SCN})_6$ : 854.  
E.  $\text{SrPtBr}_2(\text{CN})_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ : 855.  
F.  $10\text{SrPt}(\text{CN})_4 \cdot \text{SrPtJ}_2(\text{CN})_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (?): 855.

### IV. Pt, Sr u. Kalium.

- $\text{K}_2\text{SrPt}_2(\text{CN})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ : 855.

### Platin und Calcium.

- I. Pt u. Ca allein, mit Sauerstoff, mit Stickstoff.
- A. Platincalcium: 855.  
B. Calciumplatinate: 855.  
C.  $\text{CaPt}(\text{NO}_2)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ : 855.
- II. Pt, Ca u. Halogene.
- A. Calciumplatinchloride.  
a)  $\text{CaPtCl}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ : 856.  
b)  $\text{CaPtCl}_6$ .  
 $\alpha$ ) Wasserfrei: 856.  
 $\beta$ ) Mit  $8\text{H}_2\text{O}$ : 856.  
 $\gamma$ ) Mit  $9\text{H}_2\text{O}$ : 856.
- B. Calciumplatinioxychloride.  
a) Von wechselnder Zus.: 857.  
b) Calciummonochlorplatinat.  
 $\text{CaPt}(\text{OH})_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ : 857.
- C.  $\text{CaPtCl}_6$  mit  $\text{NH}_3$ : 858.  
D.  $\text{CaPt}_2(\text{SO}_3)_2\text{Cl}_2$  (?): 858.  
E.  $\text{CaPtBr}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ : 858.  
F.  $\text{CaPtJ}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ : 858.  
G.  $\text{CaPt}(\text{NO}_2)_2\text{J}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ : 858.
- III. Pt, Ca u. Kohlenstoff.
- A. Calciumplatinooxalate.  
a)  $\text{CaPt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .  
Allgemeines: 859.  
 $\alpha$ ) Dunkel.  
 $\alpha^1$ ) Mit  $4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ : 859.  
 $\alpha^2$ ) Mit  $6\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ : 859.  
 $\beta$ ) Hell.  
 $\beta^1$ ) Mit  $4\text{H}_2\text{O}$ : 859.  
 $\beta^2$ ) Mit  $8\text{H}_2\text{O}$ : 859.
- b) Platoplatini-Verb.  
 $\text{Ca}_5\text{Pt}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_{12} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .  
 $\alpha$ ) Mit  $30\text{H}_2\text{O}$ : 860.  
 $\beta$ ) Mit  $35\text{H}_2\text{O}$ : 860.

## B. Calciumplatocyanide.

a)  $\text{CaPt}(\text{CN})_4$ .a<sup>1</sup>) Allein.

Allgemeines: 860.

 $\alpha$ ) Wasserfrei: 860. $\beta$ ) Wasserhaltig. $\beta^1$ ) Mit  $2\text{H}_2\text{O}$ : 861. $\beta^2$ ) Mit  $5\text{H}_2\text{O}$ : 861.a<sup>2</sup>) Mit Ammoniak: 862.a<sup>3</sup>) Mit Methylaminen: 862.b)  $\text{Ca}_6\text{Pt}_5(\text{CN})_{22}$ ,  $27\text{H}_2\text{O}$  [?]: 862.C.  $(\text{NH}_4)_2\text{CaPt}_2(\text{CN})_8$ : 862.

## D. Calciumplatonitritoxalat (?): 862.

E.  $\text{CaPtCl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ,  $6\text{H}_2\text{O}$ : 862.

## F. Calciumplatinchloridcyanide.

## a) Plato-Verb.: 863.

b)  $\text{CaPtCl}_2(\text{CN})_4$ ,  $x\text{H}_2\text{O}$ . $\alpha$ ) Allein: 863. $\beta$ ) Mit  $\text{CaCl}_2$ : 863.G.  $\text{CaPtBr}_2(\text{CN})_4$ ,  $7(?)\text{H}_2\text{O}$ : 863.

## IV. Platin, Calcium und Kalium.

 $\text{K}_2\text{CaPt}_2(\text{CN})_8$ ,  $4\text{H}_2\text{O}$ : 863.

## Platin und Magnesium.

## I. Pt u. Mg allein und mit Stickstoff.

## A. Platinmagnesium: 863.

B.  $\text{MgPt}(\text{NO}_2)_4$ ,  $5\text{H}_2\text{O}$ : 863.

## II. Pt, Mg u. Halogene.

## A. Magnesiumplatinchloride.

a)  $\text{MgPtCl}_4$ ,  $6\text{H}_2\text{O}$ : 864.b)  $\text{MgPtCl}_6$ ,  $x\text{H}_2\text{O}$ . $\alpha$ ) Mit  $6\text{H}_2\text{O}$ : 864. $\beta$ ) Mit  $12\text{H}_2\text{O}$ : 864.B.  $\text{MgPt}_3(\text{SO}_3)_2\text{Cl}_3$ : 865.C.  $\text{MgPtBr}_6$ ,  $12\text{H}_2\text{O}$ : 865.D.  $\text{MgPtJ}_6$ ,  $9\text{H}_2\text{O}$ : 865.E.  $\text{MgPt}(\text{NO}_2)_2\text{J}_2$ ,  $8\text{H}_2\text{O}$ : 865.

## III. Pt, Mg u. Kohlenstoff.

A.  $\text{MgPt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ,  $6\text{H}_2\text{O}$ , dunkel: 866.

## B. Magnesiumplatincyanide.

## a) Plato-Verbb.

a<sup>1</sup>)  $\text{MgPt}(\text{CN})_4$ . $\alpha$ ) Allein.

Allgemeines: 866.

a<sup>1</sup>) Wasserfrei: 866.

## Mit

 $\alpha^2$ )  $x\text{H}_2\text{O}$ : 866. $\alpha^3$ )  $2\text{H}_2\text{O}$ : 866. $\alpha^4$ )  $5\text{H}_2\text{O}$ : 867. $\alpha^5$ )  $6\text{H}_2\text{O}$  [?]: 867. $\alpha^6$ )  $7\text{H}_2\text{O}$ : 867. $\beta$ ) Mit Ammoniak: 869. $\gamma$ )  $(\text{NH}_4)_2\text{MgPt}_2(\text{CN})_8$ ,  $6\text{H}_2\text{O}$ : 869. $\delta$ ) Mit Methylaminen: 869. $\epsilon$ ) Mit Glycerin: 869.a<sup>2</sup>)  $\text{Mg}_6\text{Pt}_5(\text{CN})_{22}$ ,  $19\text{H}_2\text{O}$  [?]: 869.b) Pt<sup>---</sup>-Verb.  $\text{MgPt}(\text{CN})_5$ ,  $7\text{H}_2\text{O}$ : 870.C.  $\text{MgPtCl}_2(\text{CN})_4$ ,  $x\text{H}_2\text{O}$ : 870.D.  $\text{MgPtBr}_2(\text{CN})_4$ ,  $x\text{H}_2\text{O}$ : 870.

## IV. Pt, Mg u. Kalium.

 $\text{K}_2\text{MgPt}_2(\text{CN})_8$ ,  $7\text{H}_2\text{O}$ : 870.

## Platin und Beryllium.

A.  $\text{BePt}_2\text{O}(\text{NO}_2)_4$ ,  $9\text{H}_2\text{O}$ : 870.

## B. Berylliumplatinchloride.

a)  $\text{BePtCl}_4$ ,  $5\text{H}_2\text{O}$ : 871.b)  $\text{BePtCl}_6$ ,  $8\text{H}_2\text{O}$ : 871.C.  $\text{Be}_2\text{Pt}_3(\text{NO}_2)_6\text{J}_6$ ,  $18\text{H}_2\text{O}$ : 872.D.  $\text{BePt}(\text{CN})_4$ : 872.E.  $\text{BePtBr}_3(\text{CN})_4$ ,  $x\text{H}_2\text{O}$ : 872.

## F. Baryumberylliumplatocyanid(?): 872.

G.  $\text{Mg}_2\text{BePt}_3(\text{CN})_{12}$ ,  $16\text{H}_2\text{O}$ : 872.

## Platin und Aluminium.

## A. Platinaluminium.

## a) Allgemeines.

 $\alpha$ ) Darstellung: 872. $\beta$ ) Das System: 872. $\gamma$ ) Eigenschaften: 873.

## b) Verbindungen.

 $\alpha$ )  $\text{Pt}_4\text{Al}?$ : 873. $\beta$ )  $\text{PtAl}_3$ : 873. $\gamma$ )  $\text{Pt}_3\text{Al}_{10}$ : 873.

## B. Aluminiumplatonitrite.

a)  $\text{AlPt}_2\text{O}(\text{OH})(\text{NO}_2)_4$ ,  $5\text{H}_2\text{O}$ : 873.b)  $\text{Al}_2\text{Pt}_3(\text{NO}_2)_{12}$ ,  $14\text{H}_2\text{O}$ : 874.

## C. Aluminiumplatinisulfat: 874.

## D. Aluminiumplatinchloride.

a)  $\text{AlPtCl}_5$ ,  $10\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ : 874.b)  $\text{AlPtCl}_7$ ,  $15\text{H}_2\text{O}$ : 874.E.  $\text{Al}_2\text{Pt}_3(\text{NO}_2)_6\text{J}_6$ ,  $27\text{H}_2\text{O}$ : 875.F.  $\text{Al}_3\text{Pt}_{15}(\text{CN})_{66}$  [?]: 875.G.  $\text{Al}_2\text{Pt}_3\text{Br}_3(\text{CN})_{12}$ ,  $22\text{H}_2\text{O}$ : 875.

## H. Kaliumaluminiumplatocyanid [?]: 875.

## Platin und Titan.

Platintitan: 875.

## Platin und Silicium.

## A. Platinsilicide.

## a) Von keiner bestimmten Formel: 876.

## b) Bestimmte Verbindungen.

 $\alpha$ )  $\text{Pt}_2\text{Si}$ : 877. $\beta$ )  $\text{Pt}_3\text{Si}_2$ : 878. $\gamma$ )  $\text{Pt}_4\text{Si}_3$ : 878. $\delta$ )  $\text{PtSi}$ : 878. $\epsilon$ )  $\text{PtSi}_2$ : 879.

## B. Platosilikate [?]: 879.

## C. Platinisilicofluoride: 879.

## Platin und Chrom.

## I. Platin und Chrom allein, mit O, mit N und mit S.

## A. Platinchrom: 879.

## B. Platinchromat: 880.

## C. Platinchromate-Ammoniak.

## a) Plato-Verb.

 $\alpha$ )  $\text{PtCrO}_4$ ,  $4\text{NH}_3$ : 880. $\beta$ )  $\text{PtCr}_2\text{O}_7$ ,  $4\text{NH}_3$ : 880.

## b) Platin-Verb.

 $\text{Pt}(\text{OH})_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $4\text{NH}_3$ : 880.

## c) Amidoplating-Verb.

 $\text{Pt}(\text{OH})(\text{NH}_2)\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $3\text{NH}_3$ : 880.



- D.  $\text{CrPt}_2\text{O}(\text{OH})(\text{NO}_3)_4, 12\text{H}_2\text{O}$ : 880.
- E. Platininitratchromate-Ammoniak.
- $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2\text{CrO}_4, 4\text{NH}_3$ : 880.
  - $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2\text{Cr}_2\text{O}_7, 4\text{NH}_3$ : 880.
- F. Platinsulfatchromate-Ammoniak.
- $\text{Pt}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2(\text{CrO}_4), 8\text{NH}_3, 2\text{H}_2\text{O}$ : 880.
  - $\text{Pt}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2(\text{Cr}_2\text{O}_7), 8\text{NH}_3$ : 880.
- II. Platin, Chrom u. Halogene.
- A. Chromiplatinchloride.
- $2\text{CrCl}_3, 3\text{PtCl}_2, 18\text{H}_2\text{O}$ : 880.
  - $\text{CrCl}_3, \text{PtCl}_4, 10\text{H}_2\text{O}$ : 880.
- B. Chromiplatinchloride-Ammoniak.
- Normal.
    - $\text{CrPtCl}_7, x\text{NH}_3$ .
      - $x = 4$ : 881.
      - $x = 5$ : 881.
      - $x = 6$ : 881.
    - $\text{Cr}_2\text{PtCl}_{10}, 12\text{NH}_3, 2\text{H}_2\text{O}$ : 881.
    - $\text{Cr}_2\text{Pt}_3\text{Cl}_{13}, 12\text{NH}_3, 6\text{H}_2\text{O}$ : 881.
  - Basisch.
    - $\text{Cr}_4\text{Pt}_5(\text{OH})_2\text{Cl}_{30}, 20\text{NH}_3, 10\text{H}_2\text{O}$ : 881.
    - $\text{Cr}_4\text{Pt}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_{13}, 12\text{NH}_3, 6\text{H}_2\text{O}$ : 881.
    - $\text{Cr}_4\text{Pt}_3(\text{OH})_2\text{Cl}_{23}, 20\text{NH}_3, 4\text{H}_2\text{O}$ : 881.
    - $\text{Cr}_2\text{Pt}(\text{OH})_3\text{Cl}_7, 6\text{NH}_3, 2\text{H}_2\text{O}$ : 881.
- C. Platinichloridchromate-Ammoniak.
- Normal.
    - $\text{PtCl}_2(\text{CrO}_4), 4\text{NH}_3$ : 882.
    - $\text{PtCl}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7), 4\text{NH}_3$ : 882.
  - Basisch.
    - $\text{Pt}(\text{OH})\text{Cl}(\text{CrO}_4), 4\text{NH}_3$ : 882.
    - $\text{Pt}(\text{OH})\text{Cl}(\text{Cr}_2\text{O}_7), 4\text{NH}_3$ : 882.
- D.  $\text{CrPt}(\text{NO}_2)_6\text{Cl}_6, 5\text{NH}_3$ : 882.
- E.  $\text{CrPt}(\text{NO}_3)_6\text{Cl}_6, 6\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$ : 882.
- F.  $\text{Cr}_3\text{Pt}(\text{SO}_4)_2\text{Cl}_3, 12\text{NH}_3$ : 882.
- G. Chromiplatinbromide-Ammoniak.
- Normal.
    - $\text{Cr}_2\text{Pt}_3\text{Br}_{18}, 12\text{NH}_3, 4\text{H}_2\text{O}$ : 882.
    - $\text{CrPtBr}_7, 5\text{NH}_3$ .
      - Wasserfrei: 882.
      - Mit  $2\text{H}_2\text{O}$ : 882.
    - $\text{Cr}_4\text{Pt}_3(\text{OH})_2\text{Br}_{23}, 20\text{NH}_3, 4\text{H}_2\text{O}$ : 882.
- H.  $\text{PtBr}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7), 4\text{NH}_3$ : 882.
- J. Chromoplatonitritjodid (?): 882.
- K.  $\text{CrPtCl}_3\text{J}, 5\text{NH}_3$ : 882.
- III. Platin, Chrom u. Kohlenstoff.
- A. Platochromate-Pyridin.
- $\text{PtCrO}_4, 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}, 6\text{H}_2\text{O}$ : 882.
  - $\text{PtCr}_3\text{O}_7, 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ : 882.
- B.  $\text{Pt}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)(\text{Cr}_2\text{O}_7), 4\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$ : 882.
- C. Platochromat-Alkylsulfide.
- $\text{PtCrO}_4, 2(\text{CH}_3)_2\text{S}$ : 882.
  - $\text{PtCrO}_4, 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$ : 883.
  - $\text{PtCrO}_4, 2(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{S}$ : 883.
  - $\text{PtCrO}_4, 2(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{S}$ : 883.
- D.  $\text{PtCrO}_4, 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$ : 883.
- E. Chromiplatinchloride mit organischen Stoffen.
- $\text{Cr}_2\text{Pt}_3\text{Cl}_{13}, 12\text{CO}(\text{NH}_2)_2, 2\text{H}_2\text{O}$ : 883.
  - $\text{Cr}_2\text{PtCl}_{10}, 4\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2, 12\text{H}_2\text{O}$ : 883.

- F. Verb. der Hexaacetatochrombasen.
- $2[\text{Cr}_3(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6], \text{PtCl}_6, x\text{H}_2\text{O}$ .
    - $x = 4$ : 883.
    - $x = 5$ : 883.
    - $x = 10$ : 883.
  - $2[\text{Cr}_3(\text{OH})_2(\text{NH}_2)_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6], \text{PtCl}_6, x\text{H}_2\text{O}$ : 884.
  - $2[\text{Cr}_3(\text{OH})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6], \text{PtCl}_6$ : 884.

## Platin und Wolfram.

- A. Platinwolfram: 884.
- B. Platinwolframsäuren.
- Die Säuren.
    - $4\text{H}_2\text{O}, \text{PtO}_2, 10\text{WO}_3$ : 884.
    - $9\text{H}_2\text{O}, \text{PtO}_2, 20\text{WO}_3$ : 884.
  - Die Salze: 884.
- C.  $4(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{PtO}_2, 10\text{WO}_3, 12\text{H}_2\text{O}[\text{?}]$ : 885.
- D.  $\text{Pt}(\text{WS}_4)_2[\text{?}]$ : 885.
- E. Platinphosphorwolframate: 885.
- F.  $4\text{K}_2\text{O}, \text{PtO}_2, 10\text{WO}_3, 9\text{H}_2\text{O}[\text{?}]$ : 885.
- G. Natriumplatinwolframate.
- $5\text{Na}_2\text{O}, 2\text{PtO}_2, 7\text{WO}_3, 35\text{H}_2\text{O}$ : 885.
  - $6\text{Na}_2\text{O}, \text{PtO}_2, 10\text{WO}_3, 28\text{H}_2\text{O}$ : 886.
  - $15\text{Na}_2\text{O}, 2\text{PtO}_2, 30\text{WO}_3, 89\text{H}_2\text{O}$ : 886.
  - $4\text{Na}_2\text{O}, \text{PtO}_2, 10\text{WO}_3, 25\text{H}_2\text{O}$ : 886.
  - $9\text{Na}_2\text{O}, \text{PtO}_2, 20\text{WO}_3, 58\text{H}_2\text{O}$ : 886.
  - $12\text{Na}_2\text{O}, \text{PtO}_2, 30\text{WO}_3, 72\text{H}_2\text{O}$ : 886.
- H. Baryumplatinwolframat: 887.

## Platin und Molybdän.

- A. Platinmolybdän: 887.
- B. Platinmolybdänsäuren.
- Die Säuren.
    - $\text{H}_2\text{O}, \text{PtO}_2, 2\text{MoO}_3$ : 887.
    - $3\text{H}_2\text{O}, 2\text{PtO}_2, 8\text{MoO}_3$ : 887.
    - $4\text{H}_2\text{O}, \text{PtO}_2, 10\text{MoO}_3$ : 887.
  - Die Salze: 887.
- C. Ammoniumplatinmolybdate.
- $(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{PtO}_2, 2\text{MoO}_3, 9\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ : 887.
  - $3(\text{NH}_4)_2\text{O}, 2\text{PtO}_2, 8\text{MoO}_3, 12\text{H}_2\text{O}$ : 887.
- D. Platinsulfomolybdate.
- $\text{Pt}(\text{MoS}_4)_2$ : 888.
  - $\text{Pt}(\text{MoS}_5)_2$ : 888.
- E. Molybdänsäure-Dichlorplatinisäure: 888.
- F. Platinphosphormolybdate: 888.
- G.  $10\text{K}_2\text{O}, \text{PtO}_2, 60\text{MoO}_3, 40\text{H}_2\text{O}$ : 888.
- H.  $4\text{Na}_2\text{O}, \text{PtO}_2, 10\text{MoO}_3, 29\text{H}_2\text{O}[\text{?}]$ : 888.

## Platin und Uran.

- A. Platinuran: 889.
- B.  $(\text{UO}_3)\text{Pt}(\text{SO}_3)_2, 2\text{NH}_3$ : 889.
- C.  $(\text{UO}_2)\text{Pt}(\text{CN})_4, x\text{H}_2\text{O}$ : 889.

## Platin und Radium.

Radiumhaltiges  $\text{BaPt}(\text{CN})_4$ : 889.

## Platin und Vanadin.

- A. Platinvanadin: 889.
- B. Platinwolframat- bzw. -molybdatvanadate: 889.

**Platin und Mangan.**

- A. Platinmangan: 890.  
 B. Pt, Mn u. Stickstoff.  
 MnPt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, 8H<sub>2</sub>O: 890.  
 C. Pt, Mn u. Schwefel.  
 a) 2MnS, 2PtS, PtS<sub>2</sub> [?]: 890.  
 b) MnPt(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 2NH<sub>3</sub>, 4H<sub>2</sub>O: 890.  
 D. Pt, Mn u. Halogene.  
 D<sup>1</sup>. Manganoplatinchloride.  
 a) MnPtCl<sub>4</sub>, 6H<sub>2</sub>O: 890.  
 b) Platini-Verbb.  
 b<sup>1</sup>) Allein.  
 α) MnPtCl<sub>n</sub>, xH<sub>2</sub>O.  
 α<sup>1</sup>) x = 6: 890.  
 α<sup>2</sup>) x = 12: 891.  
 β) MnPt(OH)Cl<sub>5</sub>: 891.  
 b<sup>2</sup>) Mit NH<sub>3</sub>: 891.  
 D<sup>2</sup>. MnPtBr<sub>6</sub>, xH<sub>2</sub>O.  
 α) x = 6: 891.  
 β) x = 12: 891.  
 D<sup>3</sup>. Manganoplatiniodide.  
 a) MnPtJ<sub>6</sub>, 9H<sub>2</sub>O: 891.  
 b) MnPt(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>J<sub>2</sub>, 8H<sub>2</sub>O: 892.  
 E. Pt, Mn u. Kohlenstoff.  
 E<sup>1</sup>. MnPt(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 7H<sub>2</sub>O: 892.  
 E<sup>2</sup>. MnPt(CN)<sub>4</sub>.  
 a) Allein: 892.  
 b) Mit NH<sub>3</sub>: 892.  
 E<sup>3</sup>. MnPt(SCN)<sub>6</sub>.  
 a) Allein: 892.  
 b) Mit NH<sub>3</sub>: 892.  
 c) Mit Methylaminen: 892.  
 E<sup>4</sup>. Manganoplatinhalogenidcyanide.  
 a) MnPtCl<sub>2</sub>(CN)<sub>4</sub>, 2H<sub>2</sub>O: 893.  
 b) MnPtBr<sub>2</sub>(CN)<sub>4</sub>, 5H<sub>2</sub>O: 893.  
 c) MnPtJ<sub>2</sub>(CN)<sub>4</sub>: 893.

**Platin und Arsen.**

- A. Platinarsenide.  
 a) Das System: 893.  
 b) Von nicht angegebenen Formeln: 893.  
 c) Verbindungen.  
 α) Pt<sub>3</sub>As<sub>2</sub>: 894.  
 β) Pt<sub>2</sub>As<sub>3</sub>: 894.  
 γ) PtAs<sub>2</sub>.  
 γ<sup>1</sup>) Natürlich: 894.  
 γ<sup>2</sup>) Künstlich: 894.  
 B. Pt, As u. Sauerstoff.  
 a) Platiniarsenite.  
 α) 3PtO<sub>3</sub>, 2As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 895.  
 β) PtO<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 895.  
 b) Platiniarsenat: 895.  
 c) PtAsOH: 895.  
 C. Pt, As u. Stickstoff.  
 a) 5(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3[2PtO, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>], 7H<sub>2</sub>O: 896.  
 b) Ammoniumplatiniarsenit[?]: 896.  
 D. Pt, As u. Schwefel.  
 a) Platinisulfarsenit: 896.  
 b) Platinisulfarsenat: 896.  
 E. Pt, As u. Halogene.  
 3Pt, 2AsCl<sub>3</sub> [?]: 896.

**F. Pt, As u. Kohlenstoff.**

- a) Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, As(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>O, H<sub>2</sub>O: 896.  
 b) PtSO<sub>4</sub>, As<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>O, H<sub>2</sub>O: 896.  
 c) Platochlorid-Triäthylarsin.  
 α) PtCl<sub>2</sub>, 2As, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>: 896.  
 β) PtCl<sub>2</sub>, 4As(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>: 896.  
 d) PtCl<sub>4</sub> mit Alkyl- u. Benzylarsinchlorhydraten u. -arsoniumchloriden: 896.  
 e) Platohalogenide-Kakodyloxyd.  
 PtX<sub>2</sub>, As<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>O, H<sub>2</sub>O.  
 α) X = Cl: 896.  
 β) X = Br: 896.  
 γ) X = J: 896.

**G. Pt, As u. andere Metalle.**

- a) K<sub>2</sub>O, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2PtCl<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O: 896.  
 b) Platinsilicidarsenid: 896.  
 c) Wolframatarsenite (Arsenosowolframate).  
 α) 6PtO, 6Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>O, 22WO<sub>3</sub>, 6As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 40H<sub>2</sub>O: 896.  
 β) 12Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>O, 6PtCl<sub>2</sub>, 24WO<sub>3</sub>, 4As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 60H<sub>2</sub>O: 896.  
 γ) Phosphorwolframatarsenite: 896.  
 d) Molybdatarsenite (Arsenosomolybdate).  
 α) 2PtO, 2Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>O, 12MoO<sub>3</sub>, 2As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 27H<sub>2</sub>O: 897.  
 β) Phosphormolybdatarsenit: 897.

**Platin und Antimon.****A. Platinantimonide.**

- a) Das System: 897.  
 b) Von nicht angegebener Formel: 897.  
 c) Verbindungen.  
 α) Pt<sub>5</sub>Sb<sub>2</sub>: 898.  
 β) PtSb: 898.  
 γ) PtSb<sub>2</sub>: 898.

**B. Pt, Sb und Kohlenstoff.**

- a) PtCl<sub>2</sub>, 2Sb(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>: 898.  
 b) PtCl<sub>4</sub>-Tetraalkylstiboniumchloride: 898.

**C. Pt, Sb und andere Metalle.**

- Mit:  
 a) Sr: 898.  
 b) Be: 898.  
 c) Al: 898.  
 d) Si.  
 α) Allein: 898.  
 β) Mit C: 898.  
 e) Wolframat- und Molybdantimonite: 898.

**Platin und Tellur.**

- A. Platintelluride.  
 a) Allgemeines: 899.  
 b) Verbindungen.  
 α) Pt<sub>2</sub>Te: 899.  
 β) PtTe: 899.  
 γ) PtTe<sub>2</sub>: 899.  
 δ) PtTe<sub>4</sub>: 900.

- B. Platotellurit[?]: 900.  
 C.  $3\text{PtS}_2, 2\text{TeS}_2$ : 900.  
 D.  $\text{PtCl}_4, 2(\text{CH}_3)_3\text{TeCl}$ : 900.

**Platin und Wismut.**

- A. Platinwismut.  
 a) System u. von nicht angegebener Formel: 900.  
 b)  $\text{PtBi}_3$ : 901.  
 B. Wismutplatoeyanid: 901.

**Platin und Zink.**

- I. Pt und Zn allein, mit Stickstoff, Schwefel.  
 A. Platinzink.  
 a) Das System: 901.  
 b) Von nicht angegebener Formel: 902.  
 c) Verbindungen.  
 $\alpha$ )  $\text{PtZn}$ : 903.  
 $\beta$ )  $\text{Pt}_2\text{Zn}_3$ : 903.  
 $\gamma$ )  $\text{PtZn}_2$ : 903.  
 B.  $\text{ZnPt}(\text{NO}_2)_4, 8\text{H}_2\text{O}$ : 903.  
 C.  $2\text{ZnS}, 2\text{PtS}, \text{PtS}_2$ : 903.  
 D.  $\text{ZnPt}(\text{SO}_3)_2, 2\text{NH}_3, 6\text{H}_2\text{O}$ : 903.  
 II. Pt, Zn und Halogene.  
 A. Zinkplatinchloride.  
 a)  $\text{ZnPtCl}_4$ .  
 $\alpha$ ) Wasserfrei[?]: 904.  
 $\beta$ ) Mit  $6\text{H}_2\text{O}$ : 904.  
 b)  $\text{ZnPtCl}_6$ .  
 $\alpha$ ) Wasserfrei: 904.  
 $\beta$ ) Mit weniger als  $6\text{H}_2\text{O}$ : 904.  
 $\gamma$ ) Mit  $6\text{H}_2\text{O}$ : 904.  
 B. Zinkhydroxychlorplatinate.  
 a)  $\text{ZnPt}(\text{OH})\text{Cl}_5$  (?): 905.  
 b)  $\text{ZnPt}(\text{OH})_2\text{Cl}_4, 3\text{H}_2\text{O}$ : 905.  
 C. Zinkplatinchloride-Ammoniak.  
 a)  $\text{ZnPtCl}_4, 4\text{NH}_3$ .  
 $\alpha$ )  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{ZnCl}_4$ : 905.  
 $\beta$ )  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{PtCl}_4$ : 905.  
 b) Platini-Verbb.: 905.  
 D.  $\text{ZnPtBr}_4, 12\text{H}_2\text{O}$ : 905.  
 E.  $\text{ZnPtJ}_6, 9\text{H}_2\text{O}$ : 906.  
 F.  $\text{ZnPt}(\text{NO}_2)_2\text{J}_2, 8\text{H}_2\text{O}$ : 906.  
 III. Pt, Zn u. Kohlenstoff.  
 A.  $\text{ZnPt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, 7\text{H}_2\text{O}$ : 906.  
 B.  $\text{ZnPt}(\text{CN})_4$ .  
 a) Allein: 906.  
 b) Mit  $\text{NH}_3$ .  
 $\alpha$ )  $\text{ZnPt}(\text{CN})_4, 2\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$ : 906.  
 $\beta$ ) Mit  $4\text{NH}_3$ : 906.  
 c) Mit Methylaminen: 907.  
 C.  $\text{ZnPt}(\text{SO}_4)_2, 4\text{C}_6\text{H}_5\text{N}, 12\text{H}_2\text{O}$ : 907.  
 D.  $\text{ZnPt}(\text{SCN})_6$ .  
 a) Allein: 907.  
 b) Mit Ammoniak: 907.  
 c) Mit Methylaminen: 907.  
 E.  $\text{ZnPtCl}_4, 4\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ : 907.  
 F. Zinkplatinhalogenidcyanide.  
 a)  $\text{ZnPtX}_2(\text{CN})_4$ : 907.  
 b)  $\text{ZnPtBr}_2(\text{CN})_4, 5\text{H}_2\text{O}$ : 907.  
 IV. Pt, Zn u. andere Metalle.  
 Platinzinkbaryumoxyd: 907.

**Platin und Cadmium.**

- A. Platincadmium.  
 a) Von nicht angegebener Formel: 907.  
 b)  $\text{PtCd}_2$  [?]: 908.  
 B.  $\text{CdPt}(\text{NO}_2)_4, 3\text{H}_2\text{O}$ : 908.  
 C.  $2\text{CdS}, 2\text{PtS}, \text{PtS}_2$  [?]: 908.  
 D. Cadmiumplatinchloride.  
 a)  $\text{CdPtCl}_4$  (?): 908.  
 b)  $\text{CdPtCl}_4, x\text{H}_2\text{O}$ .  
 $\alpha$ )  $x = 3$ : 908.  
 $\beta$ )  $x = 6$ : 908.  
 E. Cadmiumhydroxychlorplatinate.  
 a)  $\text{CdPt}(\text{OH})\text{Cl}_5$  [?]: 909.  
 b)  $\text{CdPt}(\text{OH})_2\text{Cl}_4$ : 909.  
 F. Cadmiumplatinchloride-Ammoniak.  
 a) Von der Platob-Verb.: 909.  
 b) Von der Platini-Verb.: 909.  
 G.  $\text{CdPt}(\text{NO}_2)_2\text{J}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ : 909.  
 H.  $\text{CdPt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, x\text{H}_2\text{O}$ .  
 a) Dunkel.  
 $\alpha$ ) Mit  $4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ : 909.  
 $\beta$ ) Mit  $5\text{H}_2\text{O}$ : 909.  
 b) Hell. Mit  $4\text{H}_2\text{O}$ : 910.  
 J.  $\text{CdPt}(\text{CN})_4$ .  
 a) Allein: 910.  
 b) Mit  $x\text{NH}_3$ .  
 $\alpha$ )  $x = 2$ : 910.  
 $\beta$ )  $x = 6$ : 910.  
 K.  $\text{CdPt}(\text{SCN})_6$ .  
 a) Allein: 910.  
 b) Mit Ammoniak: 910.  
 c) Mit Methylaminen: 910.  
 L.  $\text{CdPtCl}_4, 4\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ : 910.  
 M.  $\text{CdPtBr}_2(\text{CN})_4, 5\text{H}_2\text{O}$ : 910.

**Platin und Indium.**

- A. Platinindium: 910.  
 B.  $\text{InPt}_2(\text{OH})(\text{NO}_2)_4, 5\text{H}_2\text{O}$ : 910.  
 C. Indiplatinchloride.  
 a) Indiplatochlorid (?): 911.  
 b)  $2\text{InCl}_3, 5\text{PtCl}_4, 36\text{H}_2\text{O}$ : 911.

**Platin und Germanium.**

Platingermanium: 911.

**Platin und Zinn.****I. Platin und Zinn allein und mit den Metalloiden.**

- A. Platinzinn.  
 a) Das System: 911.  
 b) Mit nicht angegebener Formel: 912.  
 c) Bestimmte Verbindungen.  
 $\alpha$ )  $\text{Pt}_3\text{Sn}$ : 914.  
 $\beta$ )  $\text{Pt}_4\text{Sn}_3$ : 914.  
 $\gamma$ )  $\text{PtSn}$ : 914.  
 $\delta$ )  $\text{Pt}_2\text{Sn}_3$ : 914.  
 $\epsilon$ )  $\text{Pt}_4\text{Sn}_7$  (?): 914.  
 $\zeta$ )  $\text{PtSn}_4$ : 914.  
 $\eta$ )  $\text{Pt}_3\text{Sn}_6$ : 914.  
 $\theta$ )  $\text{PtSn}_3$ : 914.  
 $\iota$ )  $\text{PtSn}_4$ : 915.

## B. Pt, Sn u. Sauerstoff.

- a) Platinistannite[?].  
 Allgemeines: 915.  
 $\alpha$ )  $\text{Pt}_2(\text{SnO})_3$ : 915.  
 $\beta$ ) Wasserhaltig.  
 $\beta^1$ )  $\text{Pt}_2(\text{SnO})_2[\text{Sn}(\text{OH})_2]$ : 915.  
 $\beta^2$ ) Von wechselnder Zus.: 915.
- b) Platinistannitstannat[?].  
 $\text{Pt}_2(\text{SnO})_2\text{SnO}_3$ : 915.
- c) „Platinpurpur“: 916.
- d) Platinstannate.  
 d<sup>1</sup>) Platostannate.  
 Verschiedenes: 917.  
 $\alpha$ ) Plato-a-Stannat[?]: 917.  
 $\beta$ ) Platometastannat.  $\text{PtO}$ ,  
 $5\text{SnO}_2$ .  
 $\beta^1$ ) Wasserfrei: 917.  
 $\beta^2$ ) Mit  $4\text{H}_2\text{O}$ : 917.  
 d<sup>2</sup>)  $2\text{SnO}$ ,  $\text{PtO}$ ,  $\text{SnO}_2$ : 917.  
 d<sup>3</sup>)  $\text{PtO}_2$ ,  $4\text{SnO}_2$ : 917.
- e) Platinperstannat[?]: 918.

## C. Platinsulfostannate.

- a) Platosulfostannate.  
 $\alpha$ )  $4\text{PtS}$ ,  $\text{SnS}_2$ : 918.  
 $\beta$ )  $3\text{PtS}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SnS}_2$ : 918.
- b)  $2\text{PtS}$ ,  $\text{PtS}_2$ ,  $\text{SnS}_2$  (?): 918.

D.  $4\text{PtSe}$ ,  $\text{SnSe}_2$  (?): 918.

## E. Pt, Sn u. Halogene.

- a) Stannoplatochloride[?].  
 $\alpha$ ) Mit weniger Zinn: 918.  
 $\beta$ ) Mit mehr Zinn: 918.
- b) Stanniplatinchloride.  
 $\alpha$ ) Platoverb.[?]: 918.  
 $\beta$ )  $\text{SnPtCl}_6$ ,  $12\text{H}_2\text{O}$ : 919.
- c) Zinnplatochlorid-Ammoniake.  
 $\alpha$ )  $\text{SnPtCl}_4$ ,  $4\text{NH}_3$  (?): 919.  
 $\beta$ )  $\text{SnPtCl}_6$ ,  $4\text{NH}_3$  (?): 919.

## F. Pt, Sn u. Kohlenstoff.

- a) Zinnplatoeyanide[?]: 919.
- b) Alkylammoniumstanniplatinchloride: 919.
- c)  $\text{SnPtCl}_4$ ,  $2(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{S}$ : 919.

## II. Platin, Zinn und andere Metalle.

- A. Platin, Zinn und Kalium.  
 a)  $\text{K}_2\text{S}$ ,  $3\text{PtS}$ ,  $\text{SnS}_2$ : 919.  
 b)  $\text{K}_2\text{Se}$ ,  $3\text{PtSe}$ ,  $\text{SnSe}_2$ : 920.
- B. Platin, Zinn und Natrium.  
 a)  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{SnO}$ ,  $2\text{PtO}$ ,  $\text{SnO}_2$  (?): 920.  
 b)  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $3\text{PtS}$ ,  $\text{SnS}_2$ : 921.  
 c)  $\text{Na}_2\text{Se}$ ,  $3\text{PtSe}$ ,  $\text{SnSe}_2$ : 921.

## Platin und Thallium.

- A. Platinthallium.  
 a) Das System: 921.  
 b) Von nicht angegebener Formel:  
 922.  
 c)  $\text{PtTl}$ : 922.
- B.  $2\text{TlOH}$ ,  $\text{Pt}(\text{OH})_4$ : 922.
- C.  $\text{Tl}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$ : 922.
- D.  $2\text{Tl}_2\text{S}$ ,  $2\text{PtS}$ ,  $\text{PtS}_2$ : 923.

## E. Pt, Tl u. Chlor.

- E<sup>1</sup>. Thalliumplatinchloride.  
 a) Thalloplatinchloride.  
 $\alpha$ )  $\text{Tl}_2\text{PtCl}_4$ : 923.  
 $\beta$ )  $\text{Tl}_2\text{PtCl}_6$ : 923.
- b) Thalliplatinchlorid (?): 923.
- E<sup>2</sup>. Thallohydroxychlorplatinate.  
 a)  $\text{TlPt}(\text{OH})_3\text{Cl}$ : 924.  
 b) Thallochlorplatinat: 924.  
 c)  $\text{Tl}_3\text{H}_5\text{Pt}_2\text{O}_4\text{Cl}_8$ : 924.  
 d)  $\text{Tl}_2\text{Pt}(\text{OH})\text{Cl}_5$ : 924.

## F. Pt, Tl u. Brom.

- a)  $\text{Tl}_2\text{PtBr}_6$ : 924.  
 b)  $\text{Tl}_2\text{Pt}(\text{OH})_2\text{Br}_4$ : 924.

## G. Pt, Tl u. Jod.

- a)  $\text{Tl}_2\text{Pt}(\text{OH})_2\text{J}_4$ : 925.  
 b)  $\text{Tl}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{J}_2$ : 925.

## H. Pt, Tl u. Kohlenstoff.

- a)  $\text{Tl}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$ : 925.  
 b)  $\text{Tl}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Tl}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$ : 926.  
 c)  $\text{Tl}_2\text{Pt}(\text{SCN})_6$ .  
 $\alpha$ ) Allein: 926.  
 $\beta$ ) Mit  $\text{NH}_3$ : 926.

## J. Pt, Tl u. die übrigen Metalle.

- a) Thalloplatinwolframat: 926.  
 b) Thalloplatinmolybdat: 926.  
 c) Platinthalliumzink: 926.

## Platin und Blei.

## A. Platinblei.

- a) Das System: 927.  
 b) Von nicht angegebener Formel:  
 927.
- c) Bestimmte Verbindungen.  
 $\alpha$ )  $\text{Pt}_4\text{Pb}$  (?): 929.  
 $\beta$ )  $\text{Pt}_3\text{Pb}$  (?): 929.  
 $\gamma$ )  $\text{PtPb}$ : 929.  
 $\delta$ )  $\text{Pt}_2\text{Pb}_3$  (?): 930.  
 $\epsilon$ )  $\text{PtPb}_2$ : 930.

## B. Bleiplatonitrit.

$\text{PbPt}(\text{NO}_2)_4$ ,  $3\text{H}_2\text{O}$ : 930.

## C. Pt, Pb u. Schwefel.

- a)  $2\text{PbS}$ ,  $2\text{PtS}$ ,  $\text{PtS}_2$ : 930.  
 b)  $\text{PbPt}(\text{SO}_3)_2$ ,  $2\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ : 930.

## D. Pt, Pb u. Chlor.

- D<sup>1</sup>. Bleiplatinchloride.  
 a)  $\text{PbPtCl}_4$ : 931.  
 b)  $\text{PtPtCl}_6$ ,  $3(4)\text{H}_2\text{O}$ : 931.
- D<sup>2</sup>. Bleihydroxychlorplatin-Verbb.  
 a) Platoverb.  
 $\text{PbPt}(\text{OH})\text{Cl}_3$ : 931.
- b) Platinverbb.  
 $\alpha$ )  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ,  $\text{PbPt}(\text{OH})_5\text{Cl}$ : 931.  
 $\beta$ )  $\text{PbPt}(\text{OH})_4\text{Cl}_2$ : 932.  
 $\gamma$ ) Bleitetrachlorplatinate.  
 $\gamma^1$ )  $\text{PbPt}(\text{OH})_2\text{Cl}_4$  (?): 932.  
 $\gamma^2$ )  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ,  $\text{PbPt}(\text{OH})_2\text{Cl}_4$ :  
 932.  
 $\delta$ )  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ,  $\text{PbPt}(\text{OH})\text{Cl}_5$ : 932.
- D<sup>3</sup>.  $\text{PbPtCl}_4$ ,  $4\text{NH}_3$ : 932.

## E. Pt, Pb u. Brom.

- E<sup>1</sup>.  $\text{PbPtBr}_6$ : 932.  
 E<sup>2</sup>.  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ,  $\text{PbPt}(\text{OH})_2\text{Br}_4$ : 933.

- F. Pt, Pb u. Jod.  
 F<sup>1</sup>. Pb(OH)<sub>2</sub>, PbPt(OH)<sub>2</sub>J<sub>4</sub>: 933.  
 F<sup>2</sup>. Pb(OH)<sub>2</sub>, PbPt(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>J<sub>2</sub>: 933.
- G. Bleiphosphite-Platochlorid.  
 a) 2PbO, Pb<sub>3</sub>(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 2PtCl<sub>2</sub>, 4H<sub>2</sub>O: 933.  
 b) Pb<sub>3</sub>(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 2PtCl<sub>2</sub>, 5H<sub>2</sub>O: 933.
- H. Pt, Pb u. Kohlenstoff.  
 a) PbPt(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 3H<sub>2</sub>O.  
 α) Dunkel: 933.  
 β) Hell: 933.  
 b) Bleiplatincyande.  
 b<sup>1</sup>) Platoverb.  $\alpha$ ) PbPt(CN)<sub>4</sub>: 934.  
 β) Pb<sub>2</sub>Pt<sub>5</sub>(CN)<sub>22</sub>[?]: 934.  
 b<sup>2</sup>) Pb(CN)<sub>2</sub>, Pt(CN)<sub>3</sub>, 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O: 934.  
 c) Bleiplatinrhodanide.  
 c<sup>1</sup>) Platoverb. [?]: 934.  
 c<sup>2</sup>) Platinverb.  $\alpha$ ) PbPt(SCN)<sub>4</sub>: 934.  
 β) PbO, PbPt(SCN)<sub>6</sub>: 934.  
 d) PbPtBr<sub>2</sub>(CN)<sub>4</sub>, 2H<sub>2</sub>O: 934.
- J. Platinbleithallium: 935.

## Platin und Eisen.

- A. Platineisen.  
 a) Das System: 935.  
 b) Natürliches: 935.  
 c) Einzelnes über künstliche Legierungen: 935.
- B. Pt, Fe u. Stickstoff.  
 Fe<sub>2</sub>Pt<sub>6</sub>O<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>12</sub>, 30H<sub>2</sub>O: 937.
- C. Pt, Fe u. Schwefel.  
 2FeS, 2PtS, PtS<sub>2</sub> (?): 937.
- D. Eisenplatinchloride.  
 D<sup>1</sup>. Allein.  
 a) Ferroverb.  $\alpha$ ) FePtCl<sub>4</sub>, 7H<sub>2</sub>O: 937.  
 β) FePtCl<sub>6</sub>, 6H<sub>2</sub>O: 937.  
 b) Ferriverb.  $\alpha$ ) FePtCl<sub>5</sub> (?): 938.  
 β) FePtCl<sub>7</sub>, 10<sup>1</sup>/<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O: 938.  
 D<sup>2</sup>. Mit Stickstoff: 938.
- E. Pt, Fe u. Jod.  
 E<sup>1</sup>. Ferroplatinijodid.  
 a) Ohne Formel: 938.  
 b) FePtJ<sub>6</sub>, 9H<sub>2</sub>O: 938.  
 E<sup>2</sup>. Eisenplatonitritjodide.  
 a) FePt(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>J<sub>3</sub>, 3H<sub>2</sub>O: 938.  
 b) Fe<sub>2</sub>Pt<sub>5</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>J<sub>6</sub>, 6H<sub>2</sub>O: 939.
- F. Pt, Fe u. Kohlenstoff.  
 F<sup>1</sup>. Eisenplatinkarbide.  
 a) Platin und Stahl.  
 α) Allgemeines: 939.  
 β) Einzelne Legierungen: 939.  
 b) Platin u. Gußeisen: 939.  
 F<sup>2</sup>. Pt, Fe, C und O bzw. N.  
 a) FePt(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 6H<sub>2</sub>O: 939.  
 b) Eisenplatoxyanide.  
 α) FePt(CN)<sub>4</sub>: 940.  
 β) Ferriplatoxyanid: 940.  
 γ) FePt(CN)<sub>4</sub>, xNH<sub>3</sub>: 940.

- F<sup>3</sup>. Pt, Fe, C und S bzw. Se.  
 a) Eisenplatinrhodanide.  
 α) FePt(SCN)<sub>4</sub> (?): 940.  
 β) FePt(SCN)<sub>6</sub>: 940.  
 γ) FePt(SCN)<sub>7</sub>: 940.  
 b) Platonitropressidat mit organischen Schwefelverb. b<sup>1</sup>) Mit Methylsulfid.  
 α) Mit 2 Mol.: 940.  
 β) Mit 4 Mol.: 940.  
 b<sup>2</sup>) Mit Dialkyldithioalkylen-glykoläthern.  $\alpha$ ) Dimethyläthylen-Verb.: 940.  
 β) Diäthyläthylen-Verb.: 940.  
 γ) Diäthyltrimethylen-Verb.: 940.  
 b<sup>3</sup>) Mit Diäthylselenotri-methylenglykoläther: 940.

- F<sup>4</sup>. Pt, Fe, C und Halogene.  
 a) Chloroplatinat der Acetato- u. Benzoato-Ferribase.  $\alpha$ ) [Fe<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>.CO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, 10H<sub>2</sub>O: 941.  
 β) [Fe<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, 4H<sub>2</sub>O: 941.  
 b) FePtBr<sub>2</sub>(CN)<sub>4</sub>, xH<sub>2</sub>O: 941.
- G. Pt, Fe u. die übrigen Metalle.  
 a) K<sub>2</sub>Pt<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>(CN)<sub>12</sub>, 12NH<sub>3</sub>, 3H<sub>2</sub>O (?): 941.  
 b) Platineisenchrom: 941.  
 c) Verb. der Acetatochromiferbase.  $\alpha$ ) [Cr<sub>2</sub>Fe(OH)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>.CO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, 10H<sub>2</sub>O: 941.  
 β) [CrFe<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>.CO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, 10H<sub>2</sub>O: 942.  
 d) Platineisenmangan: 942.

## Platin und Nickel.

- A. Platinnickel: 942.  
 B. NiPt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, 8H<sub>2</sub>O: 942.  
 C. NiPt(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 2NH<sub>3</sub>, 7H<sub>2</sub>O: 943.  
 D. Pt, Ni u. Chlor.  
 a) Nickelplatinchloride.  $\alpha$ <sup>1</sup>) NiPtCl<sub>4</sub>, 6H<sub>2</sub>O: 943.  
 $\alpha$ <sup>2</sup>) NiPtCl<sub>6</sub>.  $\alpha$ ) Wasserfrei: 943.  
 β) Mit 6H<sub>2</sub>O: 943.  
 b) NiPt(OH)Cl<sub>5</sub> (?): 943.  
 c) Nickelplatinchloride-Ammoniak.  $\alpha$ <sup>1</sup>) NiPtCl<sub>4</sub>, xNH<sub>3</sub>.  $\alpha$ ) x = 4 [?]: 943.  
 β) x = 6: 944.  
 $\alpha$ <sup>2</sup>) NiPtCl<sub>6</sub>, 10(12)NH<sub>3</sub>: 944.
- E. NiPtBr<sub>6</sub>, 6H<sub>2</sub>O: 944.  
 F. Pt, Ni u. Jod.  
 a) NiPtJ<sub>6</sub>, xH<sub>2</sub>O.  $\alpha$ ) x = 6: 944.  
 β) x = 9: 944.  
 b) NiPt(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>J<sub>2</sub>, 8H<sub>2</sub>O: 944.

## G. Pt, Ni u. Kohlenstoff.

a)  $\text{NiPt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, 7\text{H}_2\text{O}$ : 945.b)  $\text{NiPt}(\text{CN})_4$ .b<sup>1</sup>) Allein: 945.b<sup>2</sup>) Mit  $x\text{NH}_3$ .a)  $x = 2$ . $\alpha^1$ ) Wasserfrei: 945. $\alpha^2$ ) Mit  $1\text{H}_2\text{O}$ : 945. $\beta$ )  $x = 6$ : 945.c)  $\text{NiPt}(\text{SCN})_6$ .c<sup>1</sup>) Allein: 945.c<sup>2</sup>) Mit  $\text{NH}_3$ : 945.c<sup>3</sup>) Mit Methylaminen: 945.d) Nickeloplatinchloride - Aethylen-  
diamin.d<sup>1</sup>)  $\text{NiPtCl}_4, x\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ . $\alpha$ )  $x = 2$ : 945. $\beta$ )  $x = 3$ : 945.d<sup>2</sup>)  $\text{NiPtCl}_6, x\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ . $\alpha$ )  $x = 2$ : 945. $\beta$ )  $x = 3$ : 946.e)  $\text{NiPtBr}_2(\text{CN})_4, x\text{H}_2\text{O}$ : 946.

## H. Platinnickeisen.

a) Allein: 946.

b) Mit Arsen: 946.

## Platin und Kobalt.

## I. Pt und Co allein, mit N und mit S.

A. Platinkobalt: 946.

B.  $\text{CoPt}(\text{NO}_2)_4, 8\text{H}_2\text{O}$ : 946.C.  $\text{CoPt}(\text{SO}_3)_2, 2\text{NH}_3, 6\text{H}_2\text{O}$ : 947.

## II. Pt, Co und Halogene.

A. Pt, Co u. Chlor.

A<sup>1</sup>. Allein.

Kobaltoplatinchloride.

a)  $\text{CoPtCl}_4, 6\text{H}_2\text{O}$ : 947.b)  $\text{CoPtCl}_6$ . $\alpha$ ) Wasserfrei: 947. $\beta$ ) Mit  $6\text{H}_2\text{O}$ : 947.A<sup>2</sup>. Mit H und O. $\text{CoPt}(\text{OH})\text{Cl}_5$  (?): 947.A<sup>3</sup>. Mit Stickstoff.a) Kobaltoplatinchloride - Am-  
moniake.a<sup>1</sup>) Kobalto-Verbb. $\alpha$ )  $\text{CoPtCl}_4, x\text{NH}_3$ .1.  $x = 4$ : 947.2.  $x = 6$ : 947. $\beta$ )  $\text{CoPtCl}_6, 10(12, 18)\text{NH}_3$ :  
948.a<sup>2</sup>) Kobalti-Verbb.a<sup>2, a</sup>) Plato-Verbb. $\alpha$ ) Normal. $2\text{CoCl}_3, \text{PtCl}_2,$  $8\text{NH}_3$ : 948. $\beta$ ) Basisch. $\text{Co}(\text{OH})\text{Cl}_2,$  $\text{PtCl}_2, 4\text{NH}_3$ :  
948.a<sup>2, b</sup>) Platini-Verbb. $\alpha$ ) Normal.a<sup>1</sup>)  $2\text{CoCl}_3, 3\text{PtCl}_4,$   
 $x\text{NH}_3$ .1.  $x = 6$ : 948.2.  $x = 12$ : 948. $\alpha^2$ )  $\text{CoCl}_2, \text{PtCl}_4,$  $x\text{NH}_3$ .1.  $x = 4$ : 948.2.  $x = 5$ .2<sup>a</sup>. Wasser-  
frei: 948.2<sup>b</sup>. Mit  $1\frac{1}{2}$ -  
 $\text{H}_2\text{O}$ :  
948.3.  $x = 6$ : 948. $\alpha^3$ )  $2\text{CoCl}_3, \text{PtCl}_4,$   
 $x\text{NH}_3$ .1.  $x = 8$ : 948.2.  $x = 10$ .2<sup>a</sup>. Mit  $4\text{H}_2\text{O}$ :  
948.2<sup>b</sup>. Mit  $8\text{H}_2\text{O}$ :  
949.3.  $x = 12$ : 949. $\beta$ ) Basisch. $\beta^1$ )  $\text{Co}(\text{OH})\text{Cl}_2,$   
 $\text{PtCl}_4, 4\text{NH}_3,$   
 $3\text{H}_2\text{O}$ : 949. $\beta^2$ )  $2\text{Co}(\text{OH})_2,$   
 $2\text{CoCl}_3,$   
 $3\text{PtCl}_4,$   
 $12\text{NH}_3,$   
 $4\text{H}_2\text{O}$ : 949. $\beta^3$ )  $2\text{Co}(\text{OH})\text{Cl}_2,$   
 $\text{PtCl}_4, 8\text{NH}_3,$   
 $\text{H}_2\text{O}$ : 949.b) Ammoniumkobaltihydroxy-  
platinchloride-Ammoni-  
ak [?]. $\alpha$ )  $3\text{NH}_4\text{Cl}, \text{Co}_2(\text{OH})_2\text{Cl}_3,$   
 $2\text{PtCl}_4, 3\text{NH}_3$ : 949. $\beta$ )  $3\text{NH}_4\text{Cl}, 2\text{Co}(\text{OH})_2\text{Cl}_2,$   
 $2\text{PtCl}_4, 7\text{NH}_3, 3\text{H}_2\text{O}$ : 949.c) Kobaltiplatinnitritchloride-  
Ammoniake. $\alpha$ ) Plato-Verbb.1.  $\text{CoPt}(\text{NO}_2)\text{Cl}_4, 4\text{NH}_3,$   
 $\text{H}_2\text{O}$ : 949.2.  $\text{Co}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4\text{Cl}_4, 8\text{NH}_3$ :  
949. $\beta$ ) Platini-Verbb.1.  $\text{CoPt}(\text{NO}_2)\text{Cl}_6, 10\text{NH}_3$ :  
949.2.  $\text{Co}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4\text{Cl}_6, 8\text{NH}_3$ :  
949.d)  $\text{Co}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{NO}_3)_2\text{Cl}_6$ : 949.e)  $\text{CoPt}(\text{NO}_3)\text{Cl}_6, x\text{NH}_3$ . $\alpha$ )  $x = 5$ : 949. $\beta$ )  $x = 6$ . $\beta^1$ ) Mit  $1\text{H}_2\text{O}$ : 950. $\beta^2$ ) Mit  $2\text{H}_2\text{O}$ : 950.A<sup>4</sup>. Mit Schwefel. $\text{Co}_2\text{Pt}(\text{SO}_4)_2\text{Cl}_6, x\text{NH}_3$ . $\alpha$ )  $x = 8$ : 950. $\beta$ )  $x = 10$  $\beta^1$ ) Erstes Isomeres: 950. $\beta^2$ ) Zweites Isomeres: 950. $\gamma$ )  $x = 12$ : 950.

- B. Pt, Co u. Brom.  
 B<sup>1</sup>.  $\text{CoPtBr}_6, 12\text{H}_2\text{O}$ : 950.  
 B<sup>2</sup>. Kobaltiplatinibromide - Ammoniak.  
 a)  $\text{Co}_2\text{Pt}_3\text{Br}_{18}, 10\text{NH}_3, 6\text{H}_2\text{O}$ : 950.  
 b)  $\text{CoPtBr}_7, x\text{NH}_3$ .  
 $\alpha$ )  $x = 5$ .  
 $\alpha^1$ ) Wasserfrei: 950.  
 $\alpha^2$ ) Mit  $3\text{H}_2\text{O}$ : 950.  
 $\beta$ )  $x = 6$ : 950.  
 B<sup>3</sup>. Kobaltiplatinichloridbromide - Ammoniak.  
 a)  $\text{CoPtClBr}_6, 5\text{NH}_3$ : 950.  
 b)  $\text{CoPtCl}_6\text{Br}, 5\text{NH}_3$ : 950.  
 c)  $\text{Co}_2\text{PtCl}_6\text{Br}_4, 8\text{NH}_3$ : 950.
- C. Pt, Co u. Jod.  
 C<sup>1</sup>.  $\text{CoPtJ}_6, x\text{H}_2\text{O}$ .  
 $\alpha$ )  $x = 9$ : 951.  
 $\beta$ )  $x = 12$ : 951.  
 C<sup>2</sup>.  $\text{CoPt}(\text{NO}_3)_2\text{J}_2, 8\text{H}_2\text{O}$ : 951.
- III. Pt, Co und Kohlenstoff.
- A. Mit Sauerstoff.  
 $\text{CoPt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, 8\text{H}_2\text{O}$ : 951.
- B. Mit Stickstoff.  
 $\text{CoPt}(\text{CN})_4$ .  
 a) Allein: 951.  
 b) Mit  $x\text{NH}_3$ .  
 $\alpha$ )  $x = 2$ : 951.  
 $\beta$ )  $x = 6$ : 951.
- C. Mit Schwefel.  
 a) Kobaltoplatinrhodanide.  
 $\alpha$ ) Plato-Verb. [?]: 951.  
 $\beta$ )  $\text{CoPt}(\text{SCN})_6$ .  
 $\beta^1$ ) Allein: 951.  
 $\beta^2$ ) Mit  $\text{NH}_3$ : 952.  
 $\beta^3$ ) Mit Methylaminen: 952.  
 b) Kobalti-Verb.  
 $\text{Co}_2\text{Pt}_3(\text{SCN})_{18}, 12\text{NH}_3$ : 952.
- D. Mit Chlor.  
 D<sup>1</sup>. Kobaltiplatinchloride mit organischen Stoffen.  
 D<sup>1</sup>, a. Normale.  
 a)  $\text{CoPtCl}_4$  mit  
 $\alpha$ )  $2\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ : 952.  
 $\beta$ )  $4\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$ : 952.  
 b) Kobaltiplatochlorid-Verb.  
 $\beta^1$ )  $2\text{CoCl}_3, 3\text{PtCl}_2$  mit  
 $\alpha$ )  $6\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ : 952.  
 $\beta$ )  $2\text{NH}_3, 4\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$  u.  $4\text{H}_2\text{O}$ : 952.  
 $\beta^2$ )  $\text{CoCl}_3, \text{PtCl}_2$  mit  $\text{NH}_3$  u.  $2\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ : 952.  
 $\beta^3$ )  $2\text{CoCl}_3, \text{PtCl}_2$  mit  
 $\alpha$ )  $4\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ : 952.  
 $\beta$ )  $4\text{C}_2\text{H}_5(\text{NH}_2)_2$ : 952.  
 c) Kobaltiplatinichlorid-Verb.  
 $\beta^1$ )  $2\text{CoCl}_3, 3\text{PtCl}_4$  mit  
 $\alpha$ )  $6\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$  u.  $12\text{H}_2\text{O}$ : 952.  
 $\beta$ )  $2\text{NH}_3, 4\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$  u.  $4\text{H}_2\text{O}$ : 952.  
 $\gamma$ )  $4\text{NH}_3, 4\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$  u.  $12\text{H}_2\text{O}$ : 952.  
 $\beta^2$ )  $\text{CoCl}_3, \text{PtCl}_4$  mit  $\text{NH}_3, 2\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$  u.  $\text{H}_2\text{O}$ : 952.  
 $\beta^3$ )  $2\text{CoCl}_3, \text{PtCl}_4$  mit  
 $\alpha$ ) 4 Mol. Alkylendiamin, u. zwar:  
 $\alpha^1$ )  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ : 953.  
 $\alpha^2$ )  $\text{C}_2\text{H}_5(\text{NH}_2)_2$ .  
 1. Propylendiamin: 953.  
 2. Trimethylendiamin: 953.  
 $\beta$ )  $8\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$ : 953.  
 $\gamma$ ) 4 Mol. Phenanthrolin: 953.
- D<sup>1</sup>, b. Basisches.  
 $\text{Co}_2\text{Pt}_2(\text{OH})_4\text{Cl}_6, 4\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2, 4\text{H}_2\text{O}$ : 953.
- D<sup>2</sup>. Kobaltiplatininitrichloride - Aethylendiamin.  
 a) Plato-Verb.  
 $\text{Co}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4\text{Cl}_6, 4\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ : 953.  
 b) Platini-Verb.  
 $\text{Co}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4\text{Cl}_6, 4\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ : 953.
- D<sup>3</sup>. Kobaltiplatininitratchlorid - Phenanthrolin: 953.
- D<sup>4</sup>. Kobaltiplatinisulfitchlorid - Aethylendiamin: 953.
- D<sup>5</sup>. Kobaltiplatinchloridkarbonate - Ammoniak.  
 a)  $\text{Co}_2\text{PtCl}_4(\text{CO}_3)_2, 8\text{NH}_3$ : 954.  
 b)  $\text{CoPtCl}_6(\text{CO}_3)_2, 8\text{NH}_3, 2\text{H}_2\text{O}$ : 954.
- D<sup>6</sup>.  $\text{CoPtCl}_4(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2), 5\text{NH}_3$ : 954.
- D<sup>7</sup>. Kobaltiplatinchloridoxalate - Ammoniak.  
 a) Plato-Verb.  
 $\text{Co}_2\text{PtCl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2, 8\text{NH}_3, 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ : 954.  
 b) Platini-Verb.  
 $\alpha$ )  $\text{Co}_2\text{Pt}_3\text{Cl}_{12}\text{C}_2\text{O}_4, 10\text{NH}_3, 8\text{H}_2\text{O}$ : 954.  
 $\beta$ )  $\text{Co}_2\text{PtCl}_6(\text{C}_2\text{O}_4)_2, x\text{NH}_3, y\text{H}_2\text{O}$ .  
 $\beta^1$ )  $x = 8, y = 1$ : 954.  
 $\beta^2$ )  $x = 10, y = 2$ : 954.
- D<sup>8</sup>.  $\text{Co}_4\text{Pt}_3(\text{OH})_2(\text{NH}_2)_2\text{Cl}_{18}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2)_3, 12\text{NH}_3$ : 954.

- D<sup>2</sup>. Kobaltplatinchloridrhodanide-Ammoniak.  
 a)  $\text{CoPtCl}_4(\text{SCN})_5, 5\text{NH}_3$ : 954.  
 b)  $\text{CoPtCl}_6(\text{SCN})_5, 5\text{NH}_3$ : 954.
- E. Mit Brom.  
 $\text{CoPtBr}_2(\text{CN})_4, 5(?)\text{H}_2\text{O}$ : 954.
- F. Mit Brom und Chlor.  
 Kobaltplatinchloridbromide-Aethylendiamin.  
 a)  $\text{CoPtCl}_4\text{Br}, \text{NH}_3, 2\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ : 955.  
 b)  $\text{Co}_2\text{PtCl}_4\text{Br}_4, 4\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2, 3\text{H}_2\text{O}$ : 955.

## IV. Pt, Co und die übrigen Metalle.

- A.  $\text{Co}_2\text{Pt}_3\text{Cl}_{12}(\text{CrO}_4), 12\text{NH}_3$ : 955.  
 B. Pt, Co und W: 955.  
 C. Pt, Co und Mo: 955.  
 D. Pt-Co-Fe: 955.  
 E. Pt, Co und Ni.  
 a) Pt-Co-Ni-Cr: 955.  
 b) Pt-Co-Ni-Mo-Cr: 955.

## Platin und Kupfer.

- A. Platin kupfer.  
 a) Das System: 955.  
 b) Einzelheiten: 956.  
 c) Verbindungen [?].  
 $\alpha$ ) Allgemeines: 957.  
 $\beta$ )  $\text{PtCu}$  [?]: 957.
- B. Cupriplatonitrite.  
 a)  $\text{CuPt}(\text{NO}_2)_4, 3\text{H}_2\text{O}$ : 957.  
 b)  $\text{CuO}, 3\text{CuPt}(\text{NO}_2)_4, 18\text{H}_2\text{O}$ : 957.
- C. Pt, Cu u. Schwefel.  
 a)  $2\text{CuS}, 2\text{PtS}, \text{PtS}_2$ : 957.  
 b)  $\text{CuPt}(\text{SO}_3)_2, 2\text{NH}_3, 5\text{H}_2\text{O}$ : 958.
- D. Pt, Cu u. Halogene.  
 D<sup>1</sup>. Pt, Cu u. Cl.  
 a) Cupriplatinchloride.  
 $\alpha^1$ )  $\text{CuPtCl}_4, 6\text{H}_2\text{O}$ : 958.  
 $\alpha^2$ )  $\text{CuPtCl}_6$ .  
 $\alpha$ ) Wasserfrei: 958.  
 $\beta$ ) Mit  $6\text{H}_2\text{O}$ : 958.  
 b) Cuprihydroxychlorplatinate.  
 $\alpha$ )  $\text{CuPt}(\text{OH})_2\text{Cl}_4$ : 959.  
 $\beta$ )  $\text{CuPt}(\text{OH})\text{Cl}_5(?)$ : 959.  
 c) Cupriplatinchloride-Ammoniak.  
 $\alpha^1$ )  $\text{CuPtCl}_4, 4\text{NH}_3$ .  
 $\alpha$ )  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{CuCl}_4$ : 959.  
 $\beta$ )  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{PtCl}_4$ : 959.  
 $\alpha^2$ )  $\text{CuPtCl}_6, 6(18)\text{NH}_3$ : 960.

D<sup>2</sup>.  $\text{CuPtBr}_6, 8\text{H}_2\text{O}$ : 960.D<sup>3</sup>. Cupriplatonitritjodid: 960.

## E. Pt, Cu u. Kohlenstoff.

a)  $\text{CuPt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, 6\text{H}_2\text{O}$ : 960.

b) Cupriplatincyanide.

 $\beta^1$ ) Plato-Verbb. $\alpha$ )  $\text{CuPt}(\text{CN})_4$ : 960. $\beta$ )  $\text{Cu}_2\text{Pt}_5(\text{CN})_{22}$  [?]: 961. $\beta^2$ ) Platini-Verb.: 961.c)  $\text{CuPt}(\text{CN})_4, x\text{NH}_3$ . $\alpha$ ) x fraglich: 961. $\beta$ ) x = 2; mit  $1\text{H}_2\text{O}$ : 961. $\gamma$ ) x = 4. $\gamma^1$ ) Wasserfrei: 961. $\gamma^2$ ) Mit  $1\text{H}_2\text{O}$ : 961.

## d) Kupferplatinrhodanide.

d<sup>1</sup>) Cupro-Verbb.: 961.d<sup>2</sup>) Cupri-Verbb. $\alpha$ )  $\text{CuPt}(\text{SCN})_4$ . $\alpha^1$ ) Allein: 961. $\alpha^2$ ) Mit  $\text{NH}_3$ : 961. $\beta$ )  $\text{CuPt}(\text{SCN})_6$ . $\beta^1$ ) Allein: 961. $\beta^2$ ) Mit  $\text{NH}_3$ : 962. $\beta^3$ ) Mit Methylaminen: 962.e)  $\text{CuPt}(\text{SO}_4)_2, 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}, 8\text{H}_2\text{O}$ : 962.

f) Cupriplatinchloride mit organischen Stoffen.

f<sup>1</sup>) Plato-Verbb. $\alpha$ )  $\text{CuPt}_2\text{Cl}_6, 8\text{C}_5\text{H}_5\text{N}, 12\text{H}_2\text{O}$ : 962. $\beta$ )  $\text{Cu}_3\text{PtCl}_6$  mit $\beta^1$ )  $2\text{C}_5\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ : 962. $\beta^2$ )  $4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}(?)$ : 962.f<sup>2</sup>) Platinplatin-Verb. $6\text{CuCl}_2, 7\text{PtCl}_2, \text{PtCl}_4, 16\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2, 18\text{H}_2\text{O}$ . Bzw.  $3\text{CuCl}_2, 3\text{PtCl}_2, \text{PtCl}_4, 8\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2, 9\text{H}_2\text{O}$ : 962.f<sup>3</sup>) Platini-Verbb. $\alpha$ ) Mit Methylaminen: 962. $\beta$ )  $\text{CuPtCl}_6, 2\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2, \text{H}_2\text{O}$ : 962.g)  $\text{CuPtCl}_2(\text{CN})_4$ : 962.h)  $6\text{CuBr}_2, 7\text{PtBr}_2, \text{PtBr}_4, 16\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2, 16\text{H}_2\text{O}$ . Bzw.  $3\text{CuBr}_2, 3\text{PtBr}_2, \text{PtBr}_4, 8\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2, 8\text{H}_2\text{O}$ : 962.F. Pt, Cu u. die übrigen Metalle.  
Mit

- a) Silicium.  
 $\alpha$ )  $\text{Cu}_2\text{PtSi}$ : 962.  
 $\beta$ )  $[\text{Cu}_{10}\text{PtSi}_4]$ : 962.
- b) Chrom: 962.  
 c) Wolfram: 963.  
 d) Mangan: 963.  
 e) Zink: 963.  
 f) Zinn: 963.  
 g) Eisen: 963.  
 h) Nickel: 963.  
 i) Kobalt: 963.

## Platin und Silber.

## I. Pt u. Ag, auch mit O, N, S.

## A. Platinsilber.

a) Das System: 963.

b) Einzelheiten.

 $\alpha$ ) Darstellung: 965. $\beta$ ) Physikalische Eigenschaften: 965. $\gamma$ ) Chemisches Verhalten: 968.c) Verbindung.  $\text{Pt}_2\text{Ag}_3$  [?]: 970.

## B. Pt, Ag u. Sauerstoff.

 $\text{Ag}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ : 970.

## C. Pt, Ag u. Stickstoff.

a) Silberplatonitrite.

 $\alpha$ )  $\text{Ag}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2$ : 970. $\beta$ )  $\text{Ag}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$ : 970.

b) Silberplatininitrat. Basisch. (?): 971.



## D. Pt, Ag u. Schwefel.

a)  $2Ag_2S, 2PtS, PtS_2$ .

b) Silberplatosulfite.

b<sup>1)</sup> Allein. $3Ag_2SO_3, PtSO_3$ : 972.b<sup>2)</sup> Mit Ammoniak.a)  $Ag_2Pt(SO_3)_2, 2NH_3, H_2O$ : 972.β)  $Ag_4Pt(SO_3)_3, 2NH_3$ : 972.

## II. Pt u. Ag mit Halogenen u. mit Phosphor.

## A. Pt, Ag u. Chlor.

A<sup>1</sup>. Allein. Silberplatinchloride.

a) Silberplatochloride.

α)  $AgPtCl_3$  (?): 972.β)  $Ag_2PtCl_4$ : 972.

b) Silberplatinichloride.

a) Von fraglicher Zusammensetzung: 973.

β)  $Ag_2PtCl_6$ : 973.A<sup>2</sup>. Mit Sauerstoff.a)  $AgCl, 4PtO_2, HCl, 4H_2O$ : 973.

b) Ag-Salze der Hydroxychlorplatinensäuren.

b<sup>1)</sup> Platoverbindungen.α)  $Ag_2Pt(OH)_2Cl_2$  (?): 973.β)  $Ag_2Pt(OH)Cl_2$ : 973.b<sup>2)</sup> Platinverbindungen.α)  $Ag_2Pt(OH)_5Cl$ : 974.β)  $Ag_2Pt(OH)_4Cl_2$ : 974.γ)  $Ag_2Pt(OH)_3Cl_4$ : 974.δ)  $Ag_2Pt(OH)Cl_5$ : 974.A<sup>3</sup>. Mit Stickstoff.

a) Silberplatinchloride-Ammoniake.

a<sup>1)</sup> Platoverbindungen.α)  $AgPtCl_3, NH_3$ : 974.β)  $Ag_2PtCl_4, xNH_3$ .β<sup>1)</sup> x = 3: 974.β<sup>2)</sup> x = 4: 975.β<sup>3)</sup> x = 6: 975.β<sup>4)</sup> x = 7: 975.a<sup>2)</sup> Platiniv Verbindung. $Ag_2PtCl_6, xNH_3$ .

α) x = 2: 975.

β) x = 4: 975.

γ) x = 8: 975.

δ) x = 10: 975.

b)  $Ag_2Pt(NO_2)_4Cl_2, 2NH_3$ : 975.A<sup>4</sup>. Mit Fluor. $4AgCl, PtFl_4$ : 975.

## B. Pt, Ag u. Brom.

a)  $Ag_2PtBr_6$ : 975.b)  $Ag_2Pt(OH)_2Br_4$ : 975.c)  $Ag_2Pt(NO_2)_4Br_2$ : 975.d)  $xAgBr, yPtFl_4$  [?]: 976.

## C. Pt, Ag u. Jod.

a)  $Ag_2Pt(OH)_2J_4$ : 976.b)  $Ag_2Pt(NO_2)_2J_2$ : 976.c)  $xAgJ, yPtFl_4$  [?]: 976.

## D. Pt, Ag u. Phosphor.

a) Silberphosphite-Platochlorid.

α) Normal.

α<sup>1)</sup>  $Ag_3PO_3, PtCl_2$ : 976.α<sup>2)</sup>  $2Ag_3PO_3, PtCl_2$ : 976.

β) Sauer.

 $Ag_2HPO_3, PtCl_2$ : 976.b)  $Ag_3PO_3, Ag_2HPO_3, 2PtClO_2$ : 976.c)  $2Ag_3PO_3, Ag_2Pt_2(NO_3)Cl(HPO_3)_2$ : 976.

## III. Pt, Ag u. Kohlenstoff.

A. Silberplatinoxalate.

a)  $Ag_2Pt(C_2O_4)_2, 2H_2O$ : 977.b)  $Ag_2PtO(C_2O_4)_2, 2H_2O$ : 977.

B. Silberplatinicyanide.

B<sup>1</sup>. Allein.

a) Platoverbindungen.

α)  $Ag_2Pt(CN)_4$ : 977.β)  $Ag_{12}Pt_5(CN)_{22}$  [?]: 977.b)  $AgPt(CN)_4$ : 977.c)  $3Ag_2Pt(CN)_4, AgPt(CN)_4$ : 977.d)  $Ag_2Pt(CN)_6$  [?]: 977.B<sup>2</sup>. Mit Ammoniak. $Ag_2Pt(CN)_4, xNH_3$ .

a) x = 2: 978.

b) x = 4.

α) Wasserfrei: 978.

β) Mit  $1H_2O$ : 978.

c) x = 5: 978.

C. Mit Schwefel.

C<sup>1</sup>. Allein.a)  $Ag_2Pt(SCN)_4$ : 978.b)  $Ag_2Pt(SCN)_6$ : 978.C<sup>2</sup>. Mit Stickstoff.

Silberplatorhodanide-Ammoniake.

a)  $Ag_2Pt(SCN)_4, xNH_3$ .

α) x = 6: 979.

β) x = 14: 979.

b)  $Ag_4Pt(SCN)_6, 2NH_3$ : 979.

D. Mit Halogenen.

a)  $AgPtCl_3, C_2H_4$  (?): 979.b)  $Ag_2PtCl_2(CN)_4$ : 979.c)  $Ag_2PtCl_4, 2C_2H_4(NH_2)_2$ : 979.d)  $6Ag_2Pt(CN)_4, Ag_2PtBr_2(CN)_4$ : 979.e)  $Ag_2PtBr_2(CN)_4$ : 979.f)  $Ag_2PtJ_2(CN)_4$ : 979.

## IV. Pt, Ag und die übrigen Metalle.

A. Pt, Ag u. K.

a)  $KAgPt(NO_2)_2(C_2O_4)_2, H_2O$ : 979.b)  $K_2Ag_2Pt(SCN)_8$ : 980.

B. Pt-Ag-Cr: 980.

C. Pt, Ag u. W: 980.

D. Pt, Ag u. Mo: 980.

E. Pt-Ag-Mn: 980.

F. Pt-Ag-Tl: 980.

G. Pt-Ag-Fe: 980.

H. Pt-Ag-Ni.

a) Allein: 980.

b) Mit Cr: 980.

c) Mit Sn: 980.

J. Pt-Ag-Co: 980.

K. Pt-Ag-Cu.

a) Allein: 980.

b) Mit Zn: 980.

c) Mit Co: 980.

## Platin und Gold.

- A. Platingold.  
 a) System: 981.  
 b) Einzelheiten: 981.
- B. Auriplatinichlorid (?): 983.
- C. Pt, Au und C.  
 a) Auriplatinrhodanide.  
 a<sup>1</sup>) Allein.  
 α) Platoverb. [?]: 983.  
 β)  $\text{Au}_2\text{Pt}_3(\text{SCN})_{13}$ : 983.  
 a<sup>2</sup>) Mit  $\text{NH}_3$ : 983.  
 b)  $\text{Au}_2\text{PtCl}_3 \cdot 4\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ : 983.
- D. Pt, Au u. die übrigen Metalle.  
 a) Pt-Au-Al: 983.  
 b) Pt-Au-Cr: 983.  
 c) Pt-Au-Ni: 983.  
 d) Pt-Au-Cu.  
 α) Allein: 983.  
 β) Mit W: 983.  
 e) Pt-Au-Ag.  
 α) Allein: 983.  
 β) Mit Al: 984.  
 γ) Mit Cu: 984.

## Platin und Quecksilber.

- A. Platinamalgame.  
 a) Darstellung: 984.  
 b) Eigenschaften: 985.
- B. Pt, Hg u. Stickstoff.  
 a)  $\text{Hg}_2\text{O}, \text{HgPt}(\text{NO}_3)_4, \text{H}_2\text{O}$ : 987.  
 b) Mercuriplatonitrit: 987.
- C. Pt, Hg u. Halogene.  
 C<sup>1</sup>. Mit Chlor.  
 a) Quecksilberplatinchloride.  
 a<sup>1</sup>) Platoverbb.: 987.  
 a<sup>2</sup>) Platiniverbb.: 988.  
 b) Quecksilberplatinoxychloride.  
 b<sup>1</sup>)  $2\text{HgO}, 2\text{HgCl}, \text{PtCl}_2, 5\text{H}_2\text{O}$ :  
 988.  
 b<sup>2</sup>) Mercurihydroxychlorplati-  
 nate.  
 α)  $\text{HgPt}(\text{OH})_6\text{Cl}$ : 988.  
 β)  $\text{HgPt}(\text{OH})_4\text{Cl}_2$ : 988.

- c)  $\text{HgPtCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ : 988.  
 d)  $\text{NH}_3, \text{HgCl}, \text{PtCl}_4$ : 988.  
 e)  $2\text{HgS}, 2\text{HgCl}_2, 2\text{PtS}, \text{PtS}_2$ : 989.

C<sup>2</sup>. Mit Brom.

$\text{HgPt}(\text{OH})_2\text{Br}_4$ : 989.

C<sup>3</sup>. Mit Jod.

- a)  $\text{HgPt}(\text{OH})_2\text{J}_4$ : 989.  
 b)  $\text{Hg}_2\text{PtJ}_6 \cdot 4\text{NH}_3$ : 989.  
 c) Quecksilberplatonitritjodide.  
 α)  $\text{Hg}_2\text{O}, 2\text{Hg}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{J}_2,$   
 $9\text{H}_2\text{O}$ : 989.  
 β) Mercuriplatonitritjodid (?):  
 989.

## D. Pt, Hg u. Kohlenstoff.

- a)  $\text{Hg}_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .  
 α) Dunkel. Mit  $1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ : 990.  
 β) Hell. Mit  $2\text{H}_2\text{O}$ : 990.
- b) Mercuriplatincyanide.  
 a) Platonverbindungen.  
 α<sup>1</sup>)  $\text{HgPt}(\text{CN})_4$ : 990.  
 α<sup>2</sup>)  $\text{Hg}_6\text{Pt}_5(\text{CN})_{22}$  [?]: 990.  
 β) Platinverbindungen (?): 990.  
 γ)  $\text{HgPt}(\text{CN})_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ : 990.
- c) Mercuronitrat - Mercuriplato-  
 cyanide.  
 α)  $2\text{HgNO}_3, 5\text{HgPt}(\text{CN})_4, \text{H}_2\text{O}$ : 991.  
 β)  $x\text{HgNO}_3, \text{Hg}_6\text{Pt}_5(\text{CN})_{22}$  [?]: 991.
- d) Mercuriplatinrhodanide.  
 a) Platonverbindung [?]: 991.  
 β)  $\text{Hg}_2\text{Pt}(\text{SCN})_6$ : 991.
- e) Mercuriplatinchloride mit orga-  
 nischen Stoffen.  
 e<sup>1</sup>)  $\text{HgPtCl}_6 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ : 991.  
 e<sup>2</sup>)  $\text{HgPtCl}_4 \cdot 2(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{S}$ : 991.  
 e<sup>3</sup>)  $\text{HgPtCl}_4 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$ : 991.
- E. Pt, Hg u. die übrigen Metalle.  
 a) Pt, Hg u. W: 991.  
 b) Pt, Hg u. Mo: 991.  
 c) Pt-Hg-Sn: 992.  
 d) Pt-Hg-Tl: 992.  
 e) Pt-Hg-Ag: 992.

# PLATIN.

*Ueber das Platin und die Platinmetalle im allgemeinen erschienenene Bücher und Druckschriften.*

- GRAF VON SICKINGEN. *Versuche über die Platina.* Mannheim 1782.  
VON ENGELHARDT, M. *Die Gold- und Platinlagerstätten des Ural.* Riga 1829.  
ZEISE, W. C. *Om Platinchloridet.* Kopenhagen 1830.  
DÖBEREINER, J. W. *Zur Chemie des Platins in wissenschaftlicher und technischer Beziehung.* Stuttgart 1836.  
HOEFER, F. *Observations et recherches expérimentales sur le platine.* Paris 1841.  
CLAUS, C. *Chemische Untersuchung des Uralplatins und des neuen Metalls Ruthenium.* Casan 1844. [Russisch.]  
CLAUS, C. *Beiträge zur Chemie der Platinmetalle.* Dorpat 1854.  
CHYDENIUS. *Om anilins inverkan på platinachlorur och svafvelsyrlig Platinaoxydul.* Helsingfors 1859.  
JACOBI, M. H. *Sur le platine et son emploi comme monnaie.* St. Pétersbourg 1860.  
MARTIUS, C. A. *Ueber die Cyanverbindungen der Platinmetalle.* Dissert. Göttingen 1860.  
LANG, J. *Om några nya Platinoxydulöreningar.* Upsala 1861.  
H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE u. DEBRAY. *Das Platin und die dasselbe begleitenden Metalle.* Aus dem Französischen von CHR. H. SCHMIDT. Quedlinburg 1861.  
GLASER. *Ueber Abscheidung des reinen Platins und Iridiums.* Dorpat 1869.  
TOCZYNSKI, F. *Ueber die Platincyanide und Tartrate des Berylliums.* Dorpat 1871.  
HOLST, N. O. *Bidrag til Kännedomen om Platinas Cyanföreningar.* Lund 1874.  
KOPFER, F. *Das Platin als Sauerstoffüberträger bei der Elementaranalyse der Kohlenstoffverbindungen.* Dissert. Tübingen (Wiesbaden) 1877.  
GERDES, B. *Ueber die bei Elektrolyse des carbaminsauren und kohlen-sauren Ammons mit Wechselströmen und Platinelektroden entstehenden Platinbasen.* Dissert. Leipzig 1882.  
WILM, TH. *Zur Chemie der Platinmetalle.* Magister Abhandl. Dorpat (St. Petersburg) 1882.  
CLAUS, C. *Fragment einer Monographie des Platins und der Platinmetalle (1865 bis 1883).* St. Petersburg 1883.  
ENEBUSKE, C. *Om platinas methylsulfbaser.* Dissert. Lund 1885.  
HEDIN, S. G. *Om pyridinens platinabaser.* Dissert. Lund 1885.  
RUDELIUS, C. *Platinapropylsulfidföreningar.* Dissert. Lund 1885.  
ALEXANDER, H. *Ueber hydroxylaminhaltige Platinbasen.* Dissert. Königsberg 1887.  
SÖDERBAUM. *Studier öfver platooxalylföreningar.* Upsala 1888.  
HOFFMANN, F. *Hydroxylaminhaltige Platinbasen.* Dissert. Königsberg 1889.  
KELLNER, C. *Ueber eine Absorptionserscheinung in einigen sehr verdünnten wässrigen Säuren und Alkalilösungen bei Gegenwart von Platinmohr.* Dissert. Straßburg 1895.  
HARBECK, E. J. I., II., III. *Ueber die Einwirkung von Kohlenoxyd auf Platin und Palladium.* Dissert. Bern 1897.  
KLEIN, K. R. *Ueber die Depolarisation von Quecksilber- und Platin-Elektroden.* Dissert. Freiburg 1897.  
BREITHAUP, G. *Ueber das optische Verhalten eingebrannter Gold- und Platinschichten.* Dissert. Straßburg 1898.  
GREBE, E. *Ueber eine eigentümliche Klasse von Verbindungen der Platoso- und Platinoxalsäure.* Dissert. Zürich (München) 1898.  
HOWE, J. L. *Bibliography of the Metals of the Platinum Group.* Washington 1898.  
PETRÉN, JAK. *Om Platinaethylselenföreningar.* Lund 1898.  
SAYTZEFF, A. *Die Platinlagerstätten am Ural.* Tomsk 1898.  
KLIEN, A. R. *Ueber die Bindefestigkeit der negativen Reste in den Kobalt-, Chrom- und Platinammoniakern, . . .* Dissert. Zürich 1899.

- VON DER ROPP, A. *Eine Untersuchung über die Oxydation des Platins durch Salpetersäure, wenn seine Legierungen mit Silber und andern Metallen mit dieser Säure behandelt werden, und über die Löslichkeit der entstandenen Platinverbindungen in Wasser, Salzsäure, schwefliger Säure und anderen Lösungsmitteln. Eine neue Methode zur Trennung des Platins von Gold und den Platinmetallen.* Dissert. Berlin 1900.
- WOLFFRAM, H. *Ueber äthylaminhaltige Platinbasen.* Dissert. Königsberg 1900.
- SCHÖNHERR, P. *Beiträge zur Kenntnis der Polarisationskapazität des blanken Platins bei Wechselstrom.* Dissert. Berlin 1901.
- WÖHLEB, L. *Die pseudokatalytische Sauerstoffaktivierung des Platins.* Habilitationsschrift. Karlsruhe 1901.
- PERRET, A. *Or, Argent et Platine.* Paris 1902.
- SPIESS, H. *Ueber die Jodometrie von Gold und Platin.* Dissert. Freiburg 1902.
- VON KÖPPEN, K. *Bildungsgeschwindigkeit und Dissoziation von  $SO_3$  bei Anwesenheit von Platin.* Dissert. Braunschweig (Halle a. S.) 1903.
- KRUG, C. *Die Platinkupferlegierungen, ihre Herstellung und ihr chemisches Verhalten.* Dissert. Leipzig (Berlin) 1903.
- RUEB, R. *Ueber die elektrolytische Auflösung von Platin mittels Wechselströmen.* Dissert. Göttingen 1903.
- ZUNFT, F. *Studien über die Wirkung des Platins.* Dissert. Greifswald 1903.
- AMBERGER, C. *Ueber kolloidale Metalle der Platingruppe.* Dissert. Erlangen 1904.
- d'HUBERT, E. *Les Métaux précieux, mercure, argent, or, platine.* Paris 1904.
- HUSSAK, E. *Ueber das Vorkommen von Palladium und Platin in Brasilien.* Wien 1904.
- LARISCH, P. *Ueber die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Anzahl der Ionen bei den Kobalt-, Chrom-, Rhodium-, Iridium- und Platin-Ammoniakeln.* Dissert. Zürich 1904.
- WESTHAVER, J. B. *Ueber das Verhalten von Anoden aus Iridium, Platin und Rhodium bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure.* Dissert. Leipzig 1905.
- TELETOFF, J. *Katalytische Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen. Vergleich der Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds an Platinblechen mit der Kolloidkatalyse.* Dissert. Heidelberg 1906.
- CARIO, F. *Ueber das Verhalten von Helium in Platiniridiumgefäßen bei hohen Temperaturen.* Dissert. Halle 1907.
- DOERINKEL, FR. *Ueber einige Platinlegierungen.* Dissert. Göttingen 1907.
- SCHLETT, W. *Ueber die Aenderung der Dichte und spezifischen Wärme bei Platin und Nickel durch Bearbeitung und über Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme derselben.* Dissert. Marburg 1907.
- STRENGERS, T. *De explosieve Platinametalen.* Utrecht 1907.
- FISCHER, E. u. WREDE, F. *Ueber die Bestimmung der Verbrennungswärme organischer Verbindungen mit Benutzung des Platinwiderstandsthermometers.* Berlin 1908.
- GERUM, J. *Katalytische Wirkungen kolloidaler Metalle der Platingruppe.* Dissert. Erlangen 1908.
- JABLONZYNSKI, K. *Zur Kenntnis der Katalyse in heterogenen Systemen. Die Zersetzung des Chromchlorürs an Platinblech.* Dissert. Freiburg (Schweiz) 1908.
- LAUBER, E. R. *Ueber Formierungspunkte an Blei- und Platinelektroden. Ein Beitrag zur Lehre von der Polarisation und der Reversibilität der galvanischen Elemente.* Dissert. Zürich 1908.
- SPIELMANN, P. E. *Ueber das elektromotorische Verhalten der Platinverbindungen.* Dissert. Bern 1908.
- DENHAM, H. G. *Zur Kenntnis der Katalyse in heterogenen Systemen. Die Zersetzung der Titansalze an Platin.* Dissert. Heidelberg 1909.
- FINKE, W. *Magnetische Messungen an Platinmetallen und monoklinen Kristallen usw.* Dissert. Göttingen 1909.
- MAISCH, K. *Studien über Platinmetalle.* Dissert. Erlangen 1909.
- MARTIN, F. *Vier Oxydationsstufen des Platins.* Dissert. Karlsruhe 1909.
- MC BAIN, J. W. *Zur Kenntnis der Katalyse in heterogenen Systemen. Die Zersetzung des Chromchlorürs mit kolloidalem Platin.* Dissert. Heidelberg 1909.
- PFLIEDERER, G. *Die Sauerstoffentwicklung bei der Salzsäureelektrolyse mit Platinanode.* Dissert. Berlin 1909.
- ROSE, T. K. *The precious Metals, comprising Gold, Silver and Platinum.* London 1909.
- SCHURIGIN, M. F. *Die Einwirkung von Phosphorhalogeniden auf die Metalle der Platingruppe.* Dissert. Greifswald 1909.
- BAURIEDER, F. *Untersuchungen über das Platin. Hexabromoplatineate organischer Ammoniumbasen.* Dissert. Erlangen (Nürnberg) 1910.
- HARTMANN, W. *Katalytische Wirkungen kolloidaler Metalle der Platingruppe.* Dissert. Erlangen 1910.

- HEYMANN, H. *Beiträge zur Kenntnis heterogener Reaktionen. Bestimmungen von Reaktionsgeschwindigkeiten. A. Platinkatalyse des  $H_2O_2$ . . . .* Dissert. Berlin 1911.
- HOLTZ, H. C. *La composition des principaux minerais de Platine de l'Oural. Dissert. Genf 1911.*
- Industrie des Métaux Précieux: *L'Argent et les Métaux de la mine de Platine. Paris 1911.*
- VON MÜLLER, L. *Zur Kenntnis der Platinmetalle. Dissert. Erlangen 1912.*
- SCHULZ, F. *Ueber das Atomgewicht des Platins. Dissert. Erlangen 1912.*
- SCHWARZ, A. *Ueber die katalytische Hydrogenisation ungesättigter Verbindungen durch kolloidales Platin . . . .* Dissert. Erlangen 1912.
- NEUNDLINGER, K. *Katalyse des Hydrazins durch Platinmohr. Dissert. Erlangen 1913.*
- WINDISCH, E. *Ueber die Hydrogenisation ungesättigter organischer Verbindungen durch Platin- und Palladiumwasserstoff . . . .* Dissert. Erlangen 1913.

## Das Metall.

*Uebersicht:* I. Name, S. 3. — II. Geschichte, S. 3. — III. Vorkommen, S. 4. — IV. Darstellung, S. 23. — V. Formen des Platins, S. 48. — VI. Eigenschaften, S. 67. — Einzelübersichten, so weit nötig, im Text.

**I. Name.** — Pt war zuerst unter dem Namen „weißes Gold“ [aurum album, T. SCHEFFER (*Abh. schwed. Akad. Wiss.* 14, (1755) 275)] bekannt. F. HÖFFER (*Hist. Chim., Paris* 1869, II, 360). Es wurde auch mit „Pinto“ [nach dem südamerikanischen Flusse, in dem es zuerst gef. wurde] oder „Juan blanco“ bezeichnet. W. LEWIS (*Phil. Trans.* 48, (1754/55) 638). Die Benennung als „siebentes Metall“ und „Platina vom Pinto“ findet sich bei SCHEFFER 1752. Der jetzige Name stammt von dem spanischen plata (Silber), dessen Diminutivform er ist. HÖFFER. Nicht wegen des geringen Wertes, sondern nur mit Bezug auf die silberweiße Farbe kam das Diminutivum auf. URICOCHOEA (*Am. J. sci. (Sill.)* [2] 19, (1855) 366). HAUSMANN (*Miner.* 1813, I, 97) unterschied „gediegenes Platin“ (nichtmagnetisch) aus Brasilien, nur mit etwas Au, von „Polyxen“ (von *πολύς* und *ξένος* wegen der vielen noch darin vorkommenden Elemente, besonders auch Fe). BREITHAUPT (*Char. Min.-Syst.* 1832, 256) nannte das magnetische Pt „siderisches“ oder „Eisen-Platin“. — Wurde in Borneo, wo es zusammen mit Au vorkommt, verächtlich „mas kodokh“, Froschgold, genannt. S. MÜLLER bei BLEEKERODE (*Pogg.* 103, (1858) 657).

**II. Geschichte.** — An einem zu Theben gef. Metallkästchen befanden sich Verzierungen, die zum Teil aus Pt bestanden. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [7] 23, (1901) 20). Das Elektron der Alten war Platin, CORTINOVIS (*Opuscoli scelti sulle scienze, Mailand* 1790; *Ann. Chim.* 12, (1792) 59); jedenfalls das von Pausanias erwähnte Elektron. J. S. SCHWIGGER (*J. prakt. Chem.* 34, (1845) 385). Unter dem Namen „plumbum candidum“ wird Pt bereits von Plinius beschrieben. C. DE PARAVEY (*Compt. rend.* 31, (1850) 179); HÖFFER. Es ist kein zureichender Grund vorhanden, den Alten die Kenntnis des Pt zuzuschreiben. Die Bezeichnungen plumbum candidum, *μασσίτερος*, *ηλεκτρον* und *χρυσός λευκός* sind nicht synonyme Bezeichnungen für dasselbe Metall (Pt) gewesen. E. L. SCHUBARTH (*Pogg.* 65, (1845) 621). — Das Metall scheint zuerst von Scaliger († 1558) in den Bergwerken Daciens, in welcher Gegend sich Pt findet, beobachtet zu sein. Er beschreibt nämlich ein Metall, das weder durch Feuer noch durch „spanische Künste“ fl. gemacht werden könne. H. E. ROSCOE u. C. SCHORLEMMER (*Ausführl. Lehrb. Chem., 2. Aufl., Braunschweig* 1888/89, II, 787). — War den böhmischen Jesuiten gegen Ende des 17<sup>ten</sup> Jahrhunderts bekannt (zufolge einer Stelle in BALBIN'S Geschichte von Böhmen). SCHERER (*Scher. J.* 6, (1801) 633). — Wurde in Amerika von den Spaniern entdeckt, die es als eine besondere Art Ag ansahen. Die Einführung in Europa datiert von 1740. Obwohl man es schon lange vorher kannte, benutzte man es nicht. Die Beamten der spanischen Regierung wurden sogar angehalten, es ins Meer zu werfen, um seine Benutzung zur Verfälschung des Goldes zu verhindern. HÖFFER. Im Jahre 1735 wurde das Metall von DON ANTONIO DE ULLOA (*Relacion historica del viaje a la America Meridional, Madrid* 1748, I, 606; *Voyage histor. de l'Amér.* 1752, II, 371) nach Europa gebracht. Als Fundorte wurden angegeben Choco in Peru und andere. Ein großes Stück geschm. Erz soll von den Eingeborenen göttliche Verehrung genossen haben. W. M. WATSON (*Phil. Trans.* 46, (1750) 584) teilt einen Brief von W. BROWNRIGG mit, in dem dieser über ein weißes silberähnliches Metall berichtet, von dem er 1741 durch den Metallurgen Wood aus Jamaica (das Erz stammte aus St. Fe in Carthagena (Neu-Spanien)) Kenntnis erhalten habe. Er macht gleichzeitig Angaben über einige Eigenschaften. Von dem schwedischen Berg-Assessor Rudenthael wurde Pt im Jahre 1745

aus Madrid nach Stockholm gebracht. C. CLAUS (*Fragment einer Monogr. des Pt u. der Pt-Metalle, Petersburg 1883*, 2). — Das V. des Pt im Ural wurde 1822 entdeckt. CLAUS (*a. a. O.*, 6). Es wurde in Rußland zuerst 1819 im Bezirk der Hütte von Newjansk entdeckt. A. KÖPFEN (*Russ. Revue* 9, (1880) 460; *Dingl.* 255, (1885) 489) nach A. KATTERFELD (*Berg- u. hüttenm. Ztg* 44, 68; *C.-B.* 1885, 367). Die Entdeckung im Ural erfolgte 1822 in den Seifenwerken von Werch-Issetsk, Newjansk, und in der Umgegend der Hütte Bilimbajewsk, dann 1824 in der Umgegend von Kuschwinsk im Revier Gorablagodatj-KOKSCHAROFF (*Mat. Miner. Russl.* 1866, V, 190). S. hierzu N. MAMYSCHOFF (*Z. Miner. (Leonhard)* 1827, 265; *Berz. J. B.* 8, (1829) 202); KATTERFELD.

Während BUFFON das Pt für eine Legierung von Au und Fe hielt (MILLY glaubte, in dem Metall sei Hg enthalten), wurde die elementare Natur des Pt behauptet von BLONDEAU (*Obs. sur phys. (Rozier)* 4, (1774) 154). — Sehr eingehende Arbeiten über das Pt wurden von W. LEWIS (*Phil. Trans.* 48, (1754/55) 638; 50, (1757) 148) und T. SCHEFFER (*Abh. schwed. Akad. Wissensch.* 14, (1755) 275) veröffentlicht. Im Jahre 1764 schrieb CRONSTEDT über Platin. KERL (*Muspratts Chemie*, 4. Aufl., *Braunschweig 1900*, VII, 255). Des weiteren waren die ersten Forscher, die über Pt arbeiteten [nach CLAUS (*a. a. O.*, 3)] im wesentlichen MARGGRAF (*Chym. Schriften, Berlin 1761*); MACQUER mit BAUMÉ (*Mém. Acad. sci. (Rozier)* 3, (1774) 324); T. BERGMANN (*Opuscula physico-chemica 1780*, II, 166); GRAF SICKINGEN (*Verss. üb. die Platina, Mannheim 1782*); L. CRELL (*Crell. Ann.* 1, (1784) 328); T. WILLIS (*J. Phys.* 35, (1789) 217); BERTHOLLET u. PELLETIER (*Ann. Chim.* 14, (1792) 20) [in welcher Arbeit ein Teil der Geschichte des Pt enthalten ist]; A. von MUSSIN PUSCHKIN (*Ann. Chim.* 24, (1797) 205); GUYTON DE MORVEAU (*Ann. Chim.* 25, (1798) 1); J. L. PROUST (*Ann. Chim.* 38, (1801) 146, 225). Vgl. hierzu auch das vollständige Verzeichnis sämtlicher über das Pt (und die Pt-Metalle) publizierten Arbeiten von J. L. HOWE (*Bibliography of the Metals of the Platinum Group, Washington 1898*). — In den Jahren 1773 bis 1774 gewann DE L'ISLE reines hämmerbares Metall. BERTHOLLET u. PELLETIER (*a. a. O.*, 24). — Der König von Spanien behält 1778 alles gef. Pt dem königlichen Schatze zu überweisen. Doch wurde das Metall nur schlecht bezahlt; 1788 das Pfund mit 1 Dollar. (Im ganzen wurden in dem Jahre 3820 Pfund erzeugt.) Pt in Barren mit Erfolg darzustellen, versuchte als erster nicht WOLLASTON, sondern CHABANEAU 1780 (zufolge einer Notiz in *J. Mines.* 1860, 548), wofür der König Karl III. ihm eine Pension verlieh und ihm zu Ehren eine Medaille mit der Jahreszahl 1783 aus dem Metall schlagen ließ. Die ersten Platintiegel stellte 1784 ACHARD dar, indem er das Metall mit As schmolz und die Legierung glühte und verarbeitete. In einer für Ludwig XVI. verfertigten Taschenuhr waren Achse und Zähne des Steigrades aus Platin. KERL. 1798 waren bereits Platintiegel in Anwendung. CLAUS (*a. a. O.*, 4). 1799 wurden von DUVIVIER Münzen aus Pt mit dem Bilde des ersten Konsuls hergestellt. KERL. Die Darst. des schmiedbaren Pt aus zusammengepreßtem Platinschwamm wurde von KNIGHT im Jahre 1800 gelehrt. KERL. 1828 bis 1830 wurde Pt von der russischen Regierung zur Prägung von Münzen (Imperialdukaten, Drei-, Sechs- und Zwölfrubelstücke), zu deren Annahme jedoch niemand verpflichtet war, benutzt. Diese Münzen wurden 1845 (es waren im ganzen etwa 14250 kg verprägt worden) wieder eingezogen, wodurch die jährliche Ausbeute an Metall von durchschnittlich 100 Pud jährlich auf etwa 40 Pud sank. 1858 stieg sie wieder, wegen Neuaufkommens der Prägungsabsichten, die jedoch nicht ausgeführt wurden. Darauf wurde die Platinindustrie des Landes frei gegeben. KERL.

In den Platinerzen glaubte OSANN (*Pogg.* 13, (1828) 280; 14, (1828) 329) drei neue Metalle entdeckt zu haben: Pluran, Polin und Ruthenium [nicht das jetzige Ru], von denen BERZELIUS das Pluran als ein Oxyd eines neuen unbekanntes Metalles, das Polin und Ruthenium aber als Gemenge von SiO<sub>2</sub> und TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> und Iridiumoxyden erkannte. Die Entdeckung des Rutheniens widerrief OSANN später selbst. Das Problem des Plurans ist noch ungelöst. CLAUS (*a. a. O.*, 10). — Beiträge zur chemischen Geschichte des Pt: R. KANE (*Phil. Trans.* 132, (1842) 275; *Phil. Mag.* [3] 21, (1842) 50; *Pharm. C.-B.* 1844, 737, 741; *Ann. Min.* [4] 8, (1845) 231).

**III. Vorkommen.** — *Übersicht:* A. Mineralisches Vorkommen. A<sup>1</sup>. Gediogenes Platin. a) Geologisches, S. 4. — b) Fundorte, S. 9. — c) Eigenschaften des natürlichen Platinerzes, S. 14. — d) Platingehalt der Erzvorkommen, S. 16. — A<sup>2</sup>. Sperryolith, S. 21. — B. Sonstige Vorkommen, S. 22. — C. Produktion und Preis, S. 22.

A. *Mineralisches Vorkommen.* A<sup>1</sup>. *Gediogenes Platin.* a) *Geologisches.* — Platin findet sich primär und in Seifen. [Näheres unter β.)]

a) *Genese.* — Die Platinmetalle treten als Aussonderungen in basischen Eruptivgesteinen auf, ferner als Bestandteile von, ebenfalls durch Differentiation von Eruptiv-

magma entstandenen, Nickel-Magnetkiesauscheidungen. Sie fehlen so gut wie völlig auf allen durch wss. Absatz gebildeten Lagerstätten, also auf Gängen der übrigen Metalle. Nur ausnahmsweise wird von einem V. des Pt in Spuren in einigen Ag-Au- und Cu-Erzgängen berichtet. Die Abwesenheit des Pt auf genannten Lagerstätten beruht wohl auf seiner äußerst geringen Rk.-Fähigkeit. F. BEYSLAG, P. KRUSCH u. J. H. L. VOGT (*Die Lagerstätten d. nutzbaren Miner. u. Gesteine, Stuttgart 1910*, I, 156). — Aus den durch metallographische Methoden ermittelten Strukturverhältnissen von uralischem Pt ergibt sich, daß sich dieses in den Serpentin- und Olivingesteinen aus einem Schmelzfluß abgeschieden hat. R. BECK (*Leipz. Nachr.* 59, (1907) 387; *Z. Kryst.* 47, (1910) 172). Aus dem Auftreten der Platinmetalle im frischen Olivin und aus der Kristallisationsfolge läßt sich mit Sicherheit schließen, daß Eisenplatin und Osmiridium magmatische Erstarrungs-Prod. sind. Aus der Vergesellschaftung mit Chromit geht hervor, daß in dem Peridotitmagma jedenfalls stellenweise winzige Gehalte von Platinmetallen auftraten, und die Chromitkomponenten einer gemeinschaftlichen magmatischen Differentiation unterworfen waren. BEYSLAG, KRUSCH u. VOGT (*a. a. O.*, 339). Pt hat sich in chromeisenhaltigem Muttergestein, wohl erst nach der B. des Chromeisensteins abgeschieden. A. INOSTRANZEFF (*Compt. rend.* 118, (1894) 265). Von KEMP wurde an mehreren Geröllen (Nuggets) festgestellt, daß Chromit etwas früher auskristallisierte als Eisenplatin, das einen etwas niedrigeren Schmp. hat, und daß der Olivin erst nach dem Pt zur Ausscheidung kam. BEYSLAG, KRUSCH u. VOGT (*a. a. O.*, 338). — Die V. von gediegenen Pt (ebenso wie das des Diskoieisens und die Chromitlagerstätten) sind durch pneumatolytische Prozesse zu erklären, wobei die Chloride des Pt, Ni, Fe, Cr eine wesentliche Rolle gespielt haben. ST. MEUNIER (*Ber. VII. Int. Geol.-Kongr. Petersburg 1897*, 157). — Aus Lsgg. abgesetzt zu sein scheint das brasilianische Pt vom Corrego das Lagens und das von Condado; in Condado und Conceiao an Ort und Stelle gebildet und höchst wahrscheinlich als sekundäre B. durch Zers. von Kiesen abgesetzt. E. HUSSAK (*Ber. Wien. Akad.* [I] 113, (1904) 376; *Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* 53, (1905) 279; *Z. prakt. Geol.* 14, (1906) 289; *Z. Kryst.* 42, (1907) 401). Die Absetzung des Pt aus Lsgg. erscheint infolge der Unlöslichkeit des Metalls fraglich. CH. BULLMAN (*Min. Ind.* 1, (1893) 376).

Die platinhaltigen Ablagerungen des Urals sind zum Teil diluvialen Alters. R. BECK (*Lehre von d. Erzlagerstätten, Berlin 1903*, 686). Das Pt auf Borneo findet sich in Diluviallagern, deren Entstehen der Wrkg. verheerender Wasserfluten zuzuschreiben ist. SCHWANER bei BLEEKERODE (*Pogg.* 103, (1858) 657). — Die Seifen von Nischne-Tagilsk sollen eluvial sein, d. h. dadurch entstanden, daß aus den in situ zers. Gesteinen die leichteren und weicheren Anteile durch Auswaschung fortgespült wurden, während die schwereren liegen blieben oder mit Schutt überdeckt wurden. BEYSLAG, KRUSCH u. VOGT (*a. a. O.*, 340). Die alluvialen platinführenden Seifen von Colombia sind teils fluviatil, teil eluvial. P. KRUSCH (*D. Unters. u. Bewertung von Erzlagerstätten, Stuttgart 1911*, 387). Die Platinlagerstätten von Colombia lassen sich in 4 Klassen sondern: Fluß-Barren, Fluß-Bänke, Kies-Ablagerungen und „Caliche“-Betten. Geologisch sind sie zu teilen in junge Fluß-Lagerstätten, Kies-Ablagerungen und „Caliche“-Lagerstätten. Die Caliche-Lagerstätten („caliche“ definiert in El Choco (Colombia) die Lagerstätten, die aus Lehm-Sand und ununterscheidbar vermengten Geschieben bestehen, und die keine Schichtungen nach D. oder Form des Materials zeigen) sind durch Gletscher gebildet und tertiären Alters. Die wahren Kies-Lagerstätten von El Choco, die von jüngerer B. als die Caliche und teilweise von ihnen abzuleiten sind, sind alte Flußbetten. (Die größten derartigen Lagerstätten liegen längs den Flüssen Tamaná, Iró und San Juan, deren jetzige Betten sich an anderer Stelle wie ihre früheren befinden). Die Fluß-Barren- und Bänke-Lagerstätten werden noch jetzt gebildet durch von den Bergen kommendes Material oder durch Veränderungen der Flußläufe. [Einzelheiten im Original.] BULLMAN (*Eng. Min. J.*, 2. April 1892; *a. a. O.*, 377). — Die Platinseifen von Bissersk sind durch Verwitterungen von Peridotiten gebildet. KARPINSKY (*Fundorte nützl. Fossilien im europäisch. Rußland u. Ural [russisch], Petersburg 1881*, 20); KRASSNOPOLSKY (*Bull. com. géol. Russe* 2, (1883), September).

β) *Muttergestein und begleitende Mineralien.* β<sup>1</sup>) *Allgemeines.* — Pt ist an Olivinfels bzw. Serpentin gebunden und findet sich in Plagioklasgesteinen höchstens in minimalen Mengen. Sämtliche Nachrichten, die sich auf Pt an primärer Stätte beziehen, beruhen auf der Unters. von bereits verwittertem Gestein. Pt in Verwachsung mit frischem Olivinfels ist nicht bekannt. Doch beruht dies wohl nur darauf, daß in solchem Gestein kein Abbau stattfindet. R. SPRING (*Z. prakt. Geol.* 13, 49; *C.-B.* 1905, I, 1428). Kommt nur selten in situ vor, und dann nur in sehr kleinen Mengen. So fand es Vauquelin in silberhaltigem Fahlerz von Guadalcañal (Spanien) und Pond in Neu-Seeland in einer Quarzader. Doch wurden beide Angaben in der Folge nicht bestätigt. Die zweifellosen V. des Pt in situ sind die von Rußland, Brasilien, Neusüdwales, Canada und Colombia. BULLMAN (*Min. Ind.* 1, (1893) 376). Das Muttergestein des Eisenplatin und der dieses begleitenden verwandten Metalle muß in den meisten Fällen ein Peridotit sein. Das Eisenplatin tritt in engster Vergesellschaftung mit Chromit oder den Chromeisenlagerstätten

auf. G. ROSE bei BEYNSCHLAG, KRUSCH u. VOGT (*a. a. O.*, 339). Die Platinseifen des Ural, die Seifen am Tulameenflusse im südwestlichen Teile von Brit. Columbian und an andern Stellen treten entweder in den Gebieten frischer oder serpentinisierter Peridotitgesteine oder in Flüssen auf, die aus derartigen Eruptivfeldern kommen. Das Eisenplatin ist in den Geröllen (Nuggets) teilweise mit Chromit, seltener mit teils frischem, teils zers. Olivin, ausnahmsweise mit Pyroxen verwachsen. Bisweilen kommt es auch mit Osmiridium und Au vergesellschaftet vor. Die Platinmetalle finden sich gelegentlich in kleinen Mengen auch in anderen Gesteinen als basischen Eruptivgesteinen und auf den Lagerstätten anderer Erze. Besonders auffällig ist das V. von etwas Pt in der Asche einer gasreichen Kohle Australiens. BEYNSCHLAG, KRUSCH u. VOGT (*a. a. O.*, 338, 340). — Ueber die Existenz von Cr in Platinerz: C. C. (*Ann. Phil.* 22, (1823) 198). — S. a. J. S. NEWBERRY (*School Min.* 1, (1880) 87).

$\beta^2$ ) *Lagerstätten des Ural.* — Die Platinseifen des Ural finden sich in den alten aus einer Zeit stärkerer Erosion herrührenden Geröllablagerungen längs Bach- und Flußläufen. Die Alluvionen selbst liegen unter einer Schicht von Sand, Lehm, Humus oder auch Torf und erfüllen auf größere Breite hin das ältere, breitere und tiefere Bett der jetzigen Wasserläufe. Das Pt und das damit gewöhnlich auftretende Au sind meist in der Tiefe der Seifen, unmittelbar über dem Felsgrund und in dessen Unebenheiten angereichert. Seltener sind zwei übereinander folgende edle Schichten zu beobachten. Die höheren Geschiebeschichten (Retschniks) enthalten meist nur Spuren von Edelmetall. Der über dem Retschnik liegende trübe Thon wird in seltenen Fällen bis zu 20 m, gewöhnlich höchstens 5 bis 6 m, die eigentliche Pt-Schicht 0.8 bis 1.5 m mächtig. Stets wird das Pt von Chromit und Magnetit begleitet. Au übertrifft bisweilen das Pt an Menge, fehlt aber auch völlig. Diamant ist äußerst selten. Zinnober tritt gelegentlich zufällig auf. Sehr gewöhnlich sind die rauhen oder eckigen Pt-Gerölle mit Chromit umwachsen. Die Größe der Geschiebe wechselt sehr. A. BERGEAT (u. A. W. STELZNER) (*Die Erzlagerstätten, Leipzig 1905*, 1285). — Pt findet sich am Westabhange des Ural, teils im aufgeschwemmten Lande, teils in Grünstein und Serpentin eingesprengt. G. ROSE (*Pogg.* 31, (1834) 673). Es kommt im Ural neben Körnchen und Kristallen von Chromit in einem aus Serpentin, Olivin und diallagartigem Augit gebildeten Gestein vor. Die Beziehungen zwischen Chromit und Pt sind dabei die innigsten: Letzteres bildet bisweilen eckig zackige Durchwachsungen in ersterem. G. A. DAUBRÉE (*Compt. rend.* 80, (1875) 707; *N. Jahrb. Miner.* 1875, 540). Im Ural kommt Pt im Serpentin und Peridot vor. Es stammt dort, da sich die größten Mengen an den Stellen finden, wo die Lager auf einer Serpentinformation ruhen, wohl aus diesem Gestein. In Tagilsk und Bissersk ist die platinhaltige Lagerstätte vollständig durch Serpentinesteine verbunden, während die platinführende Stellen Californiens stets in großer Nähe von Serpentin liegen, in dem das Metall aber dort noch nicht gef. wurde. BULLMAN (*a. a. O.*, 376). Auf den Seifen von Nischne-Tagilsk kommt Pt fast nur in Serpentinergöllen, häufig mit Chromit verwachsen, vor, bisweilen auch in Serpentin eingewachsen. G. ROSE (*Reise nach dem Ural*, 1837, I, 325 bis 334; 1842, II, 389). Pt (mit deutlichen hexaedrischen Flächen) wurde zusammen mit Chromit in gelbem Serpentin auch beobachtet von COTTA u. BREITHAUPT (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 19, (1860) 495). Am Solowjef-Berge ist das Muttergestein des Pt ein Dunit. Das Metall wurde in einem  $\frac{1}{3}$  m breiten Nest von Chromit, begleitet von etwas Serpentin und Dolomit, nachgewiesen. Die Pt-Körner sind schon dem bloßen Auge sichtbar; außerdem ließ sich im Chromit noch ein unsichtbarer Pt-Gehalt von 0.0107% feststellen. A. INOSTRANZEFF (*Soc. Nat. St. Pétersb., Sect. Géol. Min.* 22, (1893) 17; 23, (1894) 1; *Compt. rend.* 116, (1893) 155; 118, (1894) 264; *Z. Kryst.* 24, (1895) 514; 25, (1896) 575). Stufen von dieser Lagerstätte, und zwar Chromisenstein mit anhaftendem Talk, Serpentin und deutlich unterscheidbaren Platinörnern, sowie zers. Serpentin mit Chromit und ein feinkörniges dunkelgrünes Olivingestein (aus Olivin- und Serpentinörnern zusammengesetzt) untersuchte J. W. MUSCHKETTOFF (*Verh. russ. miner. Ges.* 29, (1892) 229; *Z. Kryst.* 24, (1895) 505). Schon 1875 fand in peridotischem Gestein von Nischne-Tagilsk Einsprenglinge von Platin DAUBRÉE (*Compt. rend.* 116, 156; *C.-B.* 1893 I, 623). Im Kreise Bissersk kommt das Pt zuweilen verwachsen mit Chromit vor. In der Seife an der Kamjonuschka ist die Pt führende Stelle großenteils nur die äußere, stark verwitterte Kruste des Peridotits. KARPINSKY; KRASSNOPOLSKY. In Olivinabbros wurde primäres Pt im Flußgebiet der Tschusowaja nachgewiesen. HELMHACKER (*Z. prakt. Geol.* 1, (1893) 87). In etwas serpentinisiertem Olivinfels (Dunit), der zugleich Chromisenester enthielt, findet sich Pt auf primärer Lagerstätte im Gebiet Gorablodatj (an einer Stelle des Solowjef-Gebirges) (93 bis 110 g feiner Pt-Staub auf 1 t Gestein). Ueber andere Funde von gediegenem Pt im Olivinfels berichtet S. CONRADI bei BECK (*Lehre von d. Erzlagerstätten*, 3. Aufl., 1909); BEYNSCHLAG, KRUSCH u. VOGT (*a. a. O.*, 339). Das Muttergestein des Pt im Ural sind Dunit. L. DUPARC [Literatur s. S. 7]. Auch das Pt der aus Blöcken unterdevonischen dolomitischen Kalks mit einem thonigen Bindemittel bestehenden Alluvionen gewisser seitlicher Zuflüsse der Koswa (Nordural) rührt nicht aus zerstörtem Devon her, sondern



aus den Dunitmassiven, welche die Koswa abtrug, als sie höher als jetzt floß. Später zerstörte der Fluß seine alten Ablagerungen zum Teil wieder und wusch sich in das Unterdevon ein, wobei die spaltenreichen Dolomite wie Siebe wirkten und das Pt zurückhielten. DUPARC (*Compt. rend.* 156, 411; *C.-B.* 1913 I, 1457). Als Muttergestein des Pt im Ural ist ein chromtreiches Olivingestein anzusehen, das auch tatsächlich als platinführend im Ural aufgefunden wurde. E. HUSSAK (*Z. prakt. Geol.* 14, (1906) 285). Chemische Zus. und petrographische Gleichartigkeit der den Dunit in den Platinlagerstätten des Urals begleitenden Gesteine (Gabbros und Gabbrodiorite): L. DUPARC u. P. PAMEL (*Bull. soc. franç. minér.* 33, (1910) 347; *C.-B.* 1911 I, 1006). Ueber das V. von Pt im Dunit vom Ural s. a. S. PIÑA y RUBIES (*Soc. españ. de Fis. y Quim.* 6. November 1911; *Chem. Ztg.* 36, (1912) 17); DUPARC u. PIÑA y RUBIES (*Bull. soc. franç. minér.* 36, 20; *C.-B.* 1913, II, 988). Die Gegend der Platinseifen des Solowiew-Gebirges besteht aus Gabbro, Diorit, Serpentin und einem gneisartig gepreßten Syenit, die von den devonischen Kalken bedeckt werden. BEYSSCHLAG, KRUSCH u. VOGT (*a. a. O.*, 340). Das Hauptgestein der Pt führenden Gegend im nördlichsten Ural zwischen 60 $\frac{1}{2}$ ° und 65° nördl. Breite bilden kristallinisch körnige und dabei geschichtete Syenitgneise. FEDOROFF (*Miner. Mitt.* [2] 14, (1894) 89). — Pt findet sich im Ural auch im Porphy. M. von ENGELHARDT (*Die Gold- und Platin-Lagerstätten des Ural, Riga 1828*, 30; *Pogg.* 20, (1830) 532). Dieses V. (Dioritporphy von Laja) ist sehr zweifelhaft. G. ROSE (*Reise nach d. Ural*, 1837, I, 339; 1842, II, 390). Als Muttergesteine des Pt im Ural kommen auch Porphyrite, Gabbrodiorite und Syenitgneise in Betracht. In gewissen Platinseifen besteht die Hauptmasse der Gerölle aus solchen Gesteinen. SAYTZEFF (*Die Pt-Lagerstätten am Ural, Tomsk 1898*, 71; *N. Jahrb. Miner.* 1899 I, 400; *C.-B.* 1899 II, 220). — Pt fand sich (0.00029 %) in einem Pyritwürfel von der Andrejefskygrube bei Issetzk. G. KATTFELD (*Bull. soc. oural. d'amat. sci. nat.*; *N. Jahrb. Miner.* 1907 II, 354; *C.-B.* 1908 I, 1204). — An russischem Pt von Nischne-Turinsk wurde bestätigt der Reichtum des Konzentrats an Magnetit und Chromit, das reichliche V. von Serpentinbrocken in dem gröberen Teile der Sande, der starke Magnetismus und Fe-Reichtum des gediegenen Pt und seine Verwachsung mit Chromitaggregaten. HUSSAK.

Ueber das V. des Pt im Ural s. im übrigen die folgende Literatur [zum Teil nach L. DUPARC (*Arch. phys. nat.* [4] 31, (1911) 456)]: J. MENGE (*Z. Miner. (Leonard)* 2, (1826) 245, 508; *Edinb. N. Phil. J.* 2, (1827) 199); ERDMANN (*Contribut. à l'étude de la Russie*, 1826, II, 132); LUBARSKY (*Min. J.* [3] 8, (1828) 158; 11, (1828) 125.); SIVKOFF (*Min. J.* [3] 8, (1828) 225); A. T. KUPFFER (*Kunst. Arch.* 12, (1827) 236); F. H. (*Pogg.* 13, (1828) 566); J. N. FUCHS (*Schw.* 62, (1831) 94); TEPLOFF (*Ann. Min.* [3] 8, (1835) 5; *Ann. Chim. Phys.* 60, (1835) 394); KOLTOWSKY (*J. Mines* 1840, I, 227); HELMERSEN (*Reise nach dem Ural und den Kirgisensteppen*, 1841); MUCHIN (*Soc. minér. Pétersb.* 1842, II, 101); J. MENGE (*Schrift. Miner. Ges. Pétersb.* 1, (1842) 105); A. von HUMBOLDT (*Ann. Min.* [4] 3, (1843) 53; *Am. J. sci. (Sill.)* 46, (1844) 212); M. LEPLAY (*Compt. rend.* 19, (1844) 853); KOLTOWSKY (*Die Demidoff-Minen im Nischne-Tagilsk-District*, 1846); SIR R. MURCHISON (*Geologie des russischen Europas*, 1849, II, 113, 312); TSERRENNER (*Physikal. Geographie des Gouvernements Perm, Leipzig 1851*); ANTIPOFF (*Min. J.* 1860, I, 498); KOKSCHAROFF (*Matér. pour la minér. de la Russie* 1866, V, 177); TSCHUPIN (*Geograph. u. statist. Lexik. d. Gouvern. Perm.* 1873); A. FRENZEL (*N. Jahrb. Miner.* 1874, 673); A. DESCLOIZEAU (*Compt. rend.* 80, (1875) 785; *J. Chem. Soc.* 28, (1875) 623); TERREILL (*Compt. rend.* 82, (1878) 1116); P. V. JEREMEJEFF (*Soc. minér. Russie* 14, (1879) 155; *Z. Kryst.* 3, (1879) 436); SAYTZEFF (*Bull. comité géol. russe* 7, (1888) 265); KROTOFF (*Mém. comité géol. russe* 6, (1888)); A. KRASNOPOLSKI (*Mém. comité géol. russe* 11, (1890) 177); LAURENT (*Ann. Min.* [8] 18, (1890) 537; *Eng. Min. J.* 53, (1892) 430); LOSCH (*Mém. soc. minér. Russie* 27, (1890) 440); BELONSOFF (*Min. J.* 1891, III, 323); VON ERNST (*Bergmänn. Exkurs. durch d. Ural, Hannover 1892*); SAYTZEFF (*Mém. comité géol. russe* 13, (1892) 97); G. KUNZ (*X. Congress der Vereinigt. Staaten 1892*, 341); S. MEUNIER (*Compt. rend.* 118, (1894) 368); V. J. BURDAKOFF u. J. M. HENDRIKOFF (*Mém. soc. natural. Oural à Ekaterimbouurg* 14, (1896) 197; *N. Jahrb. Miner.* 1897 I, 477; *C.-B.* 1897 II, 374); H. LOUIS (*Min. Ind.* 6, (1897) 539); STAHL (*Chem. Ztg.* 21, (1897) Nr. 40); MEUNIER (*Compt. rend. VIII. Congrès géol. intern.* 1898, 157); HELMHACKER (*Min. Scient. Press* 1898, 17. September); BECK (*Z. prakt. Geol.* 6, (1898) 24); KUNZ (*J. Franklin Inst.* 1898, 193, 264); PURRINGTON (*Trans. Am. Inst. Min. Eng.* 29, (1899) 3); F. LORWINSON-LESSING (*Trav. soc. natur. Pétersb.* 30, (1900)); KEMP (*U. St. Geol. Surv. Bull.* 193, (1902)); L. DUPARC u. F. PEARCE (*Mém. soc. phys. Genève* 34, (1902) 1905); L. DUPARC (*Arch. phys. nat.* [4] 15, (1903) 287, 377); N. WYSSOTSKY (*Bull. comité géol. Russie* 22, (1903)); W. SSAPEL'KIN u. M. IWANOFF (*Der Bergbau in Russland, St. Petersburg 1903*); A. ZAWARIYSKY (*Ann. Inst. mines de l'impér. Cathérine* 2, (1909), Nr. 3); L. DUPARC (*Arch. phys. nat.* [4] 27, (1909)); F. LOEWINSON-LESSING (*J. Inst. polyt. Pétersb.* 11, (1909); *Labor. minér. polyt. Pétersb.* 1910); GORBATSCHOFF (*Rev. univ. min. mét.* 1909, 158); E. DE HAUTPICK (*Min. J.* 1910, 963); L. DUPARC (*Arch. phys. nat.* [4] 30, (1910) 379); L. DUPARC u. H. C. HOLTZ (*Miner. Mitt.* 1911); L. DUPARC (*Arch. phys. nat.* [4] 31, (1911)

211, 322, 439, 516); N. K. WYSSOTSKY (*Arbeit geolog. Comités Petersburg* [2] 1913, 62); W. WERNADZKY (*Beschreibende Mineralogie, Petersburg* 1913, 2. Lieferung); DUPARC (*Minéralogie technique, Genf* 1913).

$\beta^3$ ) *Lagerstätten Südamerikas.* — In Brasilien findet sich Pt zusammen mit Au und Pd im Quarz und in der Jacutinga. CH. BULLMAN (*Min. Ind.* 1, (1893) 376). Es kommt nur sehr selten neben Palladiumgold in der Jacutinga eingesprengt (Gongo Socco) vor, häufiger in Au führenden Quarzgängen der kristallinischen Schiefer (Pernambuco). In Analogie mit dem uralischen V. des Pt finden sich auch an den Quellen des Rio Abaete (Minas Geraes) Olivingesteine. Die mineralischen Begleiter sind im wesentlichen Perowskit, Titanoxyd, Magnetit, Chromit, Almandin, Pyrop, ein wasserhaltiges Ba-Al-Phosphat. Völlig davon verschieden nach Art, Form und chemischer Zus. ist das V. des Pt auf der Ostseite der Serra do Espinhaço, zwischen Conceiao und Serro. Das Pt scheint sich hier auf primärer Lagerstätte zu finden und (indem es keinesfalls in genetischer Beziehung zu Olivingesteinen steht) aus den die kristallinen Schiefergesteine (Phyllite, Quarzite der Itabirit-Serie) diskordant überlagernden konglomeratischen Sandsteinen (paläozoischen Alters?) oder den diese durchsetzenden Quarzgängen zu stammen. Das Muttergestein des Pt vom Corrego das Lagens ist entweder in den turmalinführenden Quarzgängen oder im glimmerigen Quarzit selbst zu suchen. Begleitende Mineralien des Pt vom Corrego das Lagens (Minas Geraes) sind vorherrschend Geschiebe eines schwarzen dichten Turmalinquarzgesteins, viel Magnetit, Eisenglanz, Rutil, Anatas, Xenotim, Monazit, Senait, Zirkon, stark gerollte Au-Blättchen. Die Sande des Ribeirao da Pedras (Zufluß des Rio do Peixe) bestehen nach Waschproben aus Turmalin, Rutil, Disthen und Epidot; neben Au, Pt und Pd-Gold. E. HUSSAK (*Ber. Wien. Akad.* [I] 113, (1904) 379; *Oester. Z. Berg-Hüttenw.* 53, (1905) 279; *Z. Kryst.* 42, (1907) 462; *Z. prakt. Geol.* 14, (1906) 289). — Auch in Columbien sind die primären Lagerstätten basische olivinreiche Eruptivgesteine. Das dortige Pt ist auffallend mit Partikelchen basischer Mineralien, einem dunklen Glase und einem schwarzen Erz (wohl Chromeisen) verwachsen. Diese Vergesellschaftung entstand bei der Verfestigung des olivinreichen eruptiven Magmas. P. KRUSCH (*D. Unters. u. Bewertung von Erzlagerstätten, Stuttgart* 1911, 387, 388). Ueber die Lagerungsverhältnisse der columbischen Platinseifen s. a. BULLMAN bei KRUSCH (*a. a. O.*, 388) und oben unter  $\alpha$ ). — Pt findet sich in Antioquia bei Santa-Rosa-de-Osos auf den einen zers. Syenit durchstreichenden Gängen von Brauneisenerz mit Quarz und gelbem Ton, eingesprengt mit pulvrigem Gold. J. B. BOUSSINGAULT (*Ann. Chim. Phys.* 32, (1826) 209, 74, (1840) 213; *Pogg.* 7, (1826) 522; *Compt. rend.* 42, (1856) 917).

$\beta^4$ ) *Sonstige Lagerstätten.* — Es ist wahrscheinlich, daß auf Borneo Pt, Os, Laurit und Au an Peridotite gebunden sind. In den diese führenden Geröllablagernungen herrschen Gabbro, Diorit und Serpentin vor, welch letzterer wieder aus Diallag, Chromit und Olivin besteht. DAUBRÉE (*Ann. Min.* [7] 9, (1876) 129). Auf Borneo bestehen die Conglomerate, Gerölle und Geschiebe der an die Pt-Fundstätten angrenzenden Hügel und Gebirge aus Diorit, Syenit, Gabbro und Quarzfragmenten von allen Farben. Doch ist das Diluvium selbst größtenteils aus weißem Quarz, Quarzsand und magnetischem Eisensand zusammengesetzt. SCHWANER bei BLEEKERODE (*Pogg.* 103, (1858) 658). S. a. S. MÜLLER bei BLEEKERODE. In dem geologisch besser bekannten Gebiet Borneos findet sich Pt nur im Bereich von Flußgebieten, die Serpentin distrikte durchfließen; ebenso in Gesellschaft mit Diamanten und Serpentin in Neu-Süd-Wales, wahrscheinlich auch im Ural. Pt, z. T. in Gesellschaft mit Diamanten, wurde auch in dem an Peridotit- und Serpentinmassen reichen Nord-Carolina und Nord-Californien nachgewiesen. C. LEWIS (*Chem. N.* 56, 153; *C.-B.* 1887, 1522). — Auf Sumatra in der Nähe von Lipongi findet sich Pt im Wollastonit. L. HUNDESHAGEN (*Chem. N.* 90, 77; *C.-B.* 1904, II, 843). — Im Kuznelig-Fluß im nördlichen Altai stammt das Pt aus olivinhaltigen Gesteinen. Für das im Séryk Kunčak, das des Cüles und der oberen Munza könnte man den Ursprung auf Uralitporphyre zurückführen. Sie waren einst Augitdioritporphyre und dürften möglicherweise olivinhaltig gewesen sein. Für das V. des Pt auf Graniten, wie in der oberen Mrassa, sind auch die Uralitdioritporphyrgänge im Granit (die ebenfalls olivinhaltig sein könnten) als Muttergestein möglich. Das V. von Pt-Spuren mit Au, die sie sich auf zerstörten Kalk-, Phyllit-, Lydit-Gesteinen in Wechsellagerung befinden, läßt sich nicht erklären. R. HELMHACKER (*Berg u. hüttenm. Ztg.* 51, (1892) 9). — In Nordamerika kommt Pt vor im Similkameen-Distrikt in British-Columbia in Peridotit, bei Weawerville und Junction City (Trinity-Co., Californien) in Serpentin, ANONYMUS (*Min. Ind.* 10, (1902) 537); in British-Columbia in Pyroxeniten und in „crushed and chloritized granite“. KEMP (*Eng. Min. J.* 73, (1902) 512). — In Ungarn findet sich das Pt in syenitischen Gesteinen. ANONYMUS (*Min. Ind.* 5, (1897) 457). — In Neu-Süd-Wales führt Broken Hill Pt in Felsit und Granit, metamorphen Gesteinen von unbekanntem Alter. Die platinführenden Sande des Richmond- und Tweed-Rivers sind die Geröll-Ueberreste von metamorphen Gesteinen (hauptsächlich Serpentin). BULLMAN. — In Neuseeland findet sich Pt auf dem Thames Goldfeld in einem Goldquarzgang mit Pyrit, auf dem Takaka Goldfeld mit Magnetisen, Granat und Ilmenit in gold-

führendem Konglomerat, an dem „Wade“ bei Auckland, am Georgefluß, auf der Insel Stewart und in der Nähe von Orepuki in Seifen, wahrscheinlich aus Serpentin bzw. Dunit stammend. R. A. FARQUHARSON (*Trans. New Zealand Inst.* 43, 448; *Z. Kryst.* 52, 419; *C.-B.* 1913 II, 899). — In einem Glimmerschiefer findet sich Pt in Asturias (Spanien), MAESTRE bei ORIO (*Miner.* 1892, 360); in sedimentären Formationen, Schiefen silurischen Alters in Fifield (Neu-Süd-Wales), JAQUET (*The Austr. Min. Stand.*, 4. Januar 1896, 720; *Berg u. hüttenm. Ztg.* 55, (1896) 109); in einem Eisenkies, Kupferkies und Bleiglanz enthaltenden Tonschiefer aus Lancaster-Co. (Pennsylvanien), ebenfalls in Titaneisen aus Glimmerschiefer derselben Gegend. F. A. GENTH (*J. prakt. Chem.* 55, 254; *J. B.* 1852, 831). In Brauneisenerzmetamorphosen aus Mexiko. K. L. F. VON SANDBERGER (*N. Jahrb. Miner.* 1875, 625; *J. Chem. Soc.* 29, (1876) 54). — In den Fahlerzen von Chapeau (Hautes Alpes) in einer Gangart im Sande von Dras, in verschiedenen Kalksteinen. GUEYMARD (*Compt. rend.* 29, (1849) 814). Im Département Isère in sämtlichen Schichten vom oberen Lias ab bis zum alpinen Diluvium, auch in den Kupfererz und Eisenspath-Gängen, wie in den Bleiglanzlagern. GUEYMARD (*Compt. rend.* 38, (1854) 941). Im Bleiglanz der Gruben von Confolens und Alloué (Dep. Charente). D'ARGY (*Acad. Paris*, 4. Novemb. 1833). In Zinnsanden bei Morbihan, bei Gard in den Cevennen. J. F. KEMP (*U. St. Geol. Surv. Bull.* 193, (1902); *Z. Kryst.* 38, (1904) 700). Im Silber der Eifel. Ueberhaupt findet sich Pt (und Pd) in den meisten Blicksilberarten. Auch die andern Platinmetalle sind in der M. der alten Münzen gleichmäßig verteilt. H. RÖSSLER (*Ann.* 180, (1876) 243; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* 35, (1876) 332). In einem Ag-Erz von Austin (Nevada). J. L. BEELER (*Am. J. Pharm.* [4] 1, 348; *C.-B.* 1871, 600). Im norwegischen Ni-Erz. J. H. L. VOGT (*Z. prakt. Geol.* 1902, 258; *C.-B.* 1902 II, 850). Im Schwefelkupfer-Erz der Thomson-River-Grube in Walhalla (Victoria). ANONYMUS (*Min. Ind.* 15, (1907) 653). Im Chalcopyrit bei Bunkerville (Lincoln Co., Nevada), ANONYMUS (*Min. Ind.* 10, (1902) 537); ebenda als Cu-Ni-Pt-Erz in eruptiven Diabasen in Schiefer. ANONYMUS (*Min. Ind.* 16, (1908) 781). In Lagern von Eisenstein, der wohl von Fe, Cu und Pt in Lsg. führenden Quellen herrührt. JAQUET (*Z. prakt. Geol.* 1893, 322; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* 52, (1893) 399). — In einer Kohle von Mendoza in Argentinien, zusammen mit Vanadin. ANONYMUS (*Eng. Min. J.* 61, (1896) 81; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* 55, (1896) 101). In einer (hauptsächlich Vd, daneben noch Zr und Ag führenden) Kohle aus einem Bergwerk auf den Hochebenen der Hauptkette der Anden (etwa 4800 m hoch) in merklichen Spuren. K. HÉLOUS (*Bull. soc. d'encourag.* 1896, 904; *J. Soc. Chem. Ind.* 15, (1896) 657; *Min. Ind.* 5, (1897) 475). — Ueber die Ggw. von Ni in natürlichem Pt s. G. A. DAUBRÉE (*Compt. rend.* 82, 1116; *J. B.* 1876, 290).

b) Fundorte. α) Allgemeines. — Das Pt ist, wie die folgende, geographisch geordnete Uebersicht zeigt, weit über die ganze Erde verbreitet; doch kommt es an den meisten Plätzen nur in ganz geringen Mengen vor. — S. zur Verbreitung des Pt auch ANDRÉ (*Handatlas*, 5. Aufl., Bielefeld u. Leipzig 1906, Blatt 9 und 10).

β) Europa. — Deutschland: Im Goldsand des Rheins. L. HOPFF (*Kunst. Arch.* 27, (1835) 394); FR. DÖBEREINER (*Arch. Pharm.* 25, (1841) 57); F. D. H. (*Arch. Pharm.* 25, (1841) 37). An der Eifel, im Ag von Commern und Mechernich. H. RÖSSLER (*Ann.* 180, (1876) 243; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* 35, (1876) 332). Am Harz, im (aus dem Au der Wilhelmshütte gewonnenen) Pd in geringer Menge, BEZELIUS (*Pogg.* 34, (1835) 380); im Pd von Tilkerode. WREDE (*Berz. J. B.* 1835, 185). — Finnland: Findet sich mitunter in den Gold-Wasch-Prod. von Nord-Finnland. Einmal wurde ein 89 g schweres Stück gefunden. A. SOLITANDER (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 62, 199; *C.-B.* 1903 II, 310). — Frankreich: In den Alpen in geringer Menge an 4 Punkten, zu Chapeau im Vallée du Drac, zu St. Aray im Dép. Isère [wo das V. nach KENNGOTT (*Uebers. miner. Forsch.* 1844/49, 222; *Monit. indust.*, 14. Septemb. 1848 gemeldet wurde) in Bournoniten, Dolomiten und zers. Kalksteinen], an der Montagne des Rousses im Oisans und am rechten Ufer des Bens in Savoyen. E. GUEYMARD (*Compt. rend.* 29, (1849) 780, 814; *Pogg.* 79, (1850) 323, 480). Häufig in Spuren in vielen in den Alpen vorkommenden Mineralien. GUEYMARD (*Ann. Min.* [5] I, 345; 5, 165; *J. B.* 1852, 831; 1854, 807); J. J. EBELMEN (*Ann. Min.* [4] 16, (1849) 505). Im Département Charente in den Gruben von Confolens und Alloué. VILLAIN (*Pogg.* 31, (1834) 16). Von diesem V. im Bleiglanz hatte D'ARGY (*Acad. Paris*, 4. Nov. 1833) nach VILLAIN unberechtigter Weise vorher berichtet. Nicht in diesem Bleiglanz, wohl aber in dem von Alloué, Epénède, Melle (zweifelhaft) und Plauveille der Departements Charente und Deux Sèvres. BERTHIER u. BECQUEREL (*Pogg.* 31, (1834) 590). Die V. in Frankreich wurden bezweifelt von DANGEZ (*Instit.* 1833, Nr. 35; *Pogg.* 31, (1834) 590; *J. prakt. Chem.* 1, (1834) 76). In den Zinnsanden von Morbihan, bei Gard in den Cevennen wurde Pt gef. J. F. KEMP (*U. St. Geol. Surv. Bull.* 193, (1902); *Z. Kryst.* 38, (1904) 700). In französischem Bleiglanz wurde Pt entdeckt von H. F. GAULTIER DE CHAUBRY (*Soc. d'encourag.*, 8. Mai 1833; *Dingl.* 49, (1833) 232). — Großbritannien und Irland: Auf Jersey am Fort Regent wurden

einige Körnchen Pt gef., ebenso angeblich in Kirkcudbrightshire (Schottland) auf einer Farm bei der Mündung des Flusses Urr im Kirchspiel Buittle. CAMPBELL WHITE bei GREY u. LETTSOM (*Min. Brit.* 1858, 245). Ueber die Entdeckung von Pt in Schottland s. a. ANONYMUS (*Chem. N.* 19, (1869) 154). In Shropshire in den Sandsteinen von Keuper der Horner Hill, wahrscheinlich von alten kristallinen Gesteinen in Nord Wales abstammend. L. DE LAUNAY (*Traité de Métallurgie, Gîtes minéraux et métallifères, Paris u. Lüttich* 1913, III, 759). Auch in der Grafschaft Wicklow, im dortigen Goldsand. W. MALLEY (*Phil. Mag.* [3] 37, (1850) 393). — **Lapland:** Im Gold aus dem Sand des Ivaloflusses im nördlichen Lapland. NORDENSKJÖLD (*Pogg.* 140, 336; *J. B.* 1870, 1270; *C.-B.* 1870, 487). Dort auch bei Vasko und Tanna-Juk, und ebenfalls an den Ufern des Kenna und Kytnein enthält das gef. Au meist Pt-Spuren. J. H. LANGER (*Polyt. C.-B.* 28, 1225; *C.-B.* 1873, 80). — **Norwegen:** Im norwegischen Ni-Erz. J. H. L. VOGT (*Z. prakt. Geol.* 10, 258; *C.-B.* 1902 II, 850). Bei Arendal wurde 1901 eine ausgedehnte Pt-Lagerstätte entdeckt. ANONYMUS (*Min. Ind.* 10, (1902) 538). Das aus dem Ag von Kongsberg abgediehene Au enthält Platin. SAMELSEN bei C. HINTZE (*Handb. Miner., Leipzig* 1904, I, 1, 229). — **Portugal:** In Portugal wird Pt gewonnen. J. H. VOGEL (*Z. angew. Chem.* 1891, 326). — **Schweden:** In Småland, bei Klefva, findet sich Pt in nickelhaltigem Pyrrhotin. F. M. STAFF (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 17, (1858) 7); VOGT (*Nikkelforekomster og nikkelproduction* 1892) bei L. DE LAUNAY (*a. a. O.*, II, 593). — **Spanien:** Im westlichen Teil von Asturiás mit Pyrit in einem Glimmerschiefer. MAESTRE bei ORIO (*Miner.* 1882, 360). In einem Silbererz von Guadalecanal. VAUQUELIN (*Ann. Chim.* 60, (1806) 317; *Gillb.* 25, (1807) 206). Dieses V. erscheint zweifelhaft. BERZELIUS (*Lehrb.* 1826, II, 168). — **Ungarn:** In syenitischen Gesteinen in kleinen Pt führenden Adern. ANONYMUS (*Min. Ind.* 5, (1897) 457). In den Erzen von Boicza, unsicher in welcher Form. H. VOGEL (*Verh. geol. Reichsanst. Wien; Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* 39, 32; *C.-B.* 1891 I, 942). Im Goldsand von Oláhpian, MOLNÁR (*Haidinger's Ber.* 3, (1848) 412); nicht, PATERA u. KOPETZKY (*a. a. O.*, 439); doch. MOLNÁR (*a. a. O.*, 475). Dieses, auch von P. PARTSCH (*Ber. Wien. Akad.* 1, (1848) 127) bezweifelte V. wurde erwiesen durch ZERENNER (*Ber. Wien. Akad.* 11, (1853) 462), der im Sande des Au führenden Seifengebirges von Oláhpian in etwa 15000 Zentnern drei ganz kleine Körnchen Pt entdeckte. Auch KOCH bei VON ZEPHAROVICH (*Miner. Lex.* 1893, 187) fand 1878 ein weißes, als Pt angesprochenes Metallkorn.

γ) **Asien.** — Viele Goldseifen im nördlichen *Altai* führen neben Au Spuren von Pt. [Aufzählung der Flüsse, in deren Wäschchen Pt nachgewiesen wurde, im Original.] R. HELMHACKER (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 52, (1891) 467). — In *Armenien* in den Sanden von Tschorok und der Region von Batum. Ebenfalls im Distrikt von Sasun. DE LAUNAY (*a. a. O.*, III, 758). — In *Birma* im Goldsand von Ava, besonders in den Bächen und Flüssen die von Westen her bei Kannee in den Kyendween-Fluß münden, sowie in den von Norden her, in der Richtung von Banman, in den Irawadi fließenden (20% Pt, 60 Ir, Rest hauptsächlich Eisen). PRINSEP (*Asiatic Researches* [II] 18, (1833) 279; *Pogg.* 34, (1835) 380). Ueber das birmanische V. s. a. A. FABER (*Pharm. C.-B.* 1848, 569). — Auf *Borneo* wurde Pt zuerst von HARTMANN im Jahre 1831 in Bandjermassing gef. und dann von L. HORNER (*N. Jahrb. Miner.* 1838, 9; *Verh. van het Batavia'sche Genootsch.* 17, (1839) II, 89; *Pogg.* 55, (1842) 526) im Ratoos-Gebirge bestätigt. In den Gruben von Karingtan, zusammen mit Diamanten. KORTHALS (*N. Jahrb. Miner.* 1837, 569). In Plaghary im Tanah-Laut in drei von den (1847) bestehenden 22 Goldwäschchen, auch in Goenong Lawak. L. BLEEKERODE (*Pogg.* 103, (1858) 656; *J. prakt. Chem.* 74, (1858) 361). Auf der Diamantenwäsche von Martapoera in Bandjermassing. S. MÜLLER bei BLEEKERODE. S. a. BLEEKERODE (*Pogg.* 107, (1859) 189; *J. prakt. Chem.* 77, (1859) 384; *J. B.* 1859, 766). — In *Japan*, schwarze Körner aus den Goldseifen von Tunakbets, Provinz Ishikari, und vom oberen Yübari-Flusse, Provinz Iburí. KOTORA JIMBO (*J. Coll. Tokyo* 11, (1899) 213; *Z. Kryst.* 34, (1901) 215). — Auf *Luzon* (Philippinen) in Rigal im goldhaltigen Sand. DE LAUNAY (*a. a. O.*, III, 758). — In der Provinz Baikal und Jenissei in *Sibirien*. KEMP. — Auf *Sumatra*, am Singenggu, östlich von Lipongi. L. HUNDESHAGEN (*Trans. Am. Inst. Min. Eng., 21. Juli* 1904; *Chem. N.* 90, 77; *C.-B.* 1904 II, 843). — Im *Ural*. Die Hauptalluvialablagerungen des Pt im Ural sind die von Nischne-Tagilsk, dann Gorablagodatj, Kuschwa, Nischne-Turinsk, Bogoslawsk, Slatust, Werch, Issetsk, Newiansk, Bilimbajewsk. C. BLÖMEKE (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 49, (1890) 239). Auf der Ostseite des Ural, in den nördlichsten Gegenden (bei Bogoslawsk und Kuschwinsk), im mittleren Ural (besonders bei Newjansk und Werch-Issetsk) und im Süden (bei Kyschtimsk und Miask); auch auf der Westseite (bei Nischne-Tagilsk, Bissersk und Bilimbajewsk), meist nur in geringer Menge und mit Au zusammen. In größerer Menge nur bei Nischne-Tagilsk und meist ohne Au; demnächst am reichlichsten in den Goldseifen bei Kuschwinsk. G. ROSE (*Reise nach dem Ural* 1842, II, 389). Bei

Nischne-Tagilsk (gruppiert um den Berg Solowjewa), in den Tälern des Martjan, Wissym, Tschausch, der Syssimka. A. INOSTRANZEFF (*Soc. Nat. Pétersb., Sect. Géol. Min.* 22, (1893) 17; 23, (1894) 1; *Compt. rend.* 116, 153; C.-B. 1893 I, 623; *Z. Kryst.* 24, (1895) 514; 25, (1896) 575); F. BEYSCHLAG, P. KRUSCH u. J. H. L. VOGT (*Die Lagerstätten d. nutzbaren Miner. u. Gesteine, Stuttgart* 1910, I, 340). In den Seifen von Suchowissimskoi (Ssücho-Wissim.), Rublowskoi, Martianowskoi I, Suchoi, Pupkowi, Martianowskoi II. ROSE (*Reise* 1837, I, 327). Ferner wurde Pt gef. im Norden zwischen dem 60° und 65° nördl. Breite, wo es dem Au nur in geringer Menge beigemischt ist; nur bisweilen reichlicher oder überwiegend, besonders im oberen Lauf des Loswa und besonders in der Gegend im Unterlaufe seines Nebenflusses Uschma mit den Flußtälern von Long-Sos und Tosemja. FEDOROFF (*Miner. Mitth.* [2] 14, (1894) 85, 89). Auch findet sich Pt bei Nikolaje-Pawdinsk (Gouvernement Perm) im Osten des Ural: nordwestlich auf Kytlym und südlich des Bezirks an der Kamenka und Kamenuschka. A. F. STAHL (*Chem. Ztg.* 21, (1897) 394). Die Ausbeutung (1895: 4413 kg) lohnt gegenwärtig nur im Süden. C. HINRZE (*Handb. Miner., Leipzig* 1904, I, 1, 144); zufolge dem Bericht des Russ. Finanz-Ministeriums (*Dingl.* 303, (1897) 240; *N. Jahrb. Miner.* 1897 II, 7). Das V. von Laja (zwischen Kuschwinsk und Nischne-Tagilsk) nach M. VON ENGELHARDT (*Lagerstätten des Au und Pt im Ural, Riga* 1828, 30; *Pogg.* 20, (1830) 532) ist sehr zweifelhaft. ROSE (*Reise* 1837, I, 339; 1842, II, 390). [S. a. oben unter a, β<sup>2</sup>.]

d) *Afrika*. — In *Algier* wurden in einem Bleiglanz Spuren von Pt entdeckt. G. AIMÉ (*Compt. rend.* 7, (1838) 246). — In der *Capkolonie* wurde (nach den *South African Mines Commerce and Industries* 1907, 23. Februar und 2. März) Pt im Albany-District, auf der Spring Grove Farm, etwa 24 bis 32 km von Grahamstown, gefunden. ANONYMUS (*Min. Ind.* 15, (1907) 652). In den Distrikten Grahamstown und Port Elizabeth hauptsächlich längs des Assegai-Flusses und in dem Distrikt zwischen den Flüssen Kasouga und Kariega. ANONYMUS (*Min. Ind.* 16, (1908) 782). — Im Bassin des Uelle-River im *Congo-Gebiet* nach SCHWEINFURT bei R. P. ROTHWELL (*Min. Ind.* 7, (1899) 570). — Auf *Madagaskar* in den Distrikten von Fenerive und Marolambo, ANONYMUS (*Bull. Off. Colon., Nr. 34; Nachr. Handel Ind.* 1911, Nr. 15, 4); und im Isongo, einem Nebenflusse des Manambia. LACROIX (*Miner. de la France*, V, 841). — In *Ober-Senegal* und *Sudan* in Körnern in einem Bach bei Gondoko und Missiya, im Palémébecken. E. ACKERMANN (*Chem. Ztg.* 30, 19; C.-B. 1906 I, 589).

e) *Amerika*. — *Nordamerika*: Zusammenstellung der nordamerikanischen Fundorte bei D. T. DAY (*Bull. Am. Inst. Min. Eng.* 1900, Februar; *Min. Ind.* 9, (1901) 520). — *Canada*: A. SELWYN (*Colonial and Indian Exhib., London* 1886; *N. Jahrb. Miner.* 1889 I, 382; C.-B. 1890 I, 607); ANONYMUS (*Eng. Min. J.* 53, (1892) 327; *J. Soc. Chem. Ind.* 18, (1892) 469). In *British-Columbia* an verschiedenen Punkten, zusammen mit Gold. G. M. DAWSON (*Ann. Rep. Geol. Canada* 3, (1887) R. 104, 156). In beträchtlicher Menge in der Region des Upper Similkameen- und Tulameen-River in kleinen Schüppchen. G. CHR. HOFFMANN (*Miner. Canada* 1890, 95, R). Am Tulameen-River auch größere Klumpen. DONALD (*Eng. Min. J.* 19. Mai 1892; *Eng. Min. J.* 1893, Nr. 9; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* 52, (1893) 210). Größere Körner und kuglige Klumpchen nur an den südlichen Nebenflüssen des Tulameen, Granite-Creek, Cedar- und Slate-Creek, feine Schüppchen mit Au am Tranquille-River, Kamloops-Lake; an einer Stelle 16 km unterhalb Lillooet am Fraser-River und in fast allen bisher untersuchten Nebenflüssen des Yukon-River. HOFFMANN. Besonders im Cariboo-Distrikt. ANONYMUS (*Min. Ind.* 16, (1908) 782). Als Waschplatin aus den Talaureen-Gruben. J. F. DONALD (*Eng. Min. J.* 55, 81; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* 52, 209; C.-B. 1893 II, 387). In *Neu-Caledonien* in den Goldsanden des Adam Creek, unterhalb Boudé. J. F. KEMP (*U. St. Geol. Surv. Bull.* 193, (1902); *Z. Kryst.* 38, (1904) 701). Im North-West-Territory in den Sanden des North Saskatchewan-River bei Edmonton (Distrikt Alberta) winzige, teilweise magnetische Körnchen. HOFFMANN (*Ann. Rep. Geol. Surv. Canada* 5, (1892) R. 65). In *Ontario* ist Pt in erheblichen Mengen in Sandablagerungen, neben bedeutenden Mengen von Os und Ir enthalten. ANONYMUS (*Canad. Min. Rev.; Eng. Min. J.* 23. Oktober 1897; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* 56, (1897) 437). Im Polydymit der Gruben der Canadian Copper Co. zu Sudbury, wahrscheinlich als Sperryolith. [Näheres unter A<sup>2</sup>.] F. W. CLARKE u. CH. CATLETT (*U. St. Geol. Surv. Bull.* 64; *Chem. N.* 59, (1889) 295; 67, (1893) 53; *Am. J. sci. (Sill.)* [3] 37, (1889) 372; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* 52, (1893) 119; C.-B. 1889 II, 165; 1893 I, 491). S. a. C. W. DICKSON (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] 15, 137; C.-B. 1903 I, 663). Auch in einigen Eruptivgesteinen, bei Wabigoon, Rainy-River. ANONYMUS (*Min. Ind.* 16, (1908) 782). In *Ostcanada* in geringen Mengen, zusammen mit Alluvialgold. DONALD. In *Quebec* in den goldführenden Sanden des St. Lawrence Flusses. KEMP. In den Goldwäschern der Rivières du Loup und des Plantes in Beauce Co., mit Iridosmium. T. S. HUNT (*Rep. Geol. Can.* 1851, 120; *Am. J. sci. (Sill.)* [2] 15, 448; *J. B.*

1853, 775; *Ann. Min.* [5] 3, (1853) 683). — *Mexiko*: K. L. F. VON SANDBERGER (*N. Jahrb. Miner.* 1875, 625; *J. Chem. Soc.* 29, (1876) 54). In der Nähe des Bergstädtchens Xacala, nördlich von Zimapan und San José del Oro, im Staate Hidalgo. A. DEL CASTILLO bei H. J. BURKART (*N. Jahrb. Miner.* 1874, 594); G. CRESPO (*El Minero Mexicano*) bei G. VON USLAR (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 35, (1876) 89). Dieses V. wird von LANDERO (*Miner.* 1888, 404) nicht erwähnt. Auf der Las Yedras-Grube, Smalva, KEMP. Ueber das V. in Mexiko s. a. ANONYMUS (*Eng. Min. J.* 51, (1891) 63). — *Vereinigte Staaten*: In Alabama. CH. BULLMAN (*Min. Ind.* 1, (1892) 375). In Alaska befindet sich eine platinhaltige Lagerstätte im Yukon-River, BULLMAN; im Copper-River-District. ANONYMUS (*Min. Ind.* 9, (1901) 519). Die aus Arizona gemeldeten V. von Leavenworth und Entiat Mountain im Mad-River-District wurden nicht bestätigt von WM. P. BLAKE (*Min. Ind.* 8, (1900) 475). In Schiefen bei Williams. KEMP. In Californien. SILLIMAN (*Am. J. sci. (Sill.)* [2] 8, (1849) 294; *Edinb. N. phil. J.* 48, (1850) 185); WEIL (*Génie Industr.* 17, (1859) 262; *Dingl.* 153, (1859) 41); H. LUDWIG (*Arch. Pharm.* [2] 110, (1862) 14); O. LUTHY (*Chem. Ztg.* 3, (1879) 559; *Dingl.* 240, (1881) 213); im Goldsand, R. M. PATTERSON (*Z. d. Geol. Ges.* 2, 61; *J. B.* 1850, 698); J. E. TESCHEMACHER (*Am. J. sci. (Sill.)* [2] 10, (1850) 121; *Edinb. N. phil. J.* 51 (1851) 193; *C.-B.* 1851, 640); CH. L. HENNING (*Die Erzlagerstätten der Verein. Staaten v. Nord-Amerika, Stuttgart* 1911, 246); C. BLÖMEKE (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 49, (1891) 239). In den goldführenden Sanden der Counties: Trinity, Del Norte, Siskiyou, Kern, Humboldt, Yuba, Plumas, Sierra, Butte, Placer, Shasta, El Dorado und Calaveras. KEMP. In Californien kommt Pt vor in Siskiyou-Co.; Oroville und Cherokee, Butte-Co.; Anderson Valley und Navarro River, Mendocino-Co.; Nelson Creek, Badger und bei Gopher Hills, Plumas-Co.; Dutton's Creek und North Fork, Trinity-Co.; Tuolumne River, Tuolumne Co. BULLMAN. Im Goldsand des American River, mit Iridosmium. F. A. GENTH (*Am. J. sci. (Sill.)* [2] 14, (1852) 277). Im Waschgold von Point Oxford (Capo Blanco). BLAKE (*Am. J. sci. (Sill.)* [2] 18, 156; *J. B.* 1854, 806). In den Sanden der Cherokee-Goldwäuschen in Butte-Co. SILLIMAN (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 6, (1873) 132). Auch in der Klamath-Region. DANA (*Miner.* 1892, 26). In den Sandgeröllen nahe Crescent-City (Del Norte-Co.) und ebenso in den Au führenden Sanden des Smith-River (6 km östlich von Crescent City). In Humboldt-Co. enthält fast sämtliches Sandgeröll mehr oder weniger Pt. In La Porte und längs des Spanish-Creek in Plumas-Co. in Au führenden Kiesen, aber noch reichlicher in den Nebenflüssen des New-River besonders Devil's-Cañon-Creek in Trinity-Co.; ebenso an den Nord- und Ostzweigen des Trinity-River und bei Taylor Flat am French Creek. ANONYMUS (*Min. Ind.* 5, (1897) 457). In Trinity-County: hauptsächlich nahe Spanish Creek, in dünnen Blättchen, runden Körnchen oder unregelmäßigen dickeren Körnern, doch vorherrschend in mkr. Partikelchen, ANONYMUS (*Min. Ind.* 8, (1900) 476); in Spuren im Serpentin bei Weaverville und bei Junction City. ANONYMUS (*Min. Ind.* 10, (1902) 537). Die alten Halden der Blue Point Mine bei Smartsville, Yuba-Co., liefern Platin. ANONYMUS (*Min. Ind.* 16, (1908) 781). In Colorado. KEMP. In Georgia, in Lumpkin-Co. KEMP. In Idaho, in den goldführenden Sanden des Snake-River, von Baskerville bis Lewiston. KEMP. In Missouri. ANONYMUS (*Chem. N.* 1, (1859) 36). In Montana bei Miles City, KEMP; in den Au-Erzen der Warm-Springs-Schlucht, 15 km von Helena, als Sperryolith. WILTON BROWNE (*Min. Ind.* 16, (1908) 781). In Nevada in einem Ag-Erz aus der Gegend von Austin. J. L. BEELER (*Am. J. Pharm.* [4] 1, 348; *C.-B.* 1871, 600). Im Chalcopyrit bei Bunkerville im N. O. Lincoln-Co., ANONYMUS (*Min. Ind.* 10, (1902) 537); dort als Cu-Ni-Pt-Erz in eruptiven Diabasen in Schiefer. ANONYMUS (*Min. Ind.* 16, (1908) 781). Im Au von Comstock Lode, ATWOOD (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 9, (1875) 229). In New-York im St. Lawrence-Thal bei Plattsburgh wurde ein 2 $\frac{1}{4}$ :3:4 cm großer, 101,4 g schwerer Klumpen (offenbar aus Sandschichten stammend) gef., mit 54% Chromit und 46% Pt. (D. des ganzen 10.446, des Pt 17.35.) P. COLLIER (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 21, (1881) 123). In Nord-Carolina in den Sanden des Coler Fork des Cowee Creek, Maron-Co. KEMP. In den Goldwäuschen von Rutherford-Co., SHEPARD (*Am. J. sci. (Sill.)* 4, (1847) 280), und Burke-Co.; auch am Brown-Mountain in Burke, nordwestlich von Morganton, sowie angeblich auch bei Burnsville in Yancey-Co. Doch konnte W. E. HIDDEN (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 22, (1881) 25) an keiner der genannten Stellen Pt finden. Ueberhaupt sind sämtliche Angaben über das V. von Pt im Goldsand von Nord-Carolina ungläubwürdig. E. P. VENABLE (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 43, 540; *C.-B.* 1892 II, 670). Im Nordwest-Territorium enthält der schwarze Sand an der Mündung des Hootalinkwa- und Thirty-Miles- (oder Lewes-)Flusses viel Platin. W. E. EVERETTE bei R. P. ROTHWELL (*Min. Ind.* 7, (1899) 569; 8, (1900) 476). In Oregon wird Pt beim Abbau der Goldseifen gewonnen. HENNING. Dort findet sich Pt am Rogue River, CHANDLER (*Pogg.* 117, (1862) 190); besonders in den Deep Gravel-Gruben, Waldo-Distrikt, zusammen mit schwarzem Sand. ANONYMUS (*Min. Ind.* 16, (1908) 781). Im Goldsand bei Port Orford (und Ecklay, BULLMAN), Curry-Co. W. P. BLAKE (*Am. J. sci. (Sill.)* [2] 18, (1854) 156; 20, (1855) 79; *J. B.* 1854, 806); KEMP (*Z. prakt. Geol.* 4, (1896) 232). Bei Kirkby in Josephine-Co. ANONYMUS (*Min. Ind.* 10, (1902) 537). Bei Denmark und am

Oregon-Beach. KEMP (*U. St. Geol. Surv. Bull. Nr. 193*, (1902); *Z. Kryst.* **38**, (1904) 700). Bei Randolph in Coos-Co. BULLMAN. In Pennsylvania in einem Pyrit, Chalkolith und Bleiglanz enthaltenden Tonschiefer aus Lancaster-Co. und im Titaneisen derselben Gegend. F. A. GENTH (*J. prakt. Chem.* **55**, (1852) 254; *Pharm. C.-H.* **1852**, 72). Im schwarzen Schiefer nahe bei Sassamansville. KEMP. In Wyoming wird Pt als Neben-Prod. bei der Cu-Gewinnung auf der Rambler-Grube gewonnen. HENNING; S. F. EMMONS (*U. St. Geol. Surv. Bull.* **213**, 94).

**Mittelamerika.** — In *Haiti*: PERCY (*Ann. Chim.* **74**, (1810) 111); A. F. GEHLEN (*Schw.* **1**, (1811) 362); A. VOGEL (*N. Repert.* **22**, (1873) 292; *J. Chem. Soc.* **27**, (1874) 196). Im Sande des Jaky-Flusses am Fuß des Sibao-Gebirges fand DUBIZY abgeplattete ziemlich große Körner. GUYTON DE MORVEAU (*Ann. Chim.* **74**, (1810) 334; *Gilb.* **36**, (1810) 301); VAUQUELIN (*Schw.* **1**, (1811) 362). — In *Honduras*, in Choloteca und Gracias. DANA (*Miner-1892*, 26).

**Südamerika.** — *Brasilien*: W. H. WOLLASTON (*Phil. Trans.* **99**, (1809) 189; *Gilb.* **36**, (1810) 303); J. MAWE (*Gilb.* **59**, (1818) 168). Von den früher für Pt angegebenen Fundorten sind (wegen Verwechslung mit Pd) manche zweifelhaft. E. HUSSAK (*Ber. Wien. Akad.* [I] **113**, (1904) 379; *Z. Kryst.* **42**, (1907) 401 [I]): In Matto Grosso. LEONARD (*Top. Miner.* **1943**, 419); DOMEYKO (*Miner.* **1879**, 442). In Minas Geraes im Goldsand des Corrego das Lagens, A. VON HUMBOLDT (*Ann. Chim. Phys.* **32**, (1826) 204; *Pogg.* **7**, (1826) 519); bei Conceiao, und in andern rechtsseitigen Nebenflüssen des Rio Sto. Antonio. HUSSAK (*Z. prakt. Geol.* **14**, (1906) 286 [II]). In der Gegend des Corrego das Lagens findet sich Pt am östlichen Abhange der Serra do Espinhaco in den Quellflüssen der Zuflüsse des Rio Tanque, Rio Itambe, Rio Peixe (so im Ribeirao da Pedras), Rio Sto. Antonio und Rio Guanhaes. Der Corrego das Lagens enthält auch in seinem unteren Laufe (nach von ESCHWEGE, SPIX und MARIUS) Pt; ebenso die Seifenlager seines Tales. HUSSAK (I). Im Rio Abaete. A. VON HUMBOLDT; HUSSAK (I, II); ANONYMUS (*Chem. Ztg.* **36**, (1912) 36). Bei der Fazenda Condado im Corrego do Bom Successo. HUSSAK (I). Ferner kommt Pt in Brasilien vor im Staate Parnahyba do Norte in Au führenden Quarzgängen längs des Flusses Bruscus, WILLIAMSON bei HUSSAK (I); bestätigt von HUSSAK. In der goldreichen Jacutinga der Itabirit-Gruben von Gongo-Socco. HENWOOD; HUSSAK (II). In den Quarziten des Südabhanges der Serra de Itacolomy bei Ouro preto. VON ESCHWEGE bei HUSSAK. — *Colombia*: In Antioquia bei Santa Rosa de Osos, BOUSSINGAULT (*Ann. Chim. Phys.* **32**, (1826) 209; **74**, (1840) 213; *Compt. rend.* **42**, (1856) 917; *Pogg.* **7**, (1826) 522). In Bolivar. WOOD. Dort kommt Pt nicht vor. A. VON HUMBOLDT (*Pogg.* **10**, (1827) 490). In Cauca in den Quellgewässern des Rio Atrato und Rio San Juan und nahe der Küste des Stillen Oceans. ANONYMUS (*Min. Ind.* **16**, (1908) 782). In Certegui. L. de LAUNAY (*Traité de Métallogéni, Gîtes minéraux et métallifères, Paris v. Lüttich* **1913**, III, 756). In Chocó. H. HEULAND (*Ann. Phil.* **12**, (1818) 200; *Phil. Mag.* **52**, (1818) 382; **57**, (1821) 228; *Ann. Chim. Phys.* **9**, (1818) **331**). Im Condoto. ANONYMUS (*Edinb. phil. J.* **4**, (1821) 214; *Am. J. sci. (Sill.)* **4**, (1822) 28). In den Departamentos Novita und Citara. DOMEYKO (*Miner.* **1879**, 442). Pt wird in Chocó zusammen mit dem Alluvialgold in vielen Flüssen gewonnen. R. B. WHITE (*Min. Ind.* **4**, (1896) 638). In den Alluvionen der Flüsse Platina und Condoto, auch in einigen Nebenflüssen des Cajon (sämtlich Nebenflüsse des Rio San Juan). ANONYMUS (*Min. Ind.* **16**, (1908) 782; **17**, (1909) 11). Besonders ergiebig ist der Landstrich, der die Quellen des Rio Atrato von denen des Rio San Juan trennt. HUMBOLDT. In der Provinz Lloro wurde Pt neuerdings entdeckt. ANONYMUS (*Min. Ind.* **16**, (1908) 782). — *Ecuador*: In den Waschungen der Esmeralda Placer-Lagerstätten. ANONYMUS (*Min. Ind.* **1**, (1893) 520). — *Feuerland*: Im Goldsand der argentinischen Küste, so in den Au-Waschen von Páramo am Cap von San Sebastian. J. J. KYLE (*Anales Socied. Cient. Argent.; Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* **38**, (1890) 402); CORREA (*Z. prakt. Geol.* **1**, (1893) 330). — *Französisch-Guyana*: Bei Aicoupai, im Bassin des Approuague. A. A. DAMOUR (*Compt. rend.* **52**, (1861) 688; *Ann. Min.* [6] **8**, (1865) 250; *J. prakt. Chem.* **37**, (1862) 250); E. D. LEVAT (*Ann. Min.* [9] **13**, 386; *N. Jahrb. Miner.* **1902** II, 85; *C.-B.* **1902** II, 856). — *Peru*: Zu Sta. Rita, Sta. Lucia, Iro und Apoto. C. BLÖMEKE (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **49**, (1890) 239). — Von älteren Angaben über südamerikanisches V. von Pt seien hier noch angeführt: M. R. DE CELIS (*Phil. Trans.* **78**, (1788) 41); T. BERGMAN (*J. Mines* [3] **16**, (1792) 25); W. THOMSON (*Scher. J.* **10**, (1803) 570); A. F. GEHLEN (*Schw.* **1**, (1811) 362); A. VON HUMBOLDT (*Gilb.* **56**, (1817) 1); *Schw.* **45**, (1825) 54); ANONYMUS (*Am. J. sci. (Sill.)* **4**, (1822) 28); W. A. LAMPADIUS u. G. P. PLATTNER (*J. techn. Chem.* **18**, (1833) 453).

§) *Australien.* — *Australien im engeren Sinne*: ANONYMUS (*Sci. American* **74**, (1896) 182). Bei Broken-Hill findet sich Platin in Lagern von Eisenstein, der von Fe, Cu und Pt in Lsg. führenden Quellen herrühren dürfte. Die bisher gef. Erze

sind wohl zu arm für lohnenden Bergbau. JAQUET (*Z. prakt. Geol.* 1, (1893) 322; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* 52, (1893) 399). Vgl. a. MINGAYE (*Z. Kryst.* 24, (1895) 208) und ANONYMUS (*Eng. Min. J.*, 8. August 1896; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* 55, (1896) 388). In Fifield (Neusüdwales) fand J. F. CONNOLLY 1887 Alluvialplatin. ANONYMUS (*Eng. Min. J.*, 8. August 1896; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* 55, (1896) 388). Dort (42 km nördlich von Condobolin und 86 km nordwestlich von Parkes) enthalten sedimentäre Formationen, repräsentiert durch Schiefer silurischen Alters, eine 80 bis 60 Fuß mächtige Lage von Au und Pt führendem Gerölle. JAQUET (*The Australian Min. Standard, Sydney a. Melbourne, 4. Januar 1896* 720; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* 55, (1896) 109). Ueber das V. im Fifield-Distrikt s. a. ANONYMUS (*Min. Ind.* 10, (1902) 538). Im Waschschlamm zu Platina (Neusüdwales) neben Gold. J. PLUMMER (*Eng. Min. J.*, 11. Sept. 1897; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* 56, (1897) 455). Im Sande des Richmond-River-District (am Ufer zwischen Richmond- und Clarence-River) neben Au, Iridosmium und Sn-Erz. MINGAYE; ANONYMUS (*Eng. Min. J.*, 8. August 1896; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* 55, (1896) 388). In Walhalla (Victoria), im Cu-S-Erz in der Thomson-River-Grube. ANONYMUS (*Min. Ind.* 15, (1907) 653).

**Tasmanien:** In den Sanden des Savage-River. ANONYMUS (*Min. Ind.* 9, (1901) 520); R. BECK (*Die Lehre von den Erzlagerstätten, Berlin 1903*, 687).

**Neuseeland:** Im Meeressande und einigen Flüssen im südlichen Teil der Mittelinsel, ferner an der Ostküste von Otago am Clutha River und in einigen Au-Feldern des Nelson-District. BECK. An mehreren Stellen Neuseelands in Sandgeröllen und goldführendem Kies. ANONYMUS (*Min. Ind.* 8, (1900) 476). In der Drift des George-River (Milford Sound, Otago) mit Awaruit. J. A. POND bei DANA (*Miner.* 1892, 27); R. A. FARQUHARSON (*Trans. New-Zealand Inst.* 43, 448; *Z. Kryst.* 52, 419; *C.-B.* 1913 II, 899). Bei Harley's Creek. ANONYMUS (*Min. Ind.* 16, (1908) 783). Im Hokitika-District, in Quarzadern, nahe dem Pounamu-Gürtel von Mg-Eruptivgesteinen. ANONYMUS (*Min. Ind.* 16, (1908) 782). In der Nähe von Orepuki, Otago. Auf der Insel Stewart. FARQUHARSON. Bei Taipo Gorge Reef (93 g Pt und 1.66 g Ag in 1 Tonne). ANONYMUS (*Min. Ind.* 16, (1908) 783). Auf dem Takaka Goldfield, Provinz Nelson. FARQUHARSON. Im Tayaka-Flusse, in der Gegend von Olivinfels (Dunit) mit Serpentin. POND. Auf den Thames-Goldfeldern, zusammen mit Au, Ag und Ir im Quarz der Queen-of-Beauty-Grube. J. A. POND (*Trans. New Zealand Inst.* 1882; *Min. Ind.* 16, (1908) 783); FARQUHARSON. An dem „Wade“ bei der Stadt Auckland. FARQUHARSON.

c) *Eigenschaften des natürlichen Platinerzes.* — Platinerz ist hell stahlgrau bis silberweiß (D. 16.772 bis 17.583) oder bis ganz dunkelgrau (D. 14.220 bis 14.315). JEREMÉJEFF (*Russ. miner. Ges.* 14, (1879) 155). Metallglänzend, undurchsichtig; gewöhnlich nur Schuppen und Körner, bisweilen auch Klumpen von beträchtlichem Gewicht. C. HINTZE (*Handb. Miner., Leipzig 1904*, I, 1, 139). Californisches Pt besteht aus abgerundeten Körnern, F. A. GENTH (*Am. J. sci. (Sill.)* [2] 14, 277; *J. B.* 1852, 831); natürliches von Borneo aus ovalen oder unregelmäßig rundlichen Blättchen oder Metallkügelchen. BLEEKERODE (*Pogg.* 103, (1858) 659). — Bei Platinkörnern aus dem Ural wird mehrfach ein Durchmesser von 5 mm erreicht. A. INOSTRANZEFF (*Comp. rend.* 118, (1894) 264). In Chocó wurde ein Stück von mehr als 0.6 kg gefunden. ANONYMUS (*Edinb. Phil. J.* 4, (1821) 214; *Am. J. sci. (Sill.)* 4, (1822) 28). Der größte aus Amerika stammende Klumpen hat die Größe eines Gänseis. B. KERL (*Muspratt's Chemie*, 4. Aufl., Braunschweig 1900, VII, 257). Bei Nischne-Tagilsk wurden gef. Klumpen von 10 russ. Pfund 54 Zolotnick (1827), 13 und 19 Pfund (1832), 20 Pfund (1831), 23 Pfund 48 Zolotnick (1843). KOKSCHAROFF (*Mat. Miner. Russl.* 1866, V, 189); A. VON HUMBOLDT (*Pogg.* 10, (1827) 488); G. ROSE (*Pogg.* 31, (1834) 675). Eine Stufe von 5.6 kg beschrieb W. HAIDINGER (*Ber. Wien. Akad.* 35, (1859) 345). Im Kreise Bissersk finden sich bis zu 2 kg schwere Stücke. LÖSCH (*Russ. miner. Ges.* 27, (1890) 398). Ueber eine große Platinstufe (aus der Demidoff'schen Mine in Nischne-Tagilsk): HAIDINGER. Bei Nikolaje Pawdinsk bis zu 1 mm große Körner, gewöhnlich von Eisenoxyd angehaucht, manchmal größere Knollen eines körnigen Aggregats von Pt und Chromeisenerz. A. F. STAHL (*Chem. Ztg.* 21, 394; *C.-B.* 1897 II, 58). Ueber die Größe der Körner von gediegenem Pt s. a. A. VON HUMBOLDT (*Pogg.* 10, (1827) 487; *Ann. Chim. Phys.* 37, (1828) 222). Die größten bekannten Stücke: ANONYMUS (*Edinb. N. phil. J.* 4, (1828) 185; *Phil. Mag.* [2] 4, (1828) 308). — Natürliches Pt zeigt blättrige Struktur. G. B. SOWERBY (*Ann. Phil.* 16, (1820) 233; *Ann. Chim. Phys.* 15, (1820) 111; *Dingl.* 3, (1820) 125). Die Platinkörner vom Ural zeigen u. Mk. irreguläre winklige Form mit Erhöhungen und Vertiefungen; auf den Winkeln manchmal zurückgekrümmte Apophysen. Oft in Reihen gruppiert. Im Mutter-



gestein nimmt Chromeisenstein häufig dieselben Formen an. Genau dieselbe Form zeigen Platinkörner der platinhaltigen Alluvionen von Tagilsk, wenn man solche, die (in Chromeisenstein gebettet) durch Reibung nicht angegriffen sind, aussucht. Sie sind manchmal zu zweit durch einen Platinfaden vereinigt. INOSTRANZEFF. An diese Angaben knüpft Folgerungen über die Genese der Muttergesteine ST. MEUNIER (*Compt. rend.* 118, (1894) 368). Die Struktur eines natürlichen Platinkorns (aus Australien) (polierte, mit Königswasser geätzte Schnittfläche) ist viel körniger als diejenige von Au-Körnern. Die M. teilt sich schnell in Teile von etwa 1 mm Durchmesser, die kristallinisches Aussehen mit oktaedrischem Charakter zeigen. [Abbildung im Original.] Zwischen den Körnchen befinden sich Blätter von nichtmetallischem Mineral. Die untersuchte Probe war offenbar unrein. A. LIVERSIDGE (*J. Roy. Soc. N. S. Wales* 31, (1897) 70; *J. Chem. Soc.* 71, (1897) 1125). Im Ural kommt das Pt in Körnern und in mehr oder weniger gut ausgebildeten Kristallen vor. G. A. DAUBRÉE (*Compt. rend.* 80, (1875) 707; *N. Jahrb. Miner.* 1875, 540). Dort finden sich häufig, besonders in den ganz feinen Teilen des Sandes, scharf ausgebildete Würfelchen von Pt (und hexagonale Tafelchen von Osmiridium). Das Pt vom Corrego das Lagens (bei Conceiao, Minas Geraes) kommt nur sehr selten in gerollten oder durch größere Geschiebe gequetschten Körnern vor. Es findet sich stets in Form dünner, etwa 5 mm großer Blättchen mit rauher warziger Oberfläche, ähnlich der Glaskopfstruktur. Die Unterfläche ist rauh. Nicht selten treten ganz ausgebildete Kügelchen oder röhrenförmige, im Innern hohle Gebilde auf. Auf frischer Bruchfläche zeigen diese Platingebilde sehr deutlich eine konzentrisch schalige und zugleich radialfaserige Struktur. Bisweilen kommen auch winzige Kristalle vor. Ähnlich ist die Form des Pt von Condado (Brasilien) stets eine stalaktitische, traubenförmige. Die einzelnen Aestchen dieser Gebilde sind innen hohl und ihre Wandungen radialfaserig ausgebildet, während die Oberfläche mit kleinen kreisrunden Wärzchen und Scheibchen bedeckt ist. Das Pt ist niemals gerollt. Im Gegensatz dazu findet sich das Pt vom Rio Abaete stets in gerollten dünnen Blättchen. E. HUSSAK (*Ber. Wien. Akad.* [I] 113, (1904) 379; *Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* 53, (1905) 279; *Z. Kryst.* 42, (1907) 401; *Z. prakt. Geol.* 14, (1906) 285, 289, 290). [Obige und unten folgende Angaben im wesentlichen nach der zuletzt angeführten Stelle.] Unter einer größeren Menge Pt aus verschiedenen Sanden vom Ural fanden sich ziemlich reichlich Kristalle; meist hexaedrisch, selten oktaedrisch; aus Sücho-Wissim bei Nischne-Tagilsk auch reine Dodekaeder, sowie {110} und {111} mit Streifung nach den Kombinationskanten. Die zu {100} hinzutretenden Flächen {320}, {530}, {210} und {310} meist unvollzählig, doch ohne pentagonale Symmetrie; nur einflächig ein Triakisoktaeder. Zwillinge nach {111}, sowie Parallel- und unregelmäßige Verwachsungen. JEREMÉJEFF. Struktur des Pt vom Ural s. a. bei R. BECK (*Leipz. Nachr.* 59, (1907) 387; *C.-B.* 1908 I, 1645). Vom Corrego das Lagens: Würfel, selten mit dem Dodekaeder, einmal auch ein Oktaeder. Silberweiße Kriställchen, sechsseitige Tafelchen, mit einer trigonalen Bipyramide sind entweder Osmiridium oder verzerrte Platinkristalle. HUSSAK. Oktaedrisch. SOWERBY. Die erste kristallographische Best. stammt wohl von HAÜY (*Miner.* 1882, III, 226) als wahrscheinlich regulär. HINTZE (*a. a. O.*, 141). Mit Sicherheit als Hexaeder wurden Kristalle von russischem Pt bestimmt von BREITHAUP (Pogg. 8, (1826) 501). MOHS (*Anfangsgründe Miner.* 1832, 527) bezeichnet Pt als hexaedrisch. Ueber krist. natürliches Pt s. a. von COTTA (*Berg-u. Hüttenm. Ztg.* 19, (1860) 495; *N. Jahrb. Min.* 1861, 327; *J. B.* 1860, 743).

Bruch hakig. Spaltbarkeit nicht wahrnehmbar. Hämmerbar und dehnbar. Härte reichlich 4. D. 14 bis 19. HINTZE. D. von uralischem dunklem 14.220 bis 14.315, JEREMÉJEFF; D.<sup>15.5</sup> bis <sup>16.5</sup> von uralischen Platinkörnern 17.4736 bis 17.3716, G. OSANN (*Pogg.* 73, (1848) 605); D. von brasilianischem: von Condado 16.26 (an 1.02 g von kleinen Blättchen), 16.34 (an 4.82 g von großen Stücken); vom Corrego das Lagens 18.13 (an 0.1174 g von größeren Proben), 20.48 (an 0.7654 g von kleinen Proben). HUSSAK. — Eingewachsene Platinkörner in einem kleinen Glimmerkristall (vom Ural) beschrieb ALEXJEFF (*Russ. Miner. Ges.*, 24. Oktober 1867). Einlagerungen von Osmiridium-Blättchen in Pt wurden überein-

stimmend mit russischen Platinwürfelchen auch an eisenreichem Pt vom Rio Abaete (Minas Geraes) nachgewiesen. HUSSAK. — *Magnetismus*: Manche Körner (auch Klumpen, besonders von Nischne-Tagilsk) zeigen starken polaren Magnetismus. N. VON KOKSCHAROFF (*Bull. Acad. Pétersb.* 7, (1866) 177; 11, (1867) 79; *J. B.* 1866, 912). Von brasilianischem Pt ist stark magnetisch das vom Rio Abaete (mit viel Fe-Gehalt), ganz unmagnetisch das von Condado (ohne Fe). HUSSAK. Die Eigenschaft des polaren Magnetismus hängt vom Fe-Gehalt ab, und zwar in bestimmtem, jedenfalls nicht zu hohem Prozent-Satz. So sind Legierungen mit 99%, 75% oder 50% Fe zwar stark magnetisch, aber nicht polar, wohl aber solche mit 21.6% oder 16.87% Fe. Andererseits erweist sich natürliches Pt mit nur wenig Fe nicht als polarmagnetisch. DAUBRÉE. Ueber künstliche Nachbildung von magnetischem Platinerz s. DAUBRÉE (*a. a. O.*, 526; *Ann. Min.* [7] 9, (1876) 123; *J. B.* 1875, 1195); SAINTE-CLAIRE DEVILLE u. DEBRAY (*Compt. rend.* 89, (1879) 587); ST. MEUNIER (*Compt. rend.* 110, (1890) 254). Die magnetischen Körner von Nischne-Tagilsk enthalten nicht so viel mehr Fe als die unmagnetischen, um den Magnetismus damit erklären zu können. Vielleicht ist Ir die Ursache. G. ROSE (*Reise nach dem Ural* 1842, II, 389). In einem magnetischen Pt fand A. TERREIL (*Compt. rend.* 82, (1876) 1111; *Bull. soc. chim.* [2] 25, (1876) 482; *Ber.* 9, (1876) 850) neben 8.18% Fe auch 0.75 Ni. S. a. über die magnetischen Eigenschaften von Platinerz T. WILM (*Ber.* 16, (1883) 664); D. T. DAY u. R. H. RICHARDS (*Min. Ind.* 15, (1907) 400).

d) *Platingehalte der Erzvorkommen.* α) *Gehalt der Lager an Platin.* α<sup>1</sup>) *Allgemeines.* — Der durchschnittliche Gehalt der Erdkruste an Pt braucht kein geringerer zu sein als der an Gold. F. BEYSCHLAG, P. KRUSCH u. J. H. L. VOGT (*Die Lagerstätten d. nutzbaren Miner. u. Gesteine, Stuttgart* 1910, I, 156). — Aus den Angaben von WYSSOTZKY (*Bull. comité géol. Pétersb.* 22, (1903) 533) geht hervor, daß im Gebiet des Touraflusses (Ural) der Pt-Gehalt der Seifenlager steigt, je näher diese dem Muttergestein des Pt, den Peridotiten und damit verbundenen basischen Eruptivgesteinen, gelegen sind. Ganz ähnliche Verhältnisse scheinen auch im Tale des Rio Abaete (Minas Geraes, Brasilien) möglich zu sein. E. HUSSAK (*Z. prakt. Geol.* 14, (1906) 286).

α<sup>2</sup>) *Einzelne Vorkommen.* *Ural*: Die Platinseifen des Hauptdistrikts des Urals enthalten 2.6 g bis 40 g, durchschnittlich 6 bis 8 g in 1 cbm. P. KRUSCH (*Die Untere u. Bewertung von Erzlagerstätten, Stuttgart* 1911, 387). Dunit von Gorabladiogotj enthält auf 1 t 93 bis 110 g feinen Pt-Staub. BEYSCHLAG, KRUSCH u. VOGT (*a. a. O.*, I, 339). Im Kamenka-Fluß im Utkinsky-Revier beträgt der Gehalt der Seifen rund 20 Doli (0.88 g) auf 100 Pud (1638 kg). ANONYMUS (*Bergwirtsch. Mitt.*, April 1911; *Oesterr. Z. Berg- u. Hüttenw.* 60, (1912) 168). Primär findet sich in Nischne-Tagilsk im Gestein 0.0107% Platin. A. INOSTRANZEFF (*Compt. rend.* 116, 155; *C.-B.* 1893 I, 623). Bei Nikolaje Pawdinsk ist der Durchschnittsgehalt der Seifen 7.5 g Pt auf 1 cbm. A. F. STAHL (*Chem. Ztg.* 21, 394; *C.-B.* 1897 II, 58). Über den Gehalt der Erze des Ural an Pt s. a. HAUPPICK (*Min. J.* 1909, 578). — *Nordamerika*: Proben von über 60 nordamerikanischen Placer-Gruben ergaben, alle zusammengenommen, auf 1 T. Au ½ T. Pt-Metalle; 4 Proben von Californien [s. die näheren Fundorte im Original] einen Wert an Pt-Metallen in 1 Tonne von 50.97, 177.08, 681.31, 1934.18 g. Mit diesen Zahlen sind die Gehalte der Proben aus andern Staaten auch nicht annähernd vergleichbar. D. T. DAY (*Bull. Am. Inst. Min. Eng., Februar* 1900; *Min. Ind.* 9, (1901) 520). Am Tulameen-River (British-Columbia) größere Klumpen mit bis 4 g Platinerz in 0.25 cbm. DONALD (*Eng. Min. J.* 1893, Nr. 9; *Berg- u. Hüttenw. Ztg.* 52, (1893) 210). Im Polydymit von Sudbury 0.0060 bis 0.0240% Pt, in dessen Muttergestein 0.0087%. F. W. CLARKE u. CH. CATLETT (*U. St. Geol. Surv. Bull.* 64; *Am. J. sci. (Sill.)* [3] 37, (1889) 372; *Berg- u. Hüttenw. Ztg.* 52, (1893) 119). Im Waschgold von Point Orford (Calif.) finden sich 10% bis 30% Platinschüppchen. BLAKE (*Am. J. sci. (Sill.)* [2] 18, 156; *J. B.* 1854, 806). Im Silbererz von Austin (Nev.) 11.75% Pt. J. L. BEELER (*Am. J. Pharm.* [4] 1, 348; *C.-B.* 1871, 600). Im Cu-Ni-Pt-Erz von Bunkerville (Nev.) ½ oz. Pt [auf die Tonne?] (bei 4% Cu und 2.5 Ni). ANONYMUS (*Min. Ind.* 16, (1908) 781). Im Au von Comstock Lode 0.15% Platin. ATTWOOD (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 9, (1875) 229). Der schwarze Sand an der Flußmündung des Hootalinkwa- und Thirty-Miles-River (Nordwest-Territorium) enthält in 1 t 97 oz. Pt (und 2 oz. Iridosmium). R. P. ROTHWELL (*Min. Ind.* 7, (1899) 569; 8, (1890) 190). — *Europa*: Im Goldsand des Rheins auf 2400 T. 1 T. Platin. FR. DÖBEREINER (*Arch. Pharm.* [2] 25, (1841) 27). Im Silber von Commern und Mechernich (Eifel) 0.0058% Pt (und 0.0053 Pd). Auf ein Gesamt-Scheidequantum von fast 500 000 kg Ag erhält man 12 kg Pt (und 2 kg Pd). H. RÖSSLER (*Ann.* 150, (1876) 243). Im Bleiglanz

der Gruben von Confolens und Alloué (Dep. Charente, Frankreich) auf 50 kg 57 g Platin. D'ARGY (*Acad. Paris*, 4. November 1833). Im Au von Kongsberg (Norwegen) (aus dem dortigen Ag) 5.5% Platin. SAMELSEN bei C. HINTZE (*Handb. Miner.*, Leipzig 1904, I, 1, 229). In den Erzen von Boicza (Siebenbürgen) 0.059% Pt. In dem aus den Erzen durch Schmelzen ausgeschiedenen Au 6% Pt. Die rohen Fruevanner Schliche mit 20 g Feingold auf 1 t enthalten 7 g oder 0.060% Platin. H. VOGEL (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* 39, (1891) 32; *Berg-u. hüttenm. Ztg.* 50, (1891) 93). — *Sonstige Fundorte*: Ein Goldklumpen aus Guyana, vom Ufer des Approuague, enthielt 0.4196 g Pt, 0.1818 Au, 0.1839 Ag und 0.2056 Cu (Summe 0.9909). H. DAMOUR (*Compt. rend.* 52, (1861) 689). — Auf den Goldwäschen von Poelo-Ary (Borneo) findet sich 1 T. Pt auf 10 T. Gold. L. HORNER (*Pogg.* 55, (1842) 526). Das Verhältnis von Pt zu Au ist auf Borneo zu Plaghary (im Tanak-Lavet) 1:10 (in den dortigen 3 Pt führenden Au-Wäschen, unter 22 überhaupt bestehenden), zu Katapan 1:5, zu Soengi-Matjan 1:20. SCHWANER bei BLEEKERODE (*Pogg.* 103, (1858) 658). In einer Probe Au von Burma fanden sich 2.53% Pt (und 7.04% Iridosmium). R. ROMANIS (*Chem. N.* 54, (1886) 278). — Auf der Spring Grove Farm (Capkolonie) enthält 1 t 1.6 oz. (1.2 oz. Au und 1.7 oz einer Legierung von Pt, Ir und Os), ANONYMUS (*Min. Ind.* 15, (1907) 652); in den Distrikten Grahamstown und Port Elizabeth durchschnittlich 1 oz. ANONYMUS (*Min. Ind.* 16, (1908) 782). — 1 t Cu-S-Erz der Thomson-River-Grube in Walhalla (Victoria) weist 17 dwt. Pt auf. ANONYMUS (*Min. Ind.* 15, (1907) 653). Bei Hartley's Creek (Neuseeland) enthält 1 t 0.167 bzw. 0.054 oz. Pt (und 1.2 bzw. 0.4 oz. Ag). ANONYMUS (*Min. Ind.* 16, (1908) 783).

β) *Erzanalysen*. — Die Zus. des derselben primären Lagerstätte im Dunit entstammenden Erzes schwankt ziemlich erheblich. Die Erze benachbarter Dunit-Lagerstätten sind nicht analog. Augenscheinlich aber entspricht jeder Lagerstätte eine bestimmte und in gewisser Hinsicht charakteristische Platinerzsorte. Die aus Pyroxeniten gewonnenen Erze weisen eine gleichmäßigere Zus. auf als die aus dem Dunit stammenden. L. DUPARC u. H. C. HOLTZ (*Miner. Mitt.* [2] 29, 498; *C.-B.* 1911 II, 100). Das an Chromite mit wenig Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> gebundene Pt ist arm an Os und Fe, während an Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> reicher Chromit Pt mit viel Os und Fe enthält. L. DUPARC u. S. PIÑA Y RUBIÉS (*Bull. soc. franç. minér.* 36, 20; *C.-B.* 1913 II, 988). [Einzelheiten über das Analysenmaterial und Untersucher s. am Ende der Tabelle unter den einzelnen Nummern]:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
Pt	90.654	90.24	89.05	88.98	88.87	87.50	86.50	86.20	86.16	85.97
Pd	0.618	Spur	2.35	0.99	1.30	1.05	1.10	0.50	0.35	0.75
Rh	1.349	} 2.42	4.60	} 3.51	4.44	1.20	1.15	1.40	2.16	0.96
Ir	0.685		Spur		0.06	0.05	0.85	1.09	0.98	
Ru										
Os	2.107		Spur		Spur	0.01				0.54
Os-Ir	1.159	0.68	Spur	0.33	0.11	1.50	1.40	0.95	1.91	
Au								1.00		
Fe	1.517	6.66	3.40	7.03	10.32	8.60	8.32	7.80	8.03	6.54
Cu	0.729		0.59	0.08		0.65	0.45	0.60	0.40	0.86
Sand	} 0.233							0.95	0.97	1.60
Verlust								1.08		1.30
Summe	99.051	100.00				100.00	100.25	101.17	100.00	
	11.	12.	13.	14.	15.	16.	17.	18.	19.	20.
Pt	85.50	85.109	85.05	84.95	84.80	84.34	84.30	84.28	84.05	83.984
Pd	0.60	1.200	0.80	} 4.64	1.00	1.66	1.06	1.96	} Spur	0.221
Rh	1.00	0.746	} 2.98		2.07	3.13	3.46	3.20		0.162
Ir	1.05	0.335		1.02	2.52	1.46	Spur	1.72	1.577	
Ru										
Os					1.01		1.03		Spur	
Os-Ir	1.10	0.642	0.28	1.54		1.56			6.90	4.412
Au	0.80	1.890		1.12						
Fe	6.75	8.195	10.88	6.94	8.28	7.52	5.31	9.06	5.52	7.573
Cu	1.40	0.460	0.03	Spur	0.64	Spur	0.74		1.76	0.516
Sand	2.95	} 1.583		0.81		0.19	0.60	} 0.93		
Verlust							1.92			
Summe	101.15	100.160		98.82	101.23	100.00	99.43	99.95	98.445	

	21.	22.	23.	24.	25.	26.	27.	28.	29.	30.	
Pt	83.76	83.54	83.49	83.38	83.19	83.07	82.81	82.81	82.72	82.60	
Pd	3.64	0.23	1.94	3.05	} 3.00	0.26	3.10	Spur	0.17		
Rh		} 3.63	3.17			0.59	0.29		1.38		
Ir	3.61			Spur		1.69	1.91	0.63		1.16	0.66
Ru											
Os											
Os-Ir	0.70	0.76	0.93	1.64	4.41	1.80			1.17	3.80	
Au										0.20	
Fe	Spur	11.51	8.98	Spur	8.70	10.79	11.04	9.62	11.58	10.67	
Cu	1.12	0.15		Spur		1.80	0.40	Spur	1.77	0.13	
Sand											
Verlust				2.25							
Summe	92.83		98.51	91.99		99.72	100.32		99.95	98.36	
	31.	32.	33.	34.	35.	36.	37.	38.	39.	40.	
Pt	82.46	82.16	81.5	81.34	81.02	81.02	80.87	80.44	80.28	80.05	
Pd	0.23	0.25	0.05	0.30	0.93		1.30	} 4.20	0.23	2.03	
Rh	2.35	2.19	2.9	2.14	1.98		4.44		} 1.30	1.05	
Ir	1.21	1.00	0.9	2.42	0.98		0.06			2.50	
Ru											
Os			0.06		0.95					Spur	
Os-Ir	1.38	1.89	2.50	0.57		3.33	0.11	5.41	0.47	2.51	
Au											
Fe	11.23	11.50	7.35	11.48	7.91	8.18	10.92	9.60	14.69	11.04	
Cu	0.46	0.21	0.60	1.13	0.61	3.14	2.30		2.23	1.02	
Sand					4.40						
Verlust											
Summe	99.50	99.20		99.38	98.78	99.68	100.00				
	41.	42.	43.	44.	45.	46.	47.	48.	49.	50.	
Pt	80.03	80.00	79.85	79.82	79.150	79.130	78.99	78.94	78.92	78.872	
Pd	1.20	1.00	1.95	0.34	0.800	0.598	} 5.31	0.28	0.24	Spur	
Rh	0.61	2.50	0.65	3.39	0.400	0.360		} 4.97	0.86	2.87	
Ir	9.15	1.55	4.20	4.29	3.000	2.969			3.97	0.289	
Ru											
Os	1.35			1.13	0.984				Spur	Spur	
Os-Ir		1.40	4.95		1.075	4.108	1.45	1.96		2.849	
Au		1.50	0.55		0.200						
Fe	6.45	7.20	4.45	9.38	6.965	10.493	14.77	11.04	11.52	12.847	
Cu	1.02	0.65	0.75	0.28	1.676	1.838		0.70	0.25	2.396	
Sand		4.35	2.60		5.750						
Verlust			0.05					1.25	1.44	} 1.904	
Summe	100.09	100.15	100.00	98.63	100.000	99.496		100.00	100.00	99.156	
	51.	52.	53.	54.	55.	56.	57.	58.	59.	60.	
Pt	78.75	78.63	78.54	78.43	78.38	77.50	77.48	77.14	76.97	76.82	
Pd	0.15	0.20	} 4.48	0.09	0.17	0.85	} 6.35	0.22		1.14	
Rh	} 3.96	} 2.79		1.70	2.79	2.80		} 5.10	2.74		1.22
Ir				1.04	5.32	1.45			1.18		
Ru											
Os											
Os-Ir	0.71	0.46	4.35	3.77	0.32	2.35	2.12			7.90	
Au										1.22	
Fe	15.67	15.57	13.07	9.78	11.72	9.60	14.71	12.13	10.97	7.43	
Cu	0.56	1.66		3.89	0.28	2.15		0.34	1.04	0.88	
Sand						1.00				2.41	
Verlust						2.30					
Summe				99.97	98.98	100.00		98.65	90.43	100.28	

## Platin; Vorkommen.

19

	61.	62.	63.	64.	65.	66.	67.	68.	69.	70.		
Pt	76.60	76.50	76.40	76.39	76.22	75.90	75.71	75.37	75.1	74.67		
Pd	1.88	1.30	1.40	} 6.14	1.87	Spur	} 11.05	8.04	1.1	0.18		
Rh	2.51	1.95	0.30		2.50	1.30			2.50	1.30	3.5	2.26
Ir	Spur	0.85	4.30		Spur	1.30			Spur	1.30	2.6	0.83
Ru												
Os												
Os-Ir		7.55	0.50	0.57	0.50	9.30		1.35	0.6	2.30		
Au		1.20	0.40						0.4			
Fe	17.39	6.10	11.70	16.60	17.30	10.15	12.88	14.58	8.1	15.54		
Cu	0.37	1.25	4.10		0.36	0.41	0.36		1.0	1.98		
Sand	} 0.50	1.50	1.40				1.12					
Verlust		1.25										
Summe	99.35	100.00	100.50		98.75	99.48	100.00			97.76		

	71.	72.	73.	74.	75.	76.	77.	78.	79.	80.
Pt	74.61	73.99	73.70	73.58	73.42	72.96	72.641	72.61	72.07	71.94
Pd	1.36	21.77	0.23	0.30	0.15	21.82	0.564	0.23	0.19	0.14
Rh	3.52		3.12	1.15	2.30		1.989	3.10	2.57	2.76
Ir	1.80	0.08	1.15	2.35	1.12	0.88	0.815	1.14	1.14	1.18
Ru										
Os	Spur				Spur		0.326	Spur		
Os-Ir	14.32		2.56	2.30			1.161		10.51	2.87
Au	0.39						0.767			
Fe	5.08	0.10	16.65	12.98	15.88	Spur	3.855	17.13	8.59	15.79
Cu	0.15		1.47	5.20	2.01		0.285	0.32	3.39	3.72
Sand										
Verlust				2.14	2.50		15.702	1.94		
Summe	100.73	96.86	98.88	100.00	100.00	96.08	99.123	100.00	100.15	98.40

	81.	82.	83.	84.	85.	86.	87.	88.	89.	90.
Pt	71.870	71.20	71.20	70.56	70.21	70.15	68.95	68.72	68.19	64.65
Pd	} 1.286	1.95	0.18	0.22	1.41	0.20	0.21	0.20	0.26	} 3.58
Rh		1.50	3.46	} 3.40	0.50	3.61	3.30	2.48	3.10	
Ir		7.920	2.40		1.15	6.13	1.03	1.34	4.73	
Ru										
Os	8.910	0.05			1.15					
Os-Ir		2.65	3.85	1.02		3.87	3.75		14.62	20.07
Au					3.97					
Fe	5.866	13.40	17.73	14.04	5.80	18.90	18.93	15.58	7.87	11.47
Cu	0.430	6.70	0.50	0.59	0.34	1.16	1.59	0.30	3.09	
Sand										
Verlust					8.86					
Summe	96.2		98.07		100.00	98.92	98.07	98.37	100.29	

	91.	92.	93.	94.	95.	96.	97.	98.	99.	100.
Pt	63.30	61.40	59.8	57.750	55.44	54.272	52.927	52.114	51.45	48.920
Pd	0.10	1.80	1.5	0.250	0.49	0.508	1.150	0.288	0.15	0.981
Rh	1.80	1.85	1.5	2.450	6.86	1.117	0.791	0.362	0.65	0.300
Ir	0.70	1.10	2.2	3.100	27.79	0.779	0.271	0.831	0.40	0.354
Ru										
Os				0.816	Spur	2.058	0.418	0.878		Spur
Os-Ir	(22.55)	26.00	25.0	27.650		20.968	20.588	38.173	37.30	44.158
Au	0.30	1.20	2.4					1.803	0.85	
Fe	6.40	4.55	4.3	6.790	4.14	3.081	5.041	3.218	4.30	4.033
Cu	4.25	1.10	1.1	0.200	3.30	0.508	0.352		2.15	Spur
Sand		1.20	1.2						3.00	
Verlust			0.8	0.994		14.496	16.950	1.602		0.559
Summe		100.20	100.0	100.000	98.02	97.787	98.488	99.269	100.25	99.305

	101.	102.	103.	104.	105.	106.	107.	108.
Pt	46.711	45.70	43.480	39.047	37.802	19.64	10.08	2.54
Pd	Spur	0.85	0.070	0.890	0.870	0.89	Spur	
Rh	0.097	2.65	0.250	0.439	1.241		1.51	0.95
Ir	0.923	0.95	0.250	1.015	1.343	76.80	55.24	15.91
Ru							5.85	1.15
Os	0.633		0.240	(1.034)	(2.328)		27.32	2.48
Os-Ir	24.476	2.85	41.320	49.669	47.013			
Au		3.15		0.969				
Fe	4.225	6.80	3.690	3.769	1.996		Spur	7.43
Cu	0.206	1.05	0.330	0.327	0.486	1.78		
Sand	} 22.584	} 35.95	} 10.560	} 2.841	} 6.921			
Verlust								
Summe	99.855	100.00	100.190	100.000	100.000	99.11	100.00	

- Von Colombia (Südamerika), ANONYMUS (16. Annual Report U. St. Geol. Surv. 1894/95, II, 683; Berg- u. hüttenm. Ztg. 55, (1896) 401); 2. von Californien, GENTH (Arch. Pharm. 75, (1853) 310); 3. von Nischne-Tagilsk, S. KERN (Chem. N. 35, 88; C.-B. 1877, 287); 4. vom Gussewa-Fluß (Ural), aus Pyroxenit, L. DUPARC (Arch. phys. nat. [4] 31, (1911) 456); 5. von Nischne-Tagilsk, P. KRUSCH (Die Unters. u. Bewertung von Erzlagerstätten, Stuttgart 1911, 388); 6. von Gorablagodatj, auch mit 84,50% Pt, nach SCHNABEL (Handb. Metallhüttenk., 2. Aufl., Berlin 1904, II, 806); 7. von Gorablagodatj (der Wert 1.08 gilt für Os + Verlust), BERZELIUS (K. Sv. Vet. Akad. Handl. 1828, 113); 8. von Choco, DEVILLE u. DEBRAY (Ann. Chim. Phys. [3] 56, 449; J. B. 1859, 767); 9. von Choco, mit 0.10% Mn, SVANBERG (Pogg. 36, (1835) 491); 10. von Gorablagodatj, mit 0.50% CaO, CLAUD (Beitr. z. Kenntnis der Platinmetalle, Dorpat 1854, 60; J. B. 1855, 905); 11. von Californien, DEVILLE u. DEBRAY; 12. von Ecuador, [Literatur wie (1)]; 13. vom Schoumikla-Fluß, aus Pyroxenit, DUPARC; 14. von Ecuador, aus den Waschungen der Esmeraldas Placer-Depositen, mit einer Spur Ag, ANONYMUS (Min. Ind. 9, (1901) 520); 15. aus Colombia, CLAUD; 16. vom Pinto, mit 0.31% Mn, SVANBERG; 17. von Barbacoas, große Körner, mit 0.12% CaO, BERZELIUS; 18. von Gorablagodatj, D. 17.72 (der Wert 0.93 gilt für Osmiridium, Sand, CaO und Verlust), MUCHIN (Ann. Chim. Phys. [3] 56, (1859) 449); 19. von Colombia (Südamerika), PUFERL bei KRUSCH; 20. von Rußland, [Literatur wie (1)]; 21. vom Corrego das Lagens (Brasilien), FLORENCE bei E. HUSSAK (Z. prakt. Geol. 14, (1906) 291); 22. von Koswinski, Kitlim-Fluß (Ural), aus Dunit, DUPARC (a. a. O., 443); 23. von Kuschwinsk (Gorablagodatj), nichtmagnetische Körner, D. 17.726, MUCHIN bei KOKSCHAROFF (Miner. Russl., V, 183); 24. [wie 21.], HUSSAK; 25. vom Iss (Swetlibor, Ural), aus Dunit, (die Zahl für Pd, Ir und Rh schließt auch den Cu-Gehalt ein), DUPARC (a. a. O., 442); 26. von Nischne-Tagilsk, OSANN (Pogg. 13, (1828) 286); 27. von New York, einschließlich 2.05% Ganggestein, COLLIER (Am. J. sci. (Sill.) [3] 21, (1841) 123); 28. vom Rio Abaete (Brasilien), frei von Au, stark magnetisch, D. 17.5, einschließlich 7.57% Unlöslichem, HUSSAK (a. a. O., 287); 29. von Nischne-Turinsk (Ural), W. FLORENCE bei HUSSAK (a. a. O., 286); 30. von Borneo, M. BÖCKING (Ann. 96, 243; J. B. 1855, 905); 31. von Nischne-Tagilsk aus ursprünglich schwarzen Körnern durch Waschen mit Säuren erhaltene [s. a. Nr. 34 und 86] graue, D. 16.439, nichtmagnetisch, MUCHIN; 32. von Nischne-Tagilsk, durch Waschen des anfänglich weißen Erzes erhaltene [s. a. Nr. 55, 71, 73, 80, 83] graue Körner, D. 16.54, nichtmagnetisch, MUCHIN; 33. von Gorablagodatj, KRUSCH; 34. von Nischne-Tagilsk, wie 31. erhaltene silberweiße Körner, D. 17.22, nichtmagnetisch, MUCHIN; 35. amerikanisches Erz, mit einer Spur CaO, CLAUD; 36. von Nischne-Tagilsk, magnetisch, der Wert für Pt mit Spuren Ir, für Osmiridium mit in Königswasser unl. Platinmetallen, ferner Spur Ag, 0.75 Ni, 1.75 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1.01 FeO, 0.37 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.13 SiO<sub>2</sub>, Spuren von Al-, Mg-, Fe-Silikaten, TERREIL (Compt. rend. 82, (1876) 1116); 37. vom Ural, OSANN (Pogg. 8, (1826) 505); 38. [wie 25.], DUPARC; 39. von Weresowsky Ouwal (Ural), aus Dunit, DUPARC (a. a. O., 443); 40. von Gorablagodatj, nach SCHNABEL; 41. ohne Fundortangabe, einschließlich 0.28% Ru, S. KERN (Compt. rend. 85, (1877) 72; Chem. N. 36, (1877) 4); 42. von Choco, DEVILLE u. DEBRAY; 43. von Californien, DEVILLE u. DEBRAY; 44. von Californien, nach Abzug von 27.65% beigemengtem Osmiridium, WEIL (Dingl. 153, (1859) 41; Berg- u. hüttenm. Ztg. 19, (1860) 20); 45. von Feuerland, das Os zusammen mit Verlust aus der Differenz ber., KYLE (Oesterr. Z. Berg-Hüttenw. 38, (1890) 402); 46. von Britisch Columbia. [Literatur wie bei 1.]; 47. von Nischne-Tagilsk, Solowiewsky-log, aus Dunit, (die Zahl für Pd, Ir und Rh schließt auch den Cu-Gehalt ein), DUPARC (a. a. O., 442); 48. von Nischne-Tagilsk, BERZELIUS; 49. von Nischne-Tagilsk, einschließlich 1.09% Unlöslichem, MUCHIN bei KOKSCHAROFF (Beiträge zur Miner. Russl. V, 184); 50. von Rußland, [Literatur wie bei 1.]; 51. vom Wissym-Fluß, Ural, aus Dunit, DUPARC; 52. vom Tschauha-Fluß, Ural, aus Dunit, DUPARC; 53. vom Tilai-Fluß, Koswinsky (Ural), aus Dunit, (die Zahl für Pd, Ir und Rh schließt auch den Cu-Gehalt ein), DUPARC (a. a. O., 443); 54. von

British Columbia (Granite Creek), D. 16.095, der (38% betragende) polarmagnetische Teil des Erzes, außerdem mit 1.27% Chromit, G. C. HOFFMANN (*Proc. Soc. Canada; Am. J. sci. (Sill.)* [3] 35, 257; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* 48, 62; *C.-B.* 1888, 679; 1889 I, 450); 55. von Nischne-Tagilsk, wie 32. erhaltene silberweiße Körner, D. 17.21, nichtmagnetisch, MUCHIN; 56. von Rußland, DEVILLE u. DEBRAY; 57. von Nischne-Tagilsk, Bielogorsky-log, aus Dunit, (die Zahl für Pd, Ir und Rh schließt auch den Cu-Gehalt mit ein), DUPARC (*a. a. O.*, 442); 58. von Nischne-Tagilsk, graue Klumpen, D. 16.72, außerdem 0.98% Unlösliches, MUCHIN; 59. vom Ural (ohne besondere Fundortangabe), größere Körner, D. 14.92, stark magnetisch, FRENZEL (*N. Jahrb. Miner.* 1874, 684); 60. von Choco, DEVILLE u. DEBRAY; 61. von Gorablagodatj, D. 14.25, MUCHIN (*Ann. Chim. Phys.* [3] 56, (1859) 449); 62. von Californien, mit 0.55% Pb(?), DEVILLE u. DEBRAY; 63. von Rußland, DEVILLE u. DEBRAY; 64. von Nischne-Tagilsk, Arkhipowsky-log, aus Dunit, (die Zahl für Pd, Ir und Rh schließt auch den Cu- und Ru-Gehalt mit ein), DUPARC; 65. von Kuschwinsk (Gorablagodatj), magnetische Körner, D. 14.25, MUCHIN bei KOKSCHAROFF; 66. von Fifield (Neusüdwaales), mit einer Spur Pb, C. H. MURRAY (*Min. Ind.* 5, (1897) 458); 67. von Goenong Lawak, Borneo, rundliche Plättchen, durch den Magnet ausziehbare Anteil, BLEEKERODE (*Pogg.* 107, (1859) 189); 68. von Nischne-Tagilsk, Kroutoi-log, aus Dunit, (die Zahl für Pd, Ir und Rh schließt auch den Ru- und Cu-Gehalt mit ein), DUPARC; 69. von Nischne-Tagilsk, außerdem 4.5% Rückstand, LEPLAY (*Dingl.* 203, (1872) 153); 70. aus Neuseeland aus der Nähe von Orepuki, Otago, rundliche oder eiförmige Schuppen, im Os-Ir-Rückstand 59.63% Ir, R. A. FARQUHARSON (*Trans. New-Zealand Inst.* 43, 448; *Z. Kryst.* 52, 419; *C.-B.* 1913 II, 899); 71. von Nischne-Tagilsk, wie 32. erhaltene graue Körner, D. 14.63, magnetisch, MUCHIN; 72. von Condado (Brasilien), einschließlich 3.14% Os + Rh und 0.92 Unlöslichem, FLORENCE bei HUSSAK (*a. a. O.*, 289); 73. von Nischne-Tagilsk, wie 32. erhaltene graue Körner, D. 14.823, magnetisch, MUCHIN; 74. von Nischne-Tagilsk, BERZELIUS; 75. von Nischne-Tagilsk, einschließlich 2.62% Unlöslichem, MUCHIN; 76. von Condado (Brasilien), einschließlich 3.92% Rh + Os und 0.42% Unlöslichem, HUSSAK; 77. von Colombia (Südamerika), [Literatur wie 1.]; 78. von Nischne-Tagilsk, einschließlich 3.53% Unlöslichem, MUCHIN; 79. von Granite Creek, Canada, einschließlich 1.69% Ganggestein, HOFFMANN (*Trans. Soc. Canada* 5, (1887) 17); 80. von Nischne-Tagilsk, wie 32. erhaltene schwarze Körner, D. 13.52, magnetisch, MUCHIN; 81. von Borneo, mit 0.658% Hg, 0.420 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2.420 Mineralien, BLEEKERODE (nach *Muspratt's Techn. Chem.*, 4. Aufl., *Braunschweig* 1900, VII, 261); 82. von Nischne-Tagilsk, KERN; 83. von Nischne-Tagilsk, wie 32. erhaltene schwarze Körner, D. 13.52, nichtmagnetisch, MUCHIN; 84. vom Sissym-Fluß, Ural, aus Dunit, DUPARC (*a. a. O.*, 442); 85. von Borneo, mit 1.15% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 0.50% CuO, BLEEKERODE (*Pogg.* 103, 656; *J. B.* 1859, 675); 86. von Nischne-Tagilsk, wie 31. erhaltene schwarze Körner, D. 14.143, nichtmagnetisch, MUCHIN; 87. von Nischne-Tagilsk, schwarze Körner, D. 13.351, MUCHIN; 88. von Nischne-Tagilsk, kleine fast bleigraue Klumpen, D. 11.73, einschließlich 6.36 Unlöslichem, MUCHIN; 89. von Granite Creek (British Columbia), D. 17.015, der unmagnetische Teil des Erzes (vgl. 28.), außerdem 1.95% Chromit, HOFFMANN; 90. vom Joff-Fluß, Ural, aus Dunit, (die Zahl für Pd, Rh und Ir schließt auch den Gehalt an Cu und Ru ein), DUPARC (*a. a. O.*, 443); 91. von Californien, mit 0.60% Hg, KROMEYER (*Arch. Pharm.* [2] 110, 14; *J. B.* 1862, 707); 92. von Australien, DEVILLE u. DEBRAY; 93. von Australien, DEVILLE u. DEBRAY; 94. von Californien, WEIL (*Génie Indust.* 17, (1859) 262; *Dingl.* 153, (1859) 41); 95. von El Choco (Brasilien), SVANBERG (*Pogg.* 36, (1835) 471); 96. von Oregon, [Literatur wie 1.]; 97. von Californien, [Literatur wie 1.]; 98. von Colombia (Südamerika), [Literatur wie 1.]; 99. von Oregon, DEVILLE u. DEBRAY; 100. vom Ural, [Literatur wie 1.]; 101. von Oregon, [Literatur wie 1.]; 102. von Spanien, DEVILLE u. DEBRAY; 103. von Oregon, (Literatur wie 1.); 104. von Oregon, der Wert für Os aus der Differenz ber., [Literatur wie 1.]; 105. von Colombia (Südamerika), der Wert für Os aus der Differenz ber., [Literatur wie 1.]; 106. Platiniridium von Nischne-Tagilsk, SVANBERG (*Pogg.* 36, (1835) 471); 107. Osmiridium [hier schon angeführt wegen des hohen Platingehalts, weitere Analysen von Osmiridium s. bei diesem], CLAUD; 108. Platinrückstände, von durch Cl aufschließbaren Bestandteilen, außerdem 0.63% CaO, 0.43 MgO; durch Schmelzen mit KOH aufgeschlossene Bestandteile: 28.81% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 23.00 FeO, 5.05 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 8.87 SiO<sub>2</sub>, 0.80 CaO + MgO, ferner Reste von Platinmetallen, Summe 98.05. CLAUD. — Über die Zus. von uralischem Platinerz s. a. M. M. KOSITZKY (*Verh. miner. Ges. Petersb.* 1844, 165). — In verschiedenen Platinerzen wurde Tl nachgewiesen. H. N. WARREN (*Chem. N.* 55, 241; *C.-B.* 1887, 875).

A<sup>2</sup>. *Sperryolith*. — Außer in gediegenem Zustande kommt Pt auch als PtAs<sub>2</sub>, nach dem Einsender des Minerals, Sperry, von H. L. WELLS (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 37, (1889) 67; *Z. Kryst.* 15, (1889) 285) Sperryolith genannt, vor. — [Hier folgen Angaben über die Fundorte und Lagerungsverhältnisse; sonstige Angaben s. bei PtAs<sub>2</sub>.] — In der Vermillion-Grube (35 km westlich von Sudbury) im Distrikt von Algoma der Provinz Ontario (Canada) in Hohlräumen eines goldführenden Quarzes. WELLS. Dort in lockeren Verwitterungsprodukten von Kupferkies, Magnetkies und Nickeleisensulfiden; bisweilen Einschlüsse im Kupferkies,

nicht aber im Magnetkies; gef. neben 48.82% Ni und 25.92 Cu u. a. 0.000420 Pt, 0.000056 Ir, 0.000057 Os, Spuren von Rh und Pd. T. L. WALKER (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] 1, 110; *Z. Kryst.* 25, 561; *C.-B.* 1896 I, 944). Das Erz von Sudbury enthält 0.0087 bis 0.024 Platin. F. W. CLARKE u. CH. CATLETT (*U. St. Geol. Surv. Bull.*; *Am. J. sci. (Sill.)* [3] 37, (1889) 375). Vgl. ferner CLARKE u. CATLETT (*U. St. Geol. Surv. Bull.* Nr. 64, (1890) 20, *Chem. N.* 67, (1893) 53). Auch im Cowee Valley in Macon-Co. (Nord-Carolina) wurde Sperrylith an verschiedenen Stellen gef., W. E. HIDDEN u. PRATT (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] 6, (1898) 381); ferner in den Cu-Erzen der Rambler-Grube in Albany-Co. (Wyoming). ANONYMUS (*Min. Ind.* 10, (1901) 536). Sperrylith kommt wahrscheinlich außer in den Alluvialsanden (Sudbury) auch in Adern vor. [Näheres im Original.] CH. BULLMAN (*Min. Ind.* 1, (1893) 376). — Ueber den Zustand des Pt in den Cu-Ni-Erzen von Sudbury s. C. W. DICKSON (*Rev. Mét.* 1, (1904) 219).

**B. Sonstige Vorkommen.** a) *Terrestrisch.* — In Spuren in einem Ag-Amalgam von Vital Creek, Britisch Columbia. RIOTTE u. LECKHARDT bei HOFFMANN (*Ann. Rep. Geol. Surv. Can.* 6, (1892/93) R. 26). Sämtliches, nicht direkt aus der Scheidung stammende Ag ist platinhaltig. Bei der Scheidung der Kronenthaler zurückbleibendes Au enthält 0.2% Platin. M. PETTENKOFER (*Bull. Akad. München* 1848, 142; *Pogg.* 74, (1848) 316; *Buchn. Repert.* [2] 47, (1847) 72; *J. B.* 1847/48, 453). S. hierzu (V. des Pt bei der Scheidung der Metalle der Münchener Münze) C. PALMSTEDT (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 9, (1852) 220). V. in den Münzmetallen der New Yorker Münze (z. B. aus 143.29 T. Au: 6.50 T. Pt (und 10.50 T. Ir)): ANONYMUS (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 46, (1887) 255). In 75.5 g Münzgold wurden 0.004 g Pt, entsprechend 0.0053%, gef. E. PRÍWOZNIK (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* 43, (1895) 272). In deutschen Doppelkronen (1900 bis 1907) fanden sich 0.023% Platin. F. MYLIUS u. C. HÜTTNER (*Ber.* 44, (1911) 1327). Ein 20-Schilling-Stück von 1861 bestand aus vergoldetem Pt mit 91.5% Pt, 5.0 Sb, 3.5 Cu, Spuren Bi und Eisen. H. S. SHREWSBURY (*Analyst* 37, 7; *C.-B.* 1912 I, 711). — Käufliches CuSO<sub>4</sub> enthält Spuren Platin. M. VON LEUCHTENBERG (*J. prakt. Chem.* 41, (1847) 222; *Dingl.* 106, (1847) 35; *Bull. Acad. Pétersb.* 6, (1848) 129; *J. B.* 1847/48, 1022). In dem bei der Darst. von Ni aus kanadischem Magnetkies erhaltenen Bessemerstein fand G. LUNGE (*Z. angew. Chem.* 1894, 37; *C.-B.* 1894 I, 401) 0.5 Unzen Pt auf 1 Tonne [also etwa 0.0017%]. In 1000 g Borax wurde 1.3 mg Pt (und 0.02 mg Osmiridium) nachgewiesen. J. G. ROSE (*Chem. N.* 98, 104; *C.-B.* 1908, II, 1205). Kahlbaum's Elektrolyt-nickel enthielt 0.0023% Pt, Elektrolytkobalt dagegen keines. E. T. ALLEN bei A. L. DAY u. R. B. SOSMAN (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] 29, (1910) 155).

b) *Im Weltenraum.* — 16 Linien des Pt-Spektrums koinzidieren zweifellos mit Linien des Sonnenspektrums. [Angabe der Linien im Original.] C. C. HUTCHINS u. E. L. HOLDEN (*Phil. Mag.* [5] 24, (1887) 325; *Am. J. sci. (Sill.)* [3] 34, (1887) 451). Ueber das V. auf der Sonne s. a. H. M. VERNON (*Chem. N.* 61, (1890) 51). — Im Meteoreisen von Coahuila und Toluca (Mexiko); in ersterem auf 608.6 g Fe 0.014 g Pt und 0.0015 g eines schwarzen Pulvers, wohl Ammoniumiridichlorid; in letzterem auf 464 g Fe einige Kristalle von K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. J. M. DAVISON (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] 7, (1899) 4; *Min. Ind.* 7 (1899) 477). In Ni und Co enthaltendem Meteoreisen wurde Pt ebenfalls gef. von J. C. H. MINGAYE (*Min. Ind.* 7, (1899) 477). Der Meteorit von Boogaldi (gef. 1900 in Neusüdwalen) enthielt etwas Platin. A. LIVERSIDGE (*J. Proc. Soc. N. S. Wales* 1903, 341; *N. Jahrb. Miner.* 1905 I, 395; *C.-B.* 1905 II, 701). Ueber Pt mit Meteoreisen s. a. G. OSANN (*Pogg.* 38, (1856) 238).

**C. Produktion und Preis.** a) *Produktion.* — Hauptsächliches Prod.-Land ist Rußland. Es lieferte 1908 nach der offiziellen Statistik 156 792 troy Unzen (je 31.1 g), tatsächlich aber etwa 250 000 Unzen (wegen bedeutender Diebstähle der Arbeiter so viel mehr). Die Produktion schwankt sehr. Als zweitwichtigstes Land kommt Colombia in Betracht, mit 8800 Unzen im Jahre 1908; und schließlich folgen die Vereinigten Staaten mit 750 Unzen, Neusüdwalen mit etwa 530 Unzen und Sumatra und Borneo mit 500 Unzen im Jahre 1908. P. KRUSCH (*D. Unters. u. Bewertung von Erzlagernstätten, Stuttgart* 1911, 391). — Auf die Produktion im einzelnen kann hier nicht näher eingegangen werden. Vgl. z. B. für Rußland: A. DE KEPPEN (*Ann. Min.* [9] 5, (1894) 192), CH. BULLMAN (*Min. Ind.* 1, (1893) 388), KRUSCH (*a. a. O.*, 392), DE LAUNAY (*a. a. O.*, III, 746), L. DUPARC (*Arch. phys. nat.* [4] 15, (1903) 397), C. BLÖMECKE (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 49, (1890) 239); für Colombia: BULLMAN, DE LAUNAY; für Canada: BULLMAN, DONALD (*Eng. Min. J.* 1893, Nr. 9; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* 52, (1893) 210), DE LAUNAY; für die Vereinigten Staaten: KRUSCH, BULLMAN; für Südamerika: BLÖMECKE; für Borneo: DE LAUNAY.

Das Pt und die Platinmetalle betreffende *Ausstellungsberichte*: Londoner Welt-Industrie-Ausstellung von 1862. ANONYMUS (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 21, (1862) 289); P. TUNNER (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 22, (1863) 168); O. C. MARSH (*Am. J. sci. (Sill.)* [2] 35, (1863) 256). Pariser



allgemeine Industrie-Ausstellung von 1867. R. WAGNER (*J. prakt. Chem.* **102**, (1867) 125; *C.-B.* 1868, 464). Wiener Ausstellung von 1873. R. W. RAYMOND (*Trans. Am. Inst. Min. Eng.* **2**, (1873) 138; *Am. J. sci. (Sill.)* [3] **6**, (1873) 474); F. BEILSTEIN (*Die chem. Großindustr. zu Wien 1873; C.-B.* 1874, 176). Chicagoer Weltausstellung. G. LUNGE (*Z. angew. Chem.* **1894**, 7, 38). Antwerpener Ausstellung. E. ANDREOLI (*Rev. univers*, **2. Febr.** 1895; *Dingl.* **295**, 208; *C.-B.* 1895 II, 681).

b) Preis. — Das kg Pt kostete 1874: 1126 Mark, 1884: 950 Mark. ANONYMUS (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **44**, 220; *C.-B.* 1885, 495). Vgl. a. ANONYMUS (*Min. Scient. Press; Berg- u. hüttenm. Ztg.* **34**, 244; *C.-B.* 1875, 544; *Berg u. hüttenm. Ztg.* **35**, 410; *C.-B.* 1877, 160); KOSMANN (*St. u. Eisen* **10**, 517; *C.-B.* 1890 II, 178). Preis für 1 troy-ounce (31.1028 g) in Dollar 1907: 38, 1908: 24.10, 1909: 29. CH. L. HENNING (*Die Erzlagerstätten d. Ver. Staaten v. Nord-Amerika, Stuttgart* **1911**, 246). In Pfund-Schilling-Sixpence betragen die Preise von Roh- und raffiniertem Pt nach KRUSCH (*a. a. O.*, 393):

1902	1903	1904	1905	1906	1907	1908
3.9.4	3.13.3	4.3.8	4.7.9	6.15.8	5.12.	4.10.2
4.4.	4.6.1	4.8.1	4.10.4	7.19.8	6.18.8	5.2.6

— Gewinnungskosten: ANONYMUS (*Min. Scient. Press*, **10. September 1898**); C. SCHNABEL (*Handb. d. Metallhüttenk.*, **2. Aufl.**, Berlin **1904**, II, 805).

IV. Darstellung. — Uebersicht: IV<sup>a</sup>. Gewinnung des Elements. IV<sup>a</sup>, 1. Aus dem Platinerz. A. Aufbereitung, S. 23. — B. Gewinnung, S. 24. — C. Reinigung, S. 29. — IV<sup>a</sup>, 2. Aus Rückständen, S. 34. — IV<sup>a</sup>, 3. Bildung durch Reduktion von Platinverbindungen, S. 40. — IV<sup>b</sup>. Mechanische Verarbeitung, S. 44. — IV<sup>c</sup>. Verunreinigungen, S. 47.

IV<sup>a</sup>. Gewinnung des Elements. IV<sup>a</sup>, 1. Aus dem Platinerz. A. Aufbereitung.

— Man verwäscht den mit metallischen und erdigen Beimengungen versetzten Platinsand mittels einfacher Maschinen, zieht Au durch Hg, Eisenetze durch Magnete aus und erhält einen Sand (Rohplatin, Platinerz) mit 20 bis 25 % fremden Beimengungen (Sand, Spinell, Zirkon, Magnet- und Titaneisen; Osmiridium; Legierungen von Pt mit Ir, Rh, Pd, Ru, Os, Fe u. a.); Au und häufig etwas Ag). Die Aufbereitung ist am vollkommensten ausgebildet in Rußland [vgl. VON TUNNER (*Rußlands Montanind.* **1871**, 78)]: Nach KUNZ bei ROTHWELL (*Min. Ind.* **1**, (1893) 379) bringt man den Sand (auf den Demidoff'schen Gruben) in eine rotierende konische Siebtrommel, woraus Pt und feiner Sand in einen Waschtrog fallen, während das Siebgrobe zur Seite gestürzt wird. Die Abgänge aus der ersten Abteilung des Trogs (in der sich das meiste Pt absetzt) gelangen in die zweite, wo sie mit W. aufgeführt werden. Die feineren Sande läßt man dann in eine Abzugsrinne ab und schafft die röscheren Teile fort. (Verarbeitung von 400 t Sand in 24 Stdn. mit durchschnittlichem Gewinn von 2.66 kg Pt. Sand mit weniger als 3 g Pt in der Tonne läßt sich nicht mit Vorteil verwaschen.) Nach VON ERNST (*Bergmännische Exkursion in den Ural, Hannover 1892*, 37; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* **51**, (1892) 406) läßt man die Sande nach Abscheiden grober Geschiebe über Holzherde fließen (größere, doch häufiger Handerde mit darüber befindlichem Eisensieb). In Jekaterinoslaw wird bei Anwesenheit von Au unter den etwas vertieften Raum der obersten Herdfläche Hg geträufelt. Nach LAURENT (*Ann. Min.* [8] **18**, (1890) 576; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* **50**, (1891) 435) wäscht man (AVORINSKI, Nischne-Tagilsk) in sibirischen Trögen, behandelt das erhaltene Platinpulver, das 0.2604 g Au in 1 kg aufweist, in Schalen mit Hg und W. und glüht das erhaltene Au-Amalgam. Das rückständige Pulver enthält 90 % Platin. [Analysen von Rohplatin siehe III, A<sup>1</sup>, d, β), S. 17 ff.] KERL (*Muspratt's Chem.*, **4. Aufl.**, Braunschweig **1900**, VII, 259). In Rußland verwäscht man das platinhaltige Hautwerk im Sommer in Gerinnen (ähnlich den bei der californischen hydraulischen Au-Gewinnung angewendeten) mit Handarbeit, wenn genügend W. vorhanden ist; sonst mit Maschinen und zwar unter Benutzung von stehenden mit Rührwerken versehenen oder (am häufigsten) aus Separationstrommeln und Waschgerinnen bestehenden Waschmaschinen. [Näheres im Original.] Die erhaltenen reichen an Pt, Chromit und einigen schwereren Mineralien bestehenden Sande werden zum Schluß nochmals auf einem kleinen Wascherde mit der „Kist“ bearbeitet [vgl. das Original]. Zur Entfernung des Au reibt man den Sand in Holz-, Fe- oder Porzellanschalen mit Hg ½ Stunde lang, gießt das Amalgam ab und wiederholt den Prozeß, bis das Au völlig ausgeschieden ist. Das gewonnene Rohplatin enthält 75 bis 85 % reines Pt, Chromit, bis 5 % mit dem Pt legiertes Fe, Os, Ir und andere Platinmetalle. C. SCHNABEL (*Handb. Metallhüttenk.*, **2. Aufl.**, Berlin **1904**, II, 808). Ueber die Aufbereitung der russischen Erze s. ferner ZRENNER (*Anleitung zum Gold-, Platin- und Diamantenwaschen, Leipzig 1851*); A. ERNST (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **51**, (1892) 406); ANONYMUS (*J. Soc. Chem. Ind.* **13**, (1894) 995); H. LOUIS [sehr ausführliche Beschreibung] (*Min. Ind.* **6**, (1898) 545).

— Aufbereitung von amerikanischem Pt enthaltenden Au-Sand: Man behandelt die auf den Gerinne-Tafeln aufgefangenen Sande auf Wilfley-Herden (die Konzentrate machen weniger als 1<sup>o</sup> der Sandmenge aus) und weiter auf elektromagnetischem Wege (auch Iridosmium läßt sich vom Rohplatin durch verstärkte allmähliche magnetische Behandlung trennen), indem man zuerst durch schwache magnetische Beeinflussung Magnetit und Teile von Abfalleisen ausscheidet, dann ebenso durch starke Chromit, Ilmenit, Granat, Olivin und Rohplatin von Zirkon, Quarz und leichten Mineralien trennt. Weiter behandelt man die magnetischen Bestandteile, die den größten Teil des Pt und etwas Au enthalten, mit einem sehr starken Na-Amalgam, das sämtliches Au und, bei günstigen Verhältnissen, sämtliches Pt aufnimmt, letzteres nicht durch Amalgamierung, sondern durch mechanisches Festhalten der Platin-körner. F. W. STORTON (*U. St. Geol. Surv.; Metall.* 3, (1906) 831). S. hierzu auch D. T. DAY u. R. H. RICHARDS (*Min. Ind.* 15, (1907) 400) und J. NOAD (*Engl. P.* 6810 (1886); *J. Soc. Chem. Ind.* 6, (1887) 516). — In platinführende Sandschichten mit sehr geringem Gehalt an Pt drückt man ein Reagenz, z. B. Cl-Lsg., das das Pt in eine l. Verb. verwandelt, fördert die wss. Lsg. zutage und schlägt das Metall nieder. [Technische Einzelheiten im Original.] H. FRASCH (*D.R.-P.* 93178 (1896)).

**B. Gewinnung.** — Kritische Beschreibung und Vergleichung der älteren Darstellungsmethoden nach DE L'ISLE, GUYTON DE MORVEAU, ACHARD, ROCHON, JEANNETTY, SCHEFFER, LEWIS, MARGGRAF, BRÉANT u. VAUQUELIN, WOLLASTON (*Phil. Trans.* 119, (1829) 1; *Schw.* 57, (1829) 69; *Pogg.* 16, (1829) 42), SOBOLLEVSKY (*Pogg.* 33, (1834) 99; *Ann.* 13, (1834) 42), BERTHOLLET u. PELLETIER (*Ann. Chim.* 14, (1792) 20), ABICH bei C. CLAUß (*Fragmente einer Monographie des Pt u. der Platinmetalle, St. Petersburg 1883*, 44). — Redaktionelle Notizen über die Darst. des Pt in verschiedenen Zeitschriften: *J. Franklin Inst.* [3] 62, (1871) 218; 63, (1872) 9; *Dingl.* 220, (1876) 95; 240, (1881) 213; 292, (1894) 71; *Chem. N.* 38, (1878) 43).

a) *Auf trockenem Wege.* — Der trockne Weg ist nur ausnahmsweise angewendet worden. Der elektrische Schmelzofen von Siemens hat sich nicht bewährt. C. SCHNABEL (*Handb. Metallhüttenk.*, 2. Aufl., Berlin 1904, II, 814). — 1. Metallisches (freilich noch andere Platinmetalle enthaltendes) Pt wurde schon vor WOLLASTON von JANNETY [bei WURTZ (*Dictionn.* II, 1036)] durch wiederholtes Einschmelzen des Erzes mit 2 T. As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und  $\frac{2}{3}$  T. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dargestellt, wobei Fe und Cu oxydiert werden, das Pt aber mit dem As einen schmelzbaren König gibt, der in dünne Platten gegossen, geglüht und gehämmert wird. — 2. Man wäscht das mechanisch gereinigte Erz mit schwacher HCl, schm. mit 4 T. Pb, granuliert die geschm. M., mengt mit dem gleichen Gew. S und schüttet das Gemenge in einen weißglühenden hessischen Tiegel. Nach 10 Minuten langem Rotglühen findet sich unter der Schlacke ein glänzender König von Platinblei mit S, der durch Schmelzen mit etwas Pb vom S befreit, zum Weißglühen gebracht und gehämmert wird, wodurch das Pb herausgepreßt wird. Das so gewonnene Pt ist hämmerbar, streckbar und von D. 22.6. C. RIDOLFI (*Giornale di Scienza ed Arti, Firenze; Quart. J. sci.* 1, (1816) 259; *Ann. Phil.* 7, (1817) 29; 13, (1819) 70; *Schw.* 24, (1813) 439; *Phil. Mag.* 48, (1816) 72; 53, (1819) 68). — 3. Man schm. mit Bleiglanz usw. im Flammofen, treibt das erhaltene platinhaltige Pb ab und schmilzt es oxydierend in einem Kalkgefäß. Im Einzelnen: Man schm. in einem Tiegel einige kg Platinerz mit dem gleichen Gew. Bleiglanz und etwas Glas oder besser mit einem Gemenge von Glas und Borax bei Silberschmelzhitze unter Umrühren mit einem eisernen Stabe. Das Fe des Erzes und des Stabes reduziert Pb, das Pt, nicht aber Osmiridium löst. (Bei direktem Zusammenschmelzen mit Pb würde das Fe des Erzes die B. des Platinbleis in hohem Grade erschweren.) Bei verstärkter Hitze gibt man hierauf PbO in den Tiegel, bis sich kein SO<sub>2</sub> mehr entwickelt, läßt langsam erkalten, isoliert den König, sägt das untere Zehntel ab, welches das Osmiridium einschließt und bei der nächsten Operation mit hinzu gegeben wird, und entfernt jetzt durch langes Cupellieren bei hoher Temp. das Pb fast vollständig. Hierbei wendet man zuerst einen gewöhnlichen Cupellierofen, dann, wenn das noch bleihaltige Pt zur blumenkohlähnlichen festen M. geworden ist, ein Knallgasgebläse mit stark überschüssigem O an, bis teilweise Schmelzung erfolgt ist. Schließlich affiniert man im Kalkofen vor dem Knallgasgebläse, wobei sich Rauch von PbO und fast unmerklicher Geruch nach Os entwickeln. DEVILLE u. DEBRAY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 56, (1859) 485; *Ann.* 111, (1859) 209; 114, (1860) 78); *Pogg.* 107, (1859) 214; *Compt. rend.* 48, (1859) 731; *J. B.* 1859, 252). Für die Arbeit im Großen ist nahezu dasselbe Verfahren anwendbar, doch empfehlen DEVILLE u. DEBRAY später (*Ann. Min.* [5] 18, (1860) 71, 325; *Ann. Chim. Phys.* [3] 61, 5; *J. B.* 1861, 881) folgende Modifikation: Das Gemenge des Erzes mit 1 T. Bleiglanz und 1 T. Pb wird zwischen zwei Schichten von je  $\frac{1}{3}$  T. Bleiglanz, zuletzt bei Goldschmelzhitze in einem Reverberierofen, dessen Sohle mit

Knochenasche ausgefüttert ist, und der etwa 30 kg Erz faßt, eingeschmolzen und der S durch Einblasen von Luft entfernt. Hierbei erhält man völlig geschm. Platinblei, darüber eine Schicht von geschm.  $PbO$ , in dem Abstriche von  $Fe_2O_3$  und  $CuO$  schwimmen. Nach Entfernung des  $PbO$  und des Abstrichs wird das Metall mit oxydierten eisernen Löffeln ausgeschöpft und zunächst auf einem mit Beinasche ausgefütterten Treibherde im Flammofen abgetrieben. Es enthält dann noch etwa 22% Pb. Röstet man dieses Platinblei in kleinen tiefen Capellen, die in Muffeln stehen, bis zum Schmelzen, so entstehen blumenkohlartige Warzen eines nur 5% Pb enthaltenden Pt, deren Oberfläche häufig mit schwarzem kristallischem  $RhO$  und  $PbO.IrO_2$ , bedeckt ist. Röstet man in flachen Capellen, die gleichfalls in Muffeln stehen, und steigert die Hitze nicht bis zum Schmelzen des Platinbleis, so wird glänzendes Pt mit etwa 8% Pb gewonnen, aber Ir und Rh scheiden sich weniger gut ab. Röstet man endlich auf der Sohle eines mit trockenem Holz gespeisten Reverberierofens oder in Capellen, die auf dieser Sohle stehen, so wird das Pb besonders schnell entfernt. Jedenfalls wird das geröstete Pt im Kalkofen einer affinieren Schmelzung unterworfen, wobei man zweckmäßig, noch bevor die Flamme ihre grüne Färbung verloren hat, den Ofen wechselt, und den ersten Ofen noch heiß zum Affinieren neuer Mengen gerösteten Erzes benutzt. [Ueber weitere Einzelheiten s. das Original.] [Vgl. a., ebenso zu (4), *Dingl.* 153, (1859) 38; 154, (1859) 130, 199, 287, 383; 165, (1862) 198, 205]. — 4. Man schm. das passend ausgewählte Erz mit Kalkzuschlag (2 bis 5%) vor dem Sauerstoffgebläse im Kalkofen [Näheres über diesen mit Abbildung bei KERL (*Muspratt, a. a. O.*, 300)] indem man zu kleinen Anteilen einschüttet, sodaß der erste geschm. ist, wenn man den zweiten zugibt, fährt damit so lange fort, bis die Sohle des Ofens durch die Schlacke völlig zerstört ist, und granuliert das geschm. Metall durch Eingieße in eine 1 m hohe Wasserschicht oder gießt in schmale Formen von Gaskohle. Platinerz von Ural lieferte so ein Metall, das 91.5% Pt, 6.9 Ir, 0.4 Rh, 0.8 Cu, 0.5 Fe enthält. Gewöhnlich muß das erhaltene Metall noch ein- oder zweimal gefeint werden [s. besonders DEVILLE u. DEBRAY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 61, (1861) 64)], was durch Umschmelzen in einem zweiten Kalkofen geschieht. (Es soll kein Osmiumgeruch mehr wahrnehmbar sein und der Kalk nicht mehr angegriffen werden.) Der größere Teil des Cu, Pd und Os wird verflüchtigt, das Fe geht in die Schlacke, und man erhält eine technisch sehr wertvolle Legierung von Pt mit 3 bis 8% Ir und 0.5 bis 3% Rh, welche Verhältnisse durch Auswahl der Erze geregelt werden können. DEVILLE u. DEBRAY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 56, (1859) 489); KERL. Die Ausbeute betrug bei columbischem Erz 89.5 bzw. 88.9% Pt, bei einem russischen Platinklumpen 88%. KERL. — 5. Wird das nach (3) erhaltene, außer 22% Pb noch Ir und Rh enthaltende Platinblei bei sehr hoher Temp. cupelliert, so lassen sich  $RhO$  und  $PbO.IrO_2$  durch Abschlämmen entfernen. Dieses Verf., das DEVILLE u. DEBRAY jedoch nicht in größerem Maßstabe geprüft haben, soll chemisch reines Pt liefern. — Ueber die Gewinnung des Pt auf trockenem Wege s. a. die ältere Arbeit von DEVILLE u. DEBRAY (*Compt. rend.* 44, 1101; *Ann.* 104, 227; *J. prakt. Chem.* 71, 371; *Dingl.* 145, 44; *J. B.* 1857, 259; *C.-B.* 1857, 433).

b) Auf nassem Wege. b<sup>1</sup>) Durch Aufschließen mit Königswasser. a) Das Aufschließen. — Man wäscht die rohen Erze, erhitzt zum Glühen, zieht nach VAUQUELIN, WOLLASTON u. a. das meiste Eisenerz durch den Magnet aus und entfernt durch Behandeln mit k. verd. Königswasser Au, Hg und etwas Fe. Oder man digeriert das rohe Erz mehrere Tage bei 100° mit konz. HCl, die man erneuert, so lange sie sich braun färbt, wodurch man sehr viel Fe, viel Mn, wenig Pb, Cu, Hg und Pt auszieht, und entfernt aus dem so gereinigten Erze durch Schlämmen mit W. ein weißes Pulver, das chromhaltige Titansäure ist. GMELIN. Das gereinigte und getrocknete Erz wird (wegen der sich entwickelnden giftigen Dämpfe von  $OsO_4$ ) in einer Retorte mit 4 T. Königswasser (aus  $\frac{2}{3}$  T. HCl von 22° Bé. und  $\frac{1}{3}$  T.  $HNO_3$  von 44° Bé.) zuerst gelinde, dann stärker erwärmt. VAUQUELIN. Oder besser, man übergießt mit HCl und fügt in Anteilen  $HNO_3$  hinzu. BERZELIUS. Das Lösen von Pt in Glasretorten ist unzulässig. W. LASCH (*J. prakt. Chem.* 63, (1854) 344). In der russischen Münze benutzt man zum Lösen Porzellanschalen mit durchlöcherter Deckeln, in England und Frankreich Porzellanzyliner mit zwei Röhren im Deckel. Durch das eine Rohr wird die Säure eingegossen, durch das andere werden die Dämpfe abgeleitet. Das Platinerz wird auf durchlöcherter Teller verteilt, die durch eine Porzellanachse zusammen-

gehalten werden. DEVILLE u. DEBRAY empfehlen zum Lösen Zylinder von Platiniridium (mit 25 bis 30% Ir), die, wenn man sie nach dem ersten Angriff durch die Säure wiederholt hämmert, sich mit einer durch Königswasser völlig unangreifbaren Legierung von Pt und Ir [oder reinem Ir, QUENNESSEN] bekleiden. In diesen Gefäßen kann man auch das Lösen unter 1 bis 2 m Wasserdruck vornehmen, wodurch es, wie DULLO (*J. prakt. Chem.* 78, 398; *J. B.* 1859, 256) zeigte, sehr erleichtert wird. Zu letzterem Zweck trägt DESCOTILS (*Mém. d'Arcueil*; *Ann. Chim.* 64, (1807) 334, *Gilb.* 27, (1807) 231) allmählich 1 T. Erz in 4 T. (2 bis 3 T., HESS (*Bull. Acad. Petersb.* 6, 80; *Ann.* 64, (1847) 267; *J. prakt. Chem.* 40, (1847) 498; *J. B.* 1847/48, 453]) schm. Zn, gibt starkes Windofenfeuer, zerstört die grauweiße Legierung, zieht mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , zuletzt in der Hitze, das Zn [und den größten Teil des Fe, HESS] aus, behandelt dann mit  $\text{HNO}_3$  [die Fe, Cu, Zn und zuweilen Pd aufnimmt, HESS], erhitzt mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , wäscht mit W. und löst erst jetzt in Königswasser. Nach dem Eindampfen zur Sirupdicke (um  $\text{PdCl}_4$  zu reduzieren) und Verd. enthält der Königswasserauszug  $\text{PtCl}_4$  und  $\text{IrCl}_4$ ,  $\text{PdCl}_2$  und  $\text{RhCl}_3$ . Das Destillat weist etwas  $\text{OsO}_4$  auf. LAUGIER (*Ann. Chim.* 89, (1814) 191). Der unl. Rückstand enthält (außer Sand, Chromeisen, Titaneisen, Zirkon usw.) das sogenannte Osmiridium (mit hauptsächlich Ir und Os, aber auch Rh, Ru, Spuren von Pt, kleinen Mengen von Fe und Cu) und nach DEVILLE u. DEBRAY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 56, (1859) 467) noch eine andere, durch Königswasser kaum angreifbare, in schm. Pb aber l. Legierung von Ir, bis 7% Pt, Rh und vielleicht Pd. — In zweimaliger Operation, zuerst mit verd., dann mit konz. Königswasser [ausführliche Einzelheiten, auch über die Gesamt-Darst. der Platinmetalle s. im Original] wird das Aufschließen empfohlen von E. BARUEL (*Quart. J. Sci.* 12, (1822) 246; *Phil. Mag.* 59, (1822) 171; *Dingl.* 8, (1822) 231; *Berz. J. B.* 3, (1824) 105).

β) Weitere Behandlung. — 1. Durch Glühen und Behandlung mit Wasser: Man verdampft den Königswasserauszug bis zur anfangenden Zers. der M., erhitzt diese im verschlossenen Tiegel aus Thon oder Pt (mit einem Röhrenansatz zum Auffangen fortgerissener Teile) bis zur Rotglut, reinigt das reduzierte dichte glänzende Platinpulver von allen begleitenden Metallen, die bei dieser Temp. als Oxyde zurückbleiben, durch einfaches Schlämmen mit W. und schm. am besten. DEVILLE u. DEBRAY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 61, (1861) 74).

2. Durch Fällung des Pt mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ : 2<sup>a</sup>. Man verdampft den nach α) erhaltenen Auszug bei 100° zur Trockne, erhitzt längere Zeit auf 140° bis 150°, um  $\text{IrCl}_4$  in  $\text{IrCl}_3$  zu verwandeln, löst in W. mit etwas HCl, läßt die Lsg. einige Tage in direktem Sonnenlicht stehen, CLAUS (*Ann.* 107, (1858) 143), fällt mit konz.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg., glüht den Nd. und zieht den Schwamm durch überschüssige  $\text{HNO}_3$  enthaltendes Königswasser aus. Hierbei löst sich nur Pt; Ir bleibt zurück. (Die dieser Darst. entsprechende Angabe von SOBOLEVSKY, daß aus sauren Lsgg. des Erzes durch  $\text{NH}_4\text{Cl}$  reines  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  gefällt werde, ist nach F. DÖBEREINER (*Ann.* 28, (1838) 238) falsch). Die Mutterlauge vom  $(\text{NH}_4)_2(\text{Pt},\text{Ir})\text{Cl}_6$  samt dem Waschwasser wird in der Hitze mit Cl behandelt, bis sie durch  $\text{IrCl}_4$  braun gefärbt erscheint, bei 100° zur Trockne verdampft und mit A. von 80° behandelt, der  $\text{FeCl}_3$  und  $\text{CuCl}_2$  völlig auszieht. Hierauf digeriert man mit verd.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg., die Rh und Pd quantitativ auszieht, erhitzt den aus  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$  bestehenden Rückstand mit W. zum Sieden, versetzt mit so viel  $\text{H}_2\text{S}$  W., wie nötig ist, um  $\text{IrCl}_4$  zu  $\text{IrCl}_3$  zu reduzieren, und trennt in der stark eingedampften, jedoch nicht filtrierten Fl. durch konz.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. Pt vom Ir wie oben. CLAUS (*Beitr. z. Chem. d. Platinmetalle, Dorpat* 1854, 55; *J. B.* 1855, 814). — 2<sup>b</sup>. Man dampft die (unter Hilfe von Wasserdruck in Glasretorten erhaltene) Lsg. des Erzes in Königswasser ein, erhitzt die trockne M. auf 125°, bei welcher Temp. die Pd- und Ir-Salze zu  $\text{PdCl}_2$  und  $\text{IrCl}_3$  reduziert werden (aus der ursprünglichen Lsg. des Platinerzes in Königswasser erhält man durch  $\text{NH}_4\text{Cl}$  stets einen roten, Ir und Fe enthaltenden Nd.), gibt zu der mit HCl angesäuerten und filtrierten Lsg.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , filtriert die Mutterlauge von erhaltenem reinen  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  ab, glüht dieses, preßt den Schwamm, zerbricht in Stücke und schm. im Kalktiegel bei Ueberschuss an O zusammen. Aus der vom Pt abfiltrierten Fl. fällt beim Eindampfen  $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ . Die

übrigen Metalle werden aus der verbliebenen Fl. durch Eisendrehspäne abgeschieden, das überschüssige Fe durch HCl gelöst, dann mit Königswasser behandelt, und die Lsg. wieder mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  gefällt. Aus den Rückständen der Erze und den Mutterlaugen wird Pd, Rh, Ru, Os und Ir gewonnen. HERAEUS bei J. PHILIPP (*Amtl. Ber. Wien. Weltausstell. 1873*, III, 999; *Dingl.* 220, (1876) 95); auch bei CH. BULLMAN (*Min. Ind.* 1, (1893) 383). — 2°. Man dampft nach beendigter Einw. des Königswassers (in Porzellanschüsseln auf dem Sandbade) zur Trockne, behandelt den Rückstand mit HCl, wiederholt die beiden letzten Operationen, bis man eine von  $\text{HNO}_3$  völlig freie Lsg. erhält, filtriert vom Rückstand (Sand, Chromit, verschiedenen Platinmetallen usw.) ab, fällt das Pt aus der klaren Lsg. mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , dekantiert, wäscht an der Pumpe, trocknet den Kuchen (Durchmesser 381, Dicke 76 cm) langsam, erhitzt in einer Muffel auf Platinblech zur Rotglut, zerkleinert den Platinschwamm, preßt im Mörser mit Stahlstempel und schm. mit dem Knallgasgebläse im Deville'schen Ofen. [Näheres über diesen im Original.] Aus der abfiltrierten Lsg. wird das darin noch enthaltene Pt mit Fe ausgefällt und dann weiter wie Rohplatin behandelt. H. LOUIS (*Min. Ind.* 6, (1898) 551). — 2<sup>a</sup>. Aus dem möglichst säurefreien Auszug wird das Pd durch  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  als  $\text{Pd}(\text{CN})_2$  abgeschieden, aus dem eingeeengten Filtrat das Pt als  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ , während Rh und der größte Teil des Ir in der Mutterlauge bleiben.

WOLLASTON. BERZELIUS empfiehlt, zuvor etwas  $\text{HNO}_3$  zuzufügen, damit sich dem Nd. kein Ir beimische. Auch zieht er Fällung mit KCl vor und wäscht dann mit gesättigter Lsg. von KCl, bis das Filtrat durch  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lsg. nicht mehr gebläut wird. CLOUD (*Gilb.* 72, (1822) 253; *Schw.* 43, (1825) 316) fällt durch sd. gesättigte Lsg. von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und filtriert schnell, bevor sich andere Doppelsalze abscheiden. Der Nd. erscheint um so röthlicher, je mehr Ir er enthält. Beim Glühen liefert er einen etwas Ir enthaltenden Platinschwamm. Aus dem Filtrat von  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  schlägt Fe, VAUQUELIN, oder Zn, WOLLASTON (vor Wiederabscheidung der Platinmetalle warnt CLAUS), oder Cu, SCHNEIDER [s. unten] die edlen Metalle völlig als schwarzes Pulver nieder. — 2°. Man verdampft den nach  $\alpha$ ) erhaltenen Auszug zur Trockne, löst den Rückstand in W., wobei das Au fast quantitativ in metallischem Zustande zurückbleibt, versetzt, um Pd als  $\text{Pd}(\text{CN})_2$  abzuscheiden, mit  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ , und, um Fe zu fällen, mit nicht überschüssigem von K freiem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , dekantiert vom Fe-Nd., macht mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  schwach alkal. und setzt die Lsg. einige Zeit bei  $50^\circ$  bis  $60^\circ$  der Luft aus, wobei sich das Ir als grüner Nd. absetzt. Das Filtrat von diesem Nd. wird mit HCl schwach angesäuert und mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  gefällt. Der durch Glühen des  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  erhaltene Schwamm wird wieder mit Königswasser ausgezogen und die Lsg. mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  gefällt. Letzterer Nd. liefert völlig reines Platin. DESCOTILS (*Mém. d'Arcueil; Gilb.* 27, (1807) 231). — 2<sup>f</sup>. Man erhitzt den durch Erhitzen von  $\text{HNO}_3$  befreiten Königswasserauszug des Erzes mit sehr überschüssiger [nach SCHNEIDER bei TH. WILM (*Zur Chem. d. Platinmetalle, Magister-Abhandlung, Dorpat, St. Petersburg 1882*, 6) wenig überschüssiger] von K freiem wss. NaOH zum Sieden, wobei die Chloride der übrigen Platinmetalle weit schneller als  $\text{PtCl}_4$  zu niederen, durch  $\text{NH}_4\text{Cl}$  nicht fällbaren Chloriden reduziert werden, unter gleichzeitiger B. von NaClO. [Schon CLAUS (*Ann.* 107, (1858) 144) machte auf diese Wkg. des NaOH aufmerksam. Nach ihm reißt aber der Fe- und Cu-Nd. erhebliche Mengen  $\text{PtO}_2$  mit nieder.] Dann wird, zur Zerstörung des NaClO, A. zugefügt, der Nd. in HCl gelöst und aus der, wenn nötig filtrierten, Lsg. durch h. gesättigte Lsg. von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  reines  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  abgeschieden. Die gelöst bleibenden Metalle werden durch Kupferblech bei Siedhitze ausgefällt und durch h.  $\text{HNO}_3$  vom Pd befreit. Der noch platinhaltige Rückstand wird bei der nächsten Operation dem Platinerz hinzugefügt. W. VON SCHNEIDER (*Ann. Suppl.* 5, (1867) 261). [Nach diesem Verf. läßt sich Pt in hohem Grade reinigen. So benutzten es K. SEUBERT (*Ann.* 207, (1881) 1) [Einzelheiten seines Verfahrens bei  $\text{PtCl}_4$ ], W. HALBERSTADT (*Ber.* 17, (1884) 2962) und zum Teil auch ARCHIBALD für ihre At.-Gew.-Bestt.] Man fällt in sehr verd. Lsg. in Ggw. von A., um das etwa vorhandene Au recht wirksam zu entfernen, reduziert mit Ammoniumformiat und wiederholt Reduktion und Fällung,

fünfmal. E. H. ARCHIBALD (*Proc. Edinb. Soc.* 29, (1908/09) VIII; *Z. anorg. Chem.* 66, (1910) 177). Vgl. a. F. SCHULZ (*Ueber das At.-Gew. des Pt, Dissert., Erlangen* 1912, 36).

3. *Durch Fällung des Pt mit KCl*: [S. oben bei (2<sup>a</sup>) die Angabe von BERZELIUS.] — Diese Methode wird wohl von keiner größeren Platinfirma angewandt. BULLMAN. Man versetzt die sd. Königswasser-Lsg. mit NaOH, fügt k. A. hinzu, neutralisiert den NaOH-Ueberschuß, säuert mit HCl an, fällt mit KCl, reduziert und schmilzt. PIRNGRUBER (*Eng. Min. J.*, 8. Oktober 1887).

4. *Durch Fällung mit NH<sub>4</sub>Cl und KCl*: Man fällt die Lsg. des Platinerzes mit 25 T. KCl und 36 T. NH<sub>4</sub>Cl, glüht den Nd. und wäscht mit W. und HCl aus. JACQUELAIN (*Ann. Chim. Phys.* 74, (1841) 213).

5. *Durch Fällung mit Kalkmilch*: 5<sup>a</sup>. Man versetzt den Königswasser-auszug im Dunkeln oder bei Kerzenlicht mit Kalkmilch, bis die Fl. fast neutral geworden ist, setzt dann viel überschüssiges Kalkwasser hinzu, filtriert schnell und wäscht mit k. Kalkwasser. Hierbei werden nach HERSHEY die übrigen Metalloxyde gefällt, das PtO<sub>2</sub> bei Lichtabschluß nicht. Die alkal. Lsg. wird mit HCl angesäuert, und an einem w. Orte daraus das Pt als Platinmohr durch Zn abgeschieden. DÖBEREINER u. FR. WEISS (*Ann.* 14, (1835) 17, 251). Aber mit den übrigen Metallen wird auch ein Anteil Pt gefällt, selbst wenn die Lsg. noch sauer ist und in völlig finsternem Raum gearbeitet wird. Diese Platinmenge steigt mit der gefällten Fe(OH)<sub>3</sub>-Menge. Auch werden die übrigen Platinmetalle von CaO keineswegs vollständig gefällt. Jedoch erhält man reines (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, weil IrCl<sub>4</sub>, das zuvor mit Alkali bis zur basischen Rk. behandelt worden ist, nicht mehr durch NH<sub>4</sub>Cl gefällt wird. CLAUS (*J. prakt. Chem.* 32, (1844) 479). Auch nach W. von SCHNEIDER werden durch CaO nur das Pd und teilweise auch das Pt als Oxyde gefällt, die anderen Platinmetallchloride werden dagegen, und zwar sehr unvollständig, zu niederen, durch NH<sub>4</sub>Cl nicht mehr fällbaren Chloriden reduziert, weshalb auch das in der Petersburger Münze teilweise nach diesem Verf. [aber wie es scheint, ohne Fällung im Dunkeln. S. M. JÖRGENSEN (*ds. Handb.*, 6. Aufl., III, 1056); (vgl. unter 5<sup>b</sup>)] dargestellte Pt zwar palladiumfrei ist, aber 17.8% fremde Platinmetalle enthält. — 5<sup>b</sup>. In der russischen Münze verd. man die gemischten, gewöhnlich 50° bis 55° Bé. zeigenden Königswasser-auszüge mit CaPtCl<sub>6</sub> enthaltendem W. der früheren Operationen bis auf 35° Bé. und neutralisiert nicht ganz vollständig mit Kalkmilch. Der Nd. enthält das Ir, Rh, Fe, Cu, einen Teil des Pd und etwas Pt als Hydroxyde, das Filtrat einen Teil des Pd nebst Spuren von anderen Platinmetallen, hauptsächlich aber CaPtCl<sub>6</sub>. Man dampft die Fl. bis zum halben Vol. in Porzellengefäßen, dann in Pt-Gefäßen zur Trockne, zerschlägt die zurückbleibende M., glüht in Muffeln bis zur Zers. des CaPtCl<sub>6</sub>, pulvert, wäscht mit k. W. und mit wenig HCl, preßt in hydraulischen Pressen, glüht und hämmert. Der so dargestellte Schwamm enthält nach SCHNEIDER: 81.0% Pt, 17.9 rhodiumhaltiges Ir, 0.44 Fe, 0.47 Sand und Tiegelmasse. Man behandelt den Kalk-Nd. mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und fällt aus dem Filtrat das Pt durch NH<sub>4</sub>Cl. Aus dem Filtrat des (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> wird durch Fe ein Nd. von Cu, Pd, Rh, Ir und wenig Pt abgeschieden. Diesem entzieht man durch verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei Luftzutritt etwas Cu und Fe, dann durch Königswasser etwas Ir und Platin. CLAUS (*J. prakt. Chem.* 32, (1844) 479); LISSENKO bei DEVILLE u. DEBRAY. Das Pt wird so vollständiger als nach (2<sup>a</sup>), aber weniger rein erhalten, Russische Platinrubel enthielten: 97% Pt, 1.2 Ir, 0.25 Pd, 0.5 Rh, 0.4 Cu, 1.55 Fe. DEVILLE u. DEBRAY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 61, 5; *J. B.* 1861, 887). SCHNEIDER fand in einer russischen Platinmünze: 93.84% Pt, 0.42 Pd, 4.21 Ir mit Rh, 1.26 Fe, 0.45 Cu. In einem [wohl mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> behandelten] CaO-Nd. fand SCHEITZ (bei SCHNEIDER): 43.09% CaSO<sub>4</sub>, 3.24 CaO, 0.89 MgO, 21.42 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 7.14 FeCl<sub>3</sub>, 1.41 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.79 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.59 SiO<sub>2</sub>, 9.58 CuO, 3.86 PtO<sub>2</sub>, 1.95 PdO<sub>2</sub>, 6.04 H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> (Verlust).

b<sup>2</sup>) *Sonstige Aufschließmethoden*. — 1. Die Behandlung des Rohplatin wird, statt mit Königswasser, in bedeutend kürzerer Zeit mit einem Gemisch von Br oder HBr und HNO<sub>3</sub> ausgeführt. R. WAGNER (*C.-B.* 1875, 713 [Originalbericht]). — 2. Man laugt die Erze unter Mithilfe von Dampf

und Druck mit Chloriden oder Cyaniden der Alkalien oder Erdalkalien aus, nachdem man sie, wenn sie nicht schon selbst genügende Mengen  $\text{SiO}_2$  oder  $\text{B}_2\text{O}_3$  enthalten, mit Quarzsand versetzt hat. Dabei wird durch  $\text{SiO}_2$  oder  $\text{B}_2\text{O}_3$  aus der Auslauge-Fl. Cl oder CN frei gemacht, das dann auf das Pt wirkt. Nach Auslaugung von Cu und Ni mit Chloriden [vgl. das Original] wäscht man die Rk.-M. mit NaCl-Lsg. zwecks Gewinnung des gebildeten AgCl, fügt geeignete Nitrats, z. B.  $\text{NaNO}_3$ , hinzu und setzt im Autoklaven unter Dampfdruck. Dadurch werden die in der Lsg. noch vorhandenen Chloride zers. und ebenso das Nitrat, sodaß schließlich ein Gemisch von HCl und  $\text{HNO}_3$  bleibt, das das Pt in Lsg. bringt. Ist der Pt-Gehalt sehr gering, so arbeitet man besser mit Cyaniden als Zusatzlauge. A. SEIGLE (*D. R.-P.* 196 215 (1906)). — 3. Man konz. Platinamalgam und erhitzt mit  $\text{HNO}_3$ , wodurch Ag, Hg und die unedlen Metalle aufgelöst werden, während Pt (und Au) in reinem Zustande sich auf dem Boden des Lösungsgefäßes absetzen. E. BOHON (*D. R.-P.* 100 478 (1898)).

c) *Auf elektrolytischem Wege.* — Die elektrometallurgische Gewinnung des Pt aus Erzen ist vorgeschlagen, aber nicht zur Anwendung gebracht worden. Doch scheidet man elektrometallurgisch Pt und Platinmetalle aus den Legierungen mit Au ab. Auch ist Trennung des Pt von Ir und Rh bei geringer Stromdichte aus saurer  $\text{PtCl}_4$ -Lsg. möglich. C. SCHNABEL (*Handb. Metallhüttenk., 2. Aufl., Berlin 1904*, II, 819). — 1. Man [NORD-DEUTSCHE ÄFFINERIE (*D. R.-P.* 90276 (1896); 90511 (1896)) und DEUTSCHE GOLD- UND SILBERSCHNEIDANSTALT] verwendet Pt, Platinmetalle usw. enthaltendes Au-Blech als Anode, Au als Kathode und eine mit überschüssiger HCl (oder NaCl oder anderen mit Au Doppelsalze bildenden Chloriden) versetzte  $\text{AuCl}_3$ - (durch zeitweiligen Zusatz auf gleichem Goldgehalt gehaltene) Lsg. als Elektrolyt. Während mit dem Au die meisten Metalle in Lsg. gehen, wird bei der niedrigen Stromdichte nur das Au an der Kathode ausgeschieden. So wird Pt und Pd in der Lsg. angereichert, während die übrigen Platinmetalle ungelöst bleiben und mit einem Teil des Anoden-Au zu Boden fallen. Auch Ag fällt als AgCl aus. Aus dem Elektrolyten wird das Pt nach den gewöhnlichen Methoden gewonnen. SCHNABEL. — 2. Man behandelt die Erze als Elektroden in einem Bade aus Ammoniumkarbonat oder -karbamat mit Wechselstrom. Dadurch wird Pt in verschiedene l. und unl. Karbonate übergeführt, die dann in Pt-Schwamm verwandelt oder sonst in beliebiger Weise weiter verarbeitet werden können. F. ZÜRN (*D. R.-P.* 107 525 (1898); *C.-B.* 1900 I, 932).

C. *Reinigung.* — Einige der obigen Darstellungsweisen liefern reines Pt, so besonders (5) unter B, a) und (2\*) (2<sup>a</sup>) und (2<sup>f</sup>) unter B, b<sup>1</sup>, β). Zur Reinigung von fremde Beimengungen enthaltendem Pt sind die folgenden Methoden vorgeschlagen worden. — 1. [Reindarstellung für die Maß-Prototype. Die folgende Darst. von reinem Pt ist auch kurz beschrieben bei SAINTE-CLAIRE DEVILLE u. H. DEBRAY (*Compt. rend.* 81, (1875) 839).] Man schm. das Ir, Pd, Rh, Spure Ru, Fe, Cu und Au enthaltende Metall mit Pb [Näheres bei H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE u. J. S. STAS (*Procès verbaux des séances de 1877 du comité international des poids et mesures, Paris 1878*, 162)], BROCH, DEVILLE u. STAS (*Procès verbaux 1879*, 131), dem sechsfachen Gewicht an reinem Pb, G. MATTHEY (*Proc. Roy. Soc.* 28, (1879) 463; *Chem. N.* 39, (1879) 175; *Berg-u. hüttenm. Zig.* 39, (1880) 28; *Dingl.* 240, (1881) 213; *Techn. J.B.* 1879, 262; 1892, 257), behandelt mit verd. h.  $\text{HNO}_3$ , BROCH, DEVILLE u. STAS; löst damit (1:8 verd.) langsam nach Granulation, indem man nach genügender Sättigung der zugefügten Säuremengen neue Anteile zugibt, bis keine Einw. mehr zu bemerken ist, MATTHEY, wodurch man der erhaltenen Legierung  $\frac{2}{3}$  des verwandten Pb, etwas Pt, Rh und quantitativ Pd und Cu entzieht. BROCH, DEVILLE u. STAS. Aus den Mutterlaugen erhält man das gel.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  durch Kristallisation, die übrigen Metalle (Cu, Fe, Pd, Rh) durch bekannte Methoden. MATTHEY. Aus dem Rückstand löst man durch mit dem neunfachen Vol.

W. verd. Königswasser bei 70° bis 80° das Pt, Rh, Au und Pb, während Ir, Ru und Fe ungel. bleiben, verdampft die Lsg. zur Trockne, nimmt den Rückstand der Chloride des Pt, Rh, Au und Pb mit W. auf und fällt aus der Lsg. das Pb mit titrierter  $H_2SO_4$ , wonach in der Fl. nur zurückbleiben: Pt, Rh, einige Tausendstel Pb und Spuren von Fe und Au. BROCH, DEVILLE u. STAS; MATTHEY. Zur Trennung des Pt vom Rh (schwierigster Teil der Darst. des reinen Pt) führt man die Rh enthaltende Platinlösung in die Chloroplatinate und Chlororhodate des Na über, sättigt die Lsg. mit NaCl (frei von Fe und Ca), gießt die Fl. k. in das doppelte Vol. einer NaCl-Lsg., die mit  $NH_4Cl$  gesättigt ist und so viel genügend festes suspendiert enthält, um die Mischung gesättigt zu erhalten, wäscht das flockige  $(NH_4)_2PtCl_6$  durch Dekantieren mit gesättigter  $NH_4Cl$ -Lsg., bis man in der abdekantierten Fl. kein Rh mehr nachweisen kann, gießt, da noch außerordentlich kleine Mengen von Rh vorhanden sind, die sd. mit Platingelb gesättigte Lsg. in eine 70° bis 80° w. saures Ammoniumformiat und -acetat enthaltende Fl., wobei sich das Rh zuerst, indem es die Fl. blauviolett färbt, und dann das Pt als Platinschwarz ausscheidet, wäscht das Gemenge durch Dekantieren mit salzsaurem W. und trocknet. BROCH, DEVILLE u. STAS. Aehnlich trennt MATTHEY von der Hauptmenge des Rh, indem er das  $PtCl_4$  nach Lösen in W. mit überschüssigem  $NH_4Cl$  und NaCl behandelt, auf 80° erhitzt, einige Tage stehen läßt (wobei sich  $(NH_4)_2PtCl_6$  auf dem Boden des Gefäßes absetzt, während die Oberfläche der Fl. durch Verb. des Rh und Pt rosa gefärbt ist) und den Nd. wiederholt mit gesättigter  $NH_4Cl$ -Lsg. und mit HCl enthaltendem W. auswäscht. Das erhaltene Pulver gibt an geschm.  $KHSO_4$  das letzte noch vorhandene Rh völlig ab, wenn man während der Einw. die Wärme passend regelt und die Behandlung mindestens zweimal wiederholt. So dargestelltes Pt enthält nicht mehr die geringsten Spuren von fremden Metallen. BROCH, DEVILLE u. STAS. Zur Entfernung der letzten Spuren Rh wird der Nd. getrocknet, mit  $KHSO_4$  und wenig  $(NH_4)HSO_4$  gemischt und in einer mit einem umgekehrten Glastrichter bedeckten Platinschale allmählich zu schwacher Rotglut erhitzt, wodurch Pt als schwarzer poröser, von  $H_2O$ , N,  $(NH_4)_2SO_4$  und HCl freier Schwamm reduziert wird, während Rh als lösliches K-Doppelsulfat zurückbleibt und durch Digerieren mit sd. W. völlig entfernt werden kann. Etwas Pt wird dabei als Sulfat mit aufgenommen, aber durch Erhitzen des beim Verdampfen gebliebenen Rückstands auf Rotglut zu Metall reduziert, während das Rh-Salz unverändert bleibt. Das erhaltene Pt ist völlig rein. D. 2146. MATTHEY. Statt wie oben angegeben, kann man zur Entfernung der letzten Mengen Rh (mehr ökonomisch) auch mit geschm.  $(NH_4)HSO_4$  und  $KHSO_4$  reduzieren, bei einer Temp., die unterhalb der Zers.-Temp. des  $(NH_4)_2SO_4$  liegt. [Ueber das Verhalten des Pt und des Rh s. das Original.] Dabei wird Rh zuerst reduziert und löst sich im  $KHSO_4$  erst wieder, wenn das Pt völlig reduziert und alles überschüssige  $(NH_4)_2SO_4$  durch die Wärme zers. ist. Bei passender Regelung der Temp. und zwei- bis dreimaliger Wiederholung der Einw. des Bisulfats auf das Metall erhält man ein Pt, das nur unmerkliche Spuren von Rh enthält. [Genauere Angaben werden mit Rücksicht auf das Fabrikationsgeheimnis von MATTHEY nicht gegeben.] Das Fe, das im Platingelb vorhanden war, bleibt bei der Reduktion mit  $(NH_4)HSO_4$  im  $KHSO_4$  in Lsg. Man wäscht das reduzierte Metall zuerst mit k., dann mit sd. mit HCl angesäuertem W. und entfernt so die letzten Spuren von K-Salz und Fe. Reduktion bei niedriger Temp. liefert ein Metall, das frei ist von Rh, Pd und Fe; solche bei höheren Temp. eines mit Spuren von Rh, die sich selbst durch 17malige Behandlung mit  $KHSO_4$  nicht entfernen lassen. Im großen nach dieser Methode von MATTHEY dargestelltes Pt enthielt nur 0.0004 bis 0.0020 T. Rhodium. BROCH, SAINTE-CLAIRE DEVILLE u. STAS (a. a. O., 131).

2. Man löst technisch gereinigtes Pt in Königswasser, befreit die Lsg. von Stickstoffoxyden, dampft mit der ber. Menge von eisenfreiem NaCl stark ein, rührt während des Erkaltes gut um, saugt die Mutterlauge ab, löst die



orangeroten Kristalle nach dem Waschen mit konz. NaCl-Lsg. in w. 1%, ig. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg., filtriert, läßt erkalten und krist. in derselben Weise wiederholt aus verd. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. um. FINKENER bei F. MYLIUS u. F. FOERSTER (*Ber.* 25, (1892) 684; *Z. Instrum.* 12, (1892) 93). Man entwässert bei 120°, reduziert in H bei niedriger Temp., wäscht das Platinschwarz lange mit W., glüht und wäscht wieder mit viel W., verd. HCl, verd. HF1 und zuletzt wieder andauernd mit W. Nach zweimaligem Umkristallisieren des Doppelsalzes sind metallische Verunreinigungen nicht mehr nachzuweisen. Die noch etwa vorhandenen Spuren von Nichtmetallen oder leicht oxydierbaren Metallen sind wohl durch Schmelzen entfernbar. Gehalt des gewonnenen Pt mindestens 99.99%. MYLIUS u. FOERSTER. — 3. Hauptsächlich von Ir (damit wohl aber auch von Spuren von Os, Ru, Rh; Pd muß vorher entfernt werden) reinigt man Pt mit wesentlich günstigerer Ausbeute als durch Na<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> auf folgende Weise: Man löst 40 g (Spuren von Ir enthaltendes und dann noch mit 0.25 g Ir verunreinigtes) Pt in Königswasser, dampft ab, löst in 1 l W., gibt 20 g HCN hinzu, leitet auf dem Wasserbad SO<sub>2</sub> ein, vertreibt den Ueberschuß von SO<sub>2</sub> durch einen Luftstrom, setzt Ba(OH)<sub>2</sub> bis zur alkal. Rk. hinzu, dampft etwas ein, versetzt mit HCN, bis die Fl. deutlich danach riecht, filtriert von BaSO<sub>4</sub> ab, läßt durch Abkühlung BaPt(CN)<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O sich abscheiden, entfernt die Mutterlauge auf einem Tuchfilter, wäscht mit wenig W. und A. und krist. dreimal um, indem man jedesmal die Mutterlauge auf  $\frac{1}{3}$  bis  $\frac{1}{4}$  ihres Vol. eindampft und die durch Abkühlung ausgeschiedenen Kristalle nach sorgfältigem Waschen dem Hauptprod. zusetzt. Man gewinnt 78 g BaPt(CN)<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O, die bei der Reduktion 30 g Pt, in dem Ir sich nicht nachweisen läßt, ergeben; Ausbeute also 75%. Die Mutterlaugen dampft man (die erste nach Zugabe ihres doppelten Vol. A.) zur Trockne (nach Entfernung des ausgeschiedenen BaCl<sub>2</sub> auf einen Tuchfilter), mischt die Eindampfungsreste mit dem „dreidoppelten“ Gew. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, schm. im Porzellantiegel, gießt den geschm. Teil vom reduzierten sich auf dem Boden sammelnden Metall ab, behandelt ihn mit HCl, wäscht auf dem Filter mit W. und trocknet. [Zahlenangaben über den Pt- und Ir-Gehalt der einzelnen Fraktionen im Original.] P. BERGSÖE (*Z. anorg. Chem.* 19, (1899) 324).

4. Man erhitzt das nach (2<sup>a</sup>) unter B, b', β) erhaltene iridiumhaltige K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, nachdem es mit 2 T. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> innig gemengt ist, allmählich bis zu anfangendem Schmelzen, zieht mit W., dann mit schwacher HCl aus, wäscht den Rückstand von Pt und Ir<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit W., trocknet und zieht das meiste Pt durch schwach erwärmtes Königswasser aus. Der Rückstand wird mit konz. Königswasser, das etwas NaCl enthält, um Reduktion des PtCl<sub>4</sub> in PtCl<sub>2</sub> zu verhindern, zur Trockne verdampft, die M. nacheinander mit W., schwacher NaCl- und schwacher NH<sub>4</sub>Cl-Lsg. ausgezogen, der auch Ir enthaltende Auszug mit KCl gefällt und wie vorher behandelt. Die reinen Pt-Lsgg. werden mit NH<sub>4</sub>Cl gefällt. Das (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> liefert bei allmählichem Erhitzen bis zum gelinden Glühen reines Pt. Bei zu schnellem Erhitzen verflüchtigt sich etwas PtCl<sub>4</sub>. BERZELIUS (*Lehrb.*). — 5. Man vermischt die iridiumhaltige Pt-Lsg. mit 1 T. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf 3 T. Pt, raucht bis zur Trockne ab, löst die gelbbraune M. in W., filtriert und fällt mit NH<sub>4</sub>Cl. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verwandelt das IrCl<sub>4</sub>, aber nur einen kleinen Teil des PtCl<sub>4</sub>, in Sulfat, das nicht durch NH<sub>4</sub>Cl gefällt wird. CLAUS (*J. prakt. Chem.* 32, (1844) 479). — 6. Der iridiumhaltige Platinschwamm gibt an Königswasser, das mit 4 bis 5 T. W. verd. ist, bei 40° bis 50° nur Pt ab. [Aeltere Angabe.] Nach fast dreistündigem Erhitzen auf 45° konnte keine Spur von Lsg. bemerkt werden. F. SCHULZ (*Ueb. das At.-Gew. des Pt, Dissert., Erlangen 1912, 37*). — 7. Verteilt man ein Gemisch der Hydroxyde von Pt und Ir in einer Lsg. von K<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> oder K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, sättigt mit SO<sub>2</sub> und kocht unter Ersatz des W., bis SO<sub>2</sub> ausgetrieben ist, so enthält der Nd. sämtliches Ir als Ir(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, das nach dem Waschen und Trocknen beim Glühen Ir mit etwas IrO<sub>2</sub> liefert. Das Filtrat enthält sämtliches Pt, das durch Abdampfen und Glühen zu gewinnen ist. BIRNBAUM (*Ann.* 139, 164; *J. B.* 1866, 271). —

8. Man übergießt das fein gepulverte Gemisch von  $K_2PtCl_6$  und  $K_2IrCl_6$  mit 3 Vol. sd. W., dann mit verd.  $KNO_3$  bis zur grünen Färbung, indem man von Zeit zu Zeit mit  $K_2CO_3$  neutralisiert. Hierbei geht das Ir als  $3KCl, IrCl_3$  in Lsg., während das  $K_2PtCl_6$  unverändert, jedoch nicht ganz iridiumfrei, zurückbleibt, weshalb die Behandlung mit  $KNO_3$  wiederholt wird, bis das W. sich nicht mehr grün färbt. [S. weitere Angaben bei Ir.] GIBBS (*Am. J. sci. (Sill.)* [2] **31**, (1861) 63; **34**, (1862) 341; **37**, (1864) 57; *J. prakt. Chem.* **84**, (1861) 65; **91**, (1864) 171; **94**, (1865) 10; *Ann.* **120**, (1861) 99; *C.-B.* **1864**, 355; *J. B.* **1863**, 290). — 9. Man versetzt iridiumhaltiges  $(NH_4)_2PtCl_6$  mit so viel W., daß sämtliches Iridiumsalz gelöst werden kann, dann mit krist. Oxalsäure, bis kein Aufbrausen mehr stattfindet, kocht 2 bis 3 Minuten lang, sättigt halb mit  $NH_4Cl$  und läßt erkalten, wobei  $(NH_4)_2PtCl_6$  ungel. bleibt. Auch hierbei bleibt Ir als  $IrCl_3$  in der Lsg. [S. weiteres bei Ir.] M. CAREY LEA (*Am. J. sci. (Sill.)* [2] **38**, (1864) 81; *Chem. N.* **10**, (1864) 279, 301; **11**, (1865) 3, 13; *J. prakt. Chem.* **95**, (1865) 351; *J. B.* **1864**, 290; *C.-B.* **1865**, 393). — 10. Man erhitzt  $(NH_4)_2(Pt, Ir)Cl_6$  mit wenig W. und fügt  $H_2S$ -W. hinzu. Mit dem abgeschiedenen S fällt Platinsulfid nieder; Iridiumsulfid wird nur bei sehr überschüssigem  $H_2S$  gefällt. Der Nd., der auch iridiumfreies  $(NH_4)_2PtCl_6$  enthält, liefert beim Glühen Pt. Doch bleibt noch viel Pt in Lsg., das man durch starkes Einengen und Auflösen von  $NH_4Cl$  in der erkalteten Lösung gewinnt. CLAUS (*Ann.* **107**, (1858) 141). Man trennt Ir von den Platinmetallen durch  $H_2S$ . BETTENDORF (*Sitzungsber. Niederrhein. Ver. Naturwiss.* **1872**, 9). — 11. Man übergießt  $(NH_4)_2(Pt, Ir)Cl_6$  mit W. und leitet  $SO_2$  ein, wobei sich das Iridiumsalz mit olivengrüner Farbe als Iridoiridialz auflöst, während reines, in  $H_2SO_3$  swl.  $(NH_4)_2PtCl_6$  zurückbleibt. CLAUS (*J. prakt. Chem.* **42**, (1847) 351, 363; *Ann.* **107**, (1858) 134). — 12. Wird fein zerriebenes  $(NH_4)_2(Pt, Ir)Cl_6$  mit allmählich zugesetzter nicht überschüssiger KCN-Lsg. gelinde digeriert, bis der Rückstand gleichmäßig hell gelbbraun geworden ist, so erhält man durch Umkristallisieren des ungelösten Anteils aus h. W. reines  $(NH_4)KPtCl_6$ . WÖHLER u. MUCKLÉ (*Ann.* **104**, 368; *J. B.* **1857**, 262). Auch hier reduziert das KCN vorzugsweise  $IrCl_3$ , weit langsamer  $PtCl_4$ . CLAUS. — Die letzteren 3 Weisen eignen sich besonders zur Trennung von wenig Pt von viel Iridium. CLAUS.

13. Man kocht Platinschnitzel, um zunächst oberflächliche Verunreinigungen zu entfernen, nacheinander mit  $HCl$  und  $HNO_3$ , löst in Königswasser, entfernt den größten Teil der  $HNO_3$  durch wiederholtes Eindampfen mit  $HCl$ , verd. die Lsg. bis auf 5% Pt, behandelt zur Entfernung von Ir und Fe mit so viel einer verd. Lsg. von reinem  $NH_4Cl$ , daß ungefähr 98% des Pt ausgefällt werden, wäscht den Nd. sorgfältig, trocknet, reduziert in reinem H, wäscht das  $NH_4Cl$  aus dem Platinschwarz heraus und kocht das letztere zur Lsg. von etwa vorhandenen Spuren von Fe mit mehreren Anteilen konz.  $HCl$ . E. H. ARCHIBALD (*Proc. Edinb. Soc.* **29**, (1908/9) VIII; *Z. anorg. Chem.* **66**, (1910) 176). Fe läßt sich aus Pt durch wochenlange Extraktion mit immer erneuter  $HCl$  entfernen. A. CLASSEN (*Ber.* **23**, 938; *C.-B.* **1890** I, 854). Die Entfernung der letzten Spuren von Fe gelingt so nicht. Es ist notwendig, die Fällung als  $(NH_4)_2PtCl_6$ , die Reduktion mit H und das Kochen mit  $HCl$  mehrere Male zu wiederholen. Die Entfernung des Ir läßt sich an der Färbung des Rückstands, den die Mutterlauge einer Fällung beim Eindampfen hinterläßt, verfolgen, da die dunkelrote charakteristische Färbung der Ir-Verbb. auch bei Ggw. von nur Spuren sofort auftritt. Nach dreimaliger Wiederholung der obigen Operation ist kein Ir mehr vorhanden. ARCHIBALD. Das Spektrum des erhaltenen Pt zeigt keine Anzeichen mehr für die Ggw. von irgend welchen andern Platinmetallen oder Eisen; selbst die stärksten Ir-Linien fehlen völlig. SAUNDERS bei ARCHIBALD. — 14. Osmiridiumerz mit 35% Pt kocht man zur Entfernung der geringen vorhandenen Mengen Fe mehrere Male mit

konz. HCl, wäscht gut aus, kocht mehrmals mit  $\text{HNO}_3$ , dann mit Königswasser, bis nichts mehr in Lsg. zu gehen scheint, dampft die Lsgg. zur Vertreibung der  $\text{HNO}_3$  mit viel überschüssiger HCl ein, verd. die Lsg. bis auf 5% Pt, gibt ziemlich viel A. hinzu, fällt mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , und dampft ein. Die Mutterlauge der Fällung zeigt an, daß ziemlich viel Ir mit dem Pt in Lsg. gegangen ist. Das  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  wird sorgfältig ausgewaschen, mit Ammoniumformiat reduziert, und das fein verteilte Pt mit HCl und  $\text{HNO}_3$  getrennt zur Entfernung der in diesen Säuren l. Metalle gekocht. Dann löst man, da selbst nach achtmaliger Behandlung mit je 50 ccm HCl bei jedesmaligem 2 Stunden langem Kochen noch Fe in der Lsg. gef. wurde, das Pt in Königswasser und behandelt nach VON SCHNEIDER [s. oben S. 27] und K. SEUBERT (*Ann.* 207, (1881) 8) [s. bei  $\text{PtCl}_4$ ], worauf man das reduzierte Pt wiederum mit  $\text{HNO}_3$  und HCl behandelt. Nun ist nur noch eine Spur Fe zugegen. Man wiederholt Fällung und Reduktion viermal, löst in Königswasser und elektrolysiert bei möglichst geringer Spannung, bis 90% des Pt abgeschieden sind, mit einer vorher dick mit elektrolytischem Pt überzogenen Platinanode. Um neue Verunreinigungen an Ir oder Fe aus der Anode zu vermeiden, löst man nur 75% des Ueberzugs auf. ARCHIBALD. — 15. Man gibt zu einer Pt, Pd und Rh (nicht mehr Os, Ir [Trennung von Ir vermittels des im Folgenden angewandten  $\text{KNO}_2$  s. oben unter (8)] und Ru) enthaltenden Lsg., also etwa einer salzsauren Lsg., wie man sie nach Behandlung des Platinerzes nach DEVILLE u. DEBRAY (Verflüchtigung von Os und Ru, Abscheidung von Ir mittels Pb) erhält, nach passender Verd. bei 60° allmählich  $\text{KNO}_2$ , läßt erkalten und filtriert vom kristallinischen Nd. des völlig reinen  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  ab. Aus dem Filtrat fällt bei erneutem Erhitzen und neuer Zugabe von  $\text{KNO}_2$ , besonders beim Reiben mit einem Glasstab, ein kristallinischer Nd. des K-Rh-Doppelnitrits aus (quantitativ, falls die Fl. genug KCl enthält), der Pb, Bi und Sn mitreißt. Man filtriert nach dem Erkalten, gibt eine neue Menge  $\text{KNO}_2$  hinzu, wodurch Fe und Cu abgeschieden werden, von denen man abfiltriert, und läßt Pt und Pd aus der goldgelben Lsg. als Doppelnitrite auskristallisieren (wenn beträchtliche Mengen zugegen sind) oder führt sie durch verd. HCl in Chloride über und scheidet sie nach bekannten Methoden ab. A. JOLY u. E. LEIDTÉ (*Compt. rend.* 112, (1891) 1260). Es würde sich empfehlen, das Kaliumplatonitrit in  $\text{K}_2\text{Pt}[\text{CO}_2.\text{CO}_2](\text{NO}_2)_2.\text{H}_2\text{O}$  [siehe dieses] überzuführen, um das gereinigte Metall so vollständiger (wegen der geringen Löslichkeit der Verb.) zu erhalten. Ferner würde die Zers. der Verb. durch die Wärme mit einigen nachfolgenden Waschungen die sofortige Regeneration des Metalls, das man bei Anwendung der Verb. in fein pulverisiertem Zustande sehr fein verteilt erhält, möglich machen. M. VÈZES (*Bull. soc. chim.* [3] 21, (1899) 484). — 16. Reines Pt (für At.-Gew.-Best.) erhält man nach FINKENER auf folgende Weise: Man übergießt technisch reines Pt mit starker HCl, erwärmt, fügt in Anteilen von je 1 ccm  $\text{HNO}_3$  hinzu, indem man mit dem erneuten Zusatz stets wartet, bis der weitere Lösungsvorgang aufgehört hat (die Lsg. erfolgt so viel schneller, als wenn man sofort Königswasser einwirken läßt), dampft nach völligem Lösen ein, nimmt den Rückstand mit HCl auf, dampft wieder ein, wiederholt dies, bis die  $\text{HNO}_3$  völlig entfernt ist, löst in HCl, fällt mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , filtriert, löst das unreine  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  in h. W., tropft zur sd. h. Lsg. so lange eine verd. Lsg. von  $\text{FeCl}_2$ , bis die Fl. nicht mehr heller wird, läßt erkalten, filtriert von nunmehr iridiumfreien  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  ab (das Ir ist in Ammoniumiridiumsesquichlorid übergeführt und bleibt in Lsg.) und glüht. Das erhaltene schwammförmige Pt wird wie oben in HCl und  $\text{HNO}_3$  gelöst, die  $\text{HNO}_3$  entfernt und das  $\text{PtCl}_4$  mit NaCl als  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6$  gefällt, eingedampft und in A. gelöst. Man filtriert von den ungelöst gebliebenen übrigen Platinmetallen (besonders Rh, Pd und Ru) ab, dampft ein, glüht in einer Atm. von Leuchtgas, nimmt den Rückstand mit W. auf, filtriert, wäscht, trocknet und schmilzt das nunmehr völlig reine Pt in der Knallgasflamme auf Holzkohle. C. KRUG

(Die Platinkupferlegierungen, ihre Herst. und ihr chem. Verhalten, Dissert., Leipzig (Berlin) 1903, 15). — 17. Man fällt ein Platinsalz mit Alkaliformiat, wäscht den Nd., trocknet, kocht mit konz.  $\text{HNO}_3$  aus, wäscht und trocknet. J. H. GLADSTONE u. A. TRIBE (*J. Chem. Soc.* **35**, (1879) 175; *Ber.* **12**, (1879) 390). — 18. Vorschlag, das Feinen des Pt mit Br zu versuchen. R. WAGNER (*C.-B.* 1875, 713 [Original]; *Dingl.* **218**, (1875) 254). — 19. Verunreinigungen mit unedlen Metallen (Cu, Pb) lassen sich von den Metallen der Platingruppe durch Reduktionsmittel nicht entfernen. Letztere nämlich reißen beim Ausfallen stets einen Teil der unedlen Metalle mit sich, welche Eigenschaft auf Kontaktwirkung, Oberflächenanziehung oder wirklicher chemischer Verwandtschaft beruht. TH. WILM (*J. russ. phys. Ges.* **13**, (1881) 360; *C.-B.* 1882, 23).

**IV<sup>o</sup>.<sup>2</sup>. Aus Rückständen.** A. Aus den bei der Darstellung des Platins aus dem Erz erhaltenen Rückständen. — 1. Die platinreicheren Abfälle von (3), (4), (5) unter A, a) werden mit so viel  $\text{PbO}$ , daß die entstehende Legierung wenigstens 3 T. Pb auf 1 Pt enthält, dann mit Sand und Kohle in einem Tiegel eingeschm., dessen Boden durchlöchert ist, und der in einem andern gleich großen steht. In letzteren fließen die Reaktionsprodukte. Die Legierung sammelt sich am Boden. Die Schlacke fließt allmählich ab. Die platinärmeren Abfälle werden mit 1 T. Glas, wenig  $\text{CaO}$  und Flußspath in einem kleinen Schacht-ofen der Goldaffinieranstalten eingeschm. Hierbei erhält man platinhaltiges Pb und 21.6% Pt enthaltendes Roheisen. Letzteres ergibt beim Zusammenschmelzen mit  $6\frac{1}{2}$  T. Bleiglätte und  $1\frac{1}{2}$  T. Sand in dem eben beschriebenen Tiegel Platinblei und eine Ferrosilikat-schlacke. DEVILLE u. DEBRAY. — 2. Man schm. die bei der Gewinnung des Pt aus dem Erz erhaltenen festen Rückstände (sie enthalten von Königswasser nicht angegriffene Körner von Pt-Ir- und Pt-Rh-Legierungen, chemisch unangreifbares und angreifbares Osmiridium und die Gangart des benutzten Platinerzes) mit dem dreifachen Gew. eines Gemenges gleicher Teile  $\text{NaOH}$  und  $\text{NaNO}_3$  bei lebhafter Rotglut in einem dickwandigen schmiedeeisernen Tiegel etwa eine Stunde lang, rührt während der letzten 20 Minuten ständig mit einem schmiedeeisernen Löffel um, gießt die geschm. M. in gußeiserne Zainformen, zerschlägt sie nach dem Erkalten, kocht die Stücke mit so viel W., daß man eine starke, sämtliche gallertartige Säuren gel. enthaltende  $\text{NaOH}$ , die auch das Os als Natriumosmiat aufweist, bekommt, filtriert die Fl. von den unl. Oxyden ab, befreit den Rückstand durch Auslaugen vom überschüssigen Alkali, löst ihn in Königswasser, filtriert vom ungelösten Osmiridium ab (die Lsg. enthält Fe, Cu, Pb, Ir, Rh, Pt und Ru), verjagt das überschüssige Königswasser durch Abdampfen und nimmt mit W. und  $\text{HCl}$  wieder auf. Zu der so erhaltenen Lsg. gibt man die mit  $\text{HCl}$  angesäuerten, von der Platingewinnung übrig gebliebenen Mutter-laugen. Die Fl. fällt man mit  $\text{H}_2\text{S}$  in 4 bis 5 großen, etwa 70 l fassenden, wie ein WouLF'scher Apparat angeordneten Steinzeugflaschen, deren jede einen zur Einleitung von W.-Dampf (zwecks Erwärmung) dienenden Tubulus trägt, bei  $70^\circ$  etwa 15 Stunden lang, gießt die Mutterlauge, wenn sie durch etwas l. Iridiumsulfid nur noch sehr schwach gelb ist, in eine Kufe mit Eisenstäben (an die sie etwas Ir abgibt) ab und läßt die gefällten Sulfide auf großen Zeugfiltern abtropfen. Auf die erhaltene M. läßt man (in schmiedeeisernen Gefäßen oder solchen aus Pt) konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  einwirken, wodurch die Beimengungen (S,  $\text{CuS}$  und  $\text{PbS}$ ; das Fe bleibt bei der Einw. des  $\text{H}_2\text{S}$  in der Mutterlauge) in  $\text{SO}_2$  und l. Sulfate verwandelt werden, verd., wenn sich nach anhaltendem Sieden kein  $\text{SO}_2$  mehr entwickelt, mit viel W., filtriert, wäscht die Sulfide der Platinmetalle aus, bis  $\text{NH}_3$  im Waschwasser weder Fe noch Cu mehr anzeigt, gibt allmählich mäßig konz.  $\text{HNO}_3$  und erst nach dem Aufhören des Aufbrausens  $\text{HCl}$  hinzu, erwärmt zunächst langsam, darauf zum Sieden, filtriert von wenig abgeschiedenem  $\text{PbCl}_2$  ab und verarbeitet durch Fällung mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  nach den bekannten Methoden weiter auf die einzelnen Platinmetalle. A. GUYARD (*Compt. rend.* **56**, (1863) 1177; *Dingl.* **169**, (1863) 278). — 3. Man behandelt die Rück-

stände von der Verarbeitung der Platinerze und die von  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  abfiltrirte Fl. mit sd. Königswasser (Lösen von Pt, Pd und Rh) und fällt das Pt mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (dann das Pd, nach Neutralisierung durch  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , mit  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  als  $\text{Pd}(\text{CN})_2$ , wonach man das Rh in der Lsg. behält, das man nach dem Eindampfen mit  $\text{HCl}$  durch Behandlung mit A. als  $\text{Na}_3\text{RhCl}_6$  gewinnt). Durch Erhitzen des bei Behandlung mit Königswasser verbliebenen Rückstands wird Os als  $\text{OsO}_4$  verflüchtigt, Ru im heißeren Theile des Zugrohrs als Oxyd abgesetzt. Der Glührückstand wird mit  $\text{NaCl}$  gemengt und im Cl-Strom erhitzt, wobei sich  $\text{Na}_2\text{IrCl}_6$  bildet, das aus der gegliihten M. durch sd. W. herausgelöst wird. WYATT (*Eng. Min. J.* 44, (1887) 273). — 4. In dem aus sogenannten gefällten Platinrückständen gewonnenen, viel Pt enthaltenden schwarzen kristallinischen Ammoniumiridiumchlorid kann man Pt und Ir direkt, ohne vorher zu reduzieren, trennen, wenn man mit  $\text{NaOH}$  kocht, filtrirt, mit  $\text{HCl}$  ansäuert und mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  fällt. Man erhält sehr reines  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ . Während des Kochens mit  $\text{NaOH}$  (oder auch  $\text{KOH}$ ) bildet sich dabei ein amorpher graugelblicher oder bläulichgrauer Nd. von äußerst explosiven Eigenschaften, der neben etwas Pt fast sämtliches Ir enthält und wahrscheinlich aus einer komplizierten  $\text{NH}_4$ -Verb. sämtlicher Platinmetalle besteht. TH. WILM (*Ber.* 19, (1886) 950; *J. russ. phys. Ges.* 18, (1886) 376).

B. Aus Scheidegold und Scheidesilber. — 1. Man zerstößt die beim Schmelzen von Scheidegold mit  $\text{KNO}_3$  gebildeten Schlacken fein, behandelt sie mit W., um alles darin Lösliche aufzulösen, wäscht den Rückstand durch Dekantieren und trocknet gelinde in einem gußeisernen Kessel. Dabei enthält die wss. Lsg. neben  $\text{KOH}$  usw. auch stets etwas Pt, das jedoch nur sehr umständlich zu gewinnen wäre. In dem Rückstand ist eine nur einigermaßen nutzbringende Trennung des Au und Pt durch Schlämmen nicht zu erzielen. [Näheres im Original.] Den trocknen Rückstand befeuchtet man mit englischer  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , bis man einen zähen Brei erhält, erhitzt bis zur Vertreibung sämtlicher Dämpfe der überschüssigen  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , läßt erkalten und kocht unter Zusatz von etwas  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in einem Kessel aus Cu oder Pb, wobei  $\text{K}_2\text{SO}_4$  und  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  mit noch anderen Sulfaten (worunter stets  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ) gelöst werden, während als Rückstand  $\text{SiO}_2$ , Au und Pt, mit Beimengung von etwa vorhandenen unl. Sulfaten (z. B.  $\text{PbSO}_4$ ) bleiben. Aus dem Rückstand löst man mit Königswasser in bedeckten Porzellanschüsseln Au und Pt als Chloride, filtrirt von  $\text{SiO}_2$  ab, wäscht dieses sehr sorgsam und anhaltend aus, setzt zu den vereinigten konz. Filtraten und durch Eindampfen eingeeengten Waschwässern bei  $70^\circ$  eine ebenfalls  $70^\circ$  w. Lsg. von  $\text{FeCl}_3$  oder  $\text{FeSO}_4$  in zuerst kleinen, dann größeren Anteilen so lange, bis sämtliches Au ausgefällt ist, scheidet (nach Auswaschen und Dekantieren) aus dem w. Filtrat durch regulinisches Fe das Pt quantitativ als Mohr ab, wäscht ihn sorgfältig, entfernt das mitgefällte Pd und Cu durch Kochen mit reiner verd. und später konz.  $\text{HCl}$ , löst in Königswasser, fällt die konz. Lsg. mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und behandelt das  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  weiter. Die Methode ist nicht empfehlenswert. [Gründe im Original.] M. PETTENKOFER (*Dingl.* 111, (1849) 365). Besser übergießt man die gewogenen Schlacken von mehreren Schmelzen mit so viel W., daß sie zu einem dünnen Brei zerfallen können (das Zerfallen erfolgt langsam, bei 8 bis 10 kg Schlacken selbst in der Wärme erst in 8 bis 10 Tagen), mengt mit dem Brei innig gepulverte Bleiglätte (2 T.), gepulverten rohen Weinstein (1 T.), trocknes  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (4 T.) und Glaspulver (2 T.) (die Zahlen gelten für 8 T. trockne Schlacken), trocknet das Gemenge in einem Kessel aus Cu oder Fe, zuletzt unter Aufrühren mit einem Spatel ein, bringt es allmählich in einen rotglühenden Tiegel und schm. bei allmählich verstärktem Feuer nieder. Nachdem sich die M. gehörige Zeit in ruhigem Fluß befunden hat, läßt man erkalten, treibt (die grane Schlacke darf keine Metallkörner mehr enthalten) das Werkblei auf einem Treibherde ab, schm. und körnt den Blick im Tiegel und löst das Gekörnte in Königswasser unter gelindem Erwärmen im Sandbad in

einer tubulierten Glasretorte mit Vorlage, in der sich der größte Teil des von den entwickelten Dämpfen mit fortgerissenen Au und Pt sammelt. Aus der Lsg. treibt man durch weiteres Erwärmen sämtliche  $\text{HNO}_3$  aus, wobei man die Lsg. beträchtlich konz. kann, filtriert von stets vorhandenem unl.  $\text{AgCl}$  und  $\text{PbCl}_2$  in eine Porzellanschale ab, wäscht mit w. W. aus, erwärmt die vereinigten Filtrate im Wasserbad, fällt aus ihnen Au durch  $\text{FeSO}_4$  oder  $\text{FeCl}_2$  quantitativ und scheidet aus Filtrat und Waschwässern die Platinmetalle in der Wärme durch regulinisches Fe ab. Den Nd. kocht man mit  $\text{HNO}_3$  aus, löst den Rückstand in Königswasser, fällt  $\text{PtCl}_4$  als  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und verarbeitet weiter auf Pt. PETTENKOFER (*a. a. O.*, 369). Vgl. a. PETTENKOFER (*Bull. Akad. München* 1848, 142; *Pogg.* 74, (1848) 316). — 2. Man schm. die Schlacken vom Schmelzen des Scheidegoldes mit  $\text{KNO}_3$  in einem Graphittiegel zur Ansammlung eingemengter Goldkörner in einen König um, bringt in ein Bad von geschm. Zn, das Pt und die Platinmetalle aufnimmt, entfernt die Schlacke, behandelt die Legierung mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und trennt das zurückgelassene Pt und die Platinmetalle. T. ULKE (*Min. Ind.* 5, (1897) 304; *Berg- u. hüttenm.-Ztg.* 56, (1897) 421). — 3. Aus dem bei der Feingold Darst. durch Reduktion des gebildeten  $\text{FeCl}_3$  mit reinem Fe (Knopfeisen) entstehenden Schlamm, der Pt, Pd, Ag, Ir, Rh, Ru, Cu, Sb, Pb, Bi, As, Sn, Se, C, Si enthält, nimmt man die größeren Fe-Teile heraus bzw. entfernt sie durch Sieben, digeriert zur Entfernung der kleineren Fe-Teile einige Zeit mit  $\text{FeCl}_3$ , wodurch gleichzeitig viel Cu ausgezogen wird (etwa bei zu langem Digerieren mit dem Cu herausgelöstes Pd wird durch Fe wieder ausgefällt und mit dem Schlamm vereinigt), wäscht mehrmals mit  $\text{HCl}$  enthaltendem W., trocknet und schm. mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und Kohle. Die neben Natriumsilikat und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  wesentlich  $\text{Na}_2\text{Se}$  enthaltende Schlacke wird von den Metallkönigen getrennt, diese aufs Neue geschm., granuliert und im Glas Kolben mit überschüssige  $\text{HCl}$  enthaltendem Königswasser gekocht. Dabei wird nur so viel Säuregemisch zugegeben und so lange gekocht, bis die zuerst mit aufgelösten andern Metalle sich an dem noch in Körnern vorhandenen Cu wieder ausscheiden bzw. durch dieses gefällt werden. Das noch in Lsg. befindliche  $\text{CuCl}_2$  und  $\text{CuCl}$  wird durch die überschüssige  $\text{HCl}$  gelöst erhalten. Durch Wiederholungen des Kochens mit dem Säuregemisch kann so sämtliches Cu in Lsg. gebracht und entfernt werden. Löst sich beim letzten Aufguß anderes Metall (zuerst Pd) mit auf, so wird es durch Cu-Draht wieder ausgefällt. Nach gänzlicher Entfernung des Cu könnte durch Kochen mit Königswasser zuerst Pd, dann Pt, endlich Au durch fraktionierte Lsg. entfernt werden, doch werden die Metalle gleichzeitig gelöst, die Lsg. zur Abscheidung des meisten Sb mit sehr viel W. verd., absetzen gelassen [filtriert bzw. dekantiert], bis zur früheren Konsistenz eingedampft, das Au durch eine konstante galvanische Batterie ausgefällt und das Pt aus der Lsg. durch  $\text{NH}_4\text{Cl}$  als  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  gefällt. (Aus diesem gewonnener Platinschwamm enthält nur 0,5% fremde Metalle.) Fällt man Au nicht elektrolytisch, sondern mit  $\text{FeCl}_2$ , so bleibt (infolge Reduktion zu  $\text{PtCl}_2$ ) beim Behandeln mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ein Teil des Pt in der Lösung. L. OPIFICIUS (*Dingl.* 224, 414; *Techn. J. B.* 1877, 113). S. a. den Bericht über diese Gewinnungsmethode von J. W. KLEVER (*Pharm. Z. Rusl.* 16, (1877) 354). — 4. Man löst Pt und Ir enthaltende Au-Barren völlig in Königswasser, verdampft die filtrierte Lsg. auf dem Wasserbade zur Trockne, indem man gelegentlich  $\text{HCl}$  zufügt, bis die  $\text{HNO}_3$  völlig vertrieben ist, löst das krist. Salz in möglichst wenig W., filtriert, fügt zum Filtrat konz.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg., bis sich kein Nd. mehr bildet, läßt den Nd. mit der Mutterlauge mindestens 24 Stunden bei etwa  $80^\circ$  stehen, saugt ab, wäscht mit konz. mit  $\frac{1}{3}$  Vol. W. versetzter  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg., bringt auf ein Filter, wäscht mit verd.  $\text{HCl}$ , trocknet sorgfältig, verascht im Platintiegel, erwärmt den Ir enthaltenden Pt-Schwamm mit Königswasser, das mit dem vier- oder fünffachen Vol. W. verd. ist, und wiederholt diese Behandlung von Zeit zu Zeit, bis das Königswasser durch Pt nicht mehr gefärbt wird. So erzielt

man eine völlige Trennung des Pt vom Ir. A. BAKER u. Co. bei ULKE (*Min. Ind.* 4, (1896) 359). — 5. Man siebt platinhaltige Goldfeilspäne durch ein 0.5 mm Sieb und digeriert die Siebfeine so lange im Glaskolben mit reiner  $\text{HNO}_3$  (D. 1.199), wie sich noch Ag auflöst, wobei nur sehr wenig Pt als  $\text{Ag}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$  in Lsg. geht, dekantiert, wäscht die rückständigen Späne mit W., übergießt mit Königswasser (nach PRAT mit 100 cem konz.  $\text{HCl}$ , 43 cem  $\text{HNO}_3$  und 143 cem W.), gießt, sobald keine Bläschen mehr aufsteigen, die Au-Lsg. vom Rückstande (Pt) ab, wäscht diesen gut mit W. durch, übergießt mit verd.  $\text{NH}_3$  (zwecks Beseitigung des  $\text{AgCl}$ , das die Goldfragmente von weißer oder gemischter Karatierung völlig überzieht und ihre Berührung mit dem Königswasser hindert), schüttelt kräftig, fügt wieder Königswasser hinzu und wiederholt Behandlung mit Königswasser und Ausschütteln mit  $\text{NH}_3$  so oft, bis Au und Ag völlig extrahiert sind (sechsmal). Erhalten aus 761 g Scheidemasse 386.2 g Pt. Aus der Lsg. scheidet man, nach Versetzen mit verd.  $\text{HCl}$  und Erwärmen, bis  $\text{HNO}_3$  völlig entfernt ist und  $\text{AuCl}_3$  herauskristallisiert, sowie nach Lösen des ausgeschiedenen  $\text{AuCl}_3$  mit W. (und Abfiltrieren der Lsg. vom Rückstand), Pt durch  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. ab und glüht. Ausbeute noch 7.649 g Platinschwamm. E. PŘIWOZNIK (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* 47, (1899) 356). — 6. Platinhaltige Goldspäne, die eine Legierung von Au, Pt und Ag bilden, schm. man mit der dreifachen Menge Zn ein, granuliert durch Eingießen in W., übergießt im geräumigen Glaskolben mit W., setzt vorsichtig konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu, bis heftige H-Entw. auftritt, gießt die Lsg. (nur das Zn) vom Rückstand klar ab, süßt diesen gut aus, entzieht ihm das Ag durch  $\text{HNO}_3$  (D. 1.199), behandelt mit Königswasser von oben angegebener Zus., zunächst bei gewöhnlicher, darauf bei erhöhter Temp. (ein etwaiger Rückstand ist in konz. Königswasser zu lösen und dann zur Haupt-Lsg. zuzufügen), dampft unter öfterem Zusatz von  $\text{HCl}$  in einer Porzellanschale zur Trockne, löst die Chloride des Au und Pt in h. W. und trennt wie oben angegeben. PŘIWOZNIK (*a. a. O.*, 357). — 7. Pt trennt man von Ir und Rh durch Elektrolyse der Lsg. des  $\text{PtCl}_4$  mit Anoden der Legierung des Pt mit dem Ir oder Rhodium. BORCHERS bei T. ULKE (*a. a. O.*, 360). [S. a. (1) unter IVa.<sup>1</sup>B, c), S. 29.] — 8. Bei der Gewinnung von Pt aus dem Scheidesilber scheidet man Au aus der Königswasser-Lsg. durch  $\text{FeCl}_3$  ab, regeneriert die  $\text{FeCl}_3$ -Lauge mit Fe-Abfällen, wobei jede Spur Pt und Pd, die in der Königswasser-Lsg. war, neben einer größeren Menge Cu ausfällt, befreit den schwarzen Schlamm mit  $\text{FeCl}_3$  von der größten Menge Cu, löst in Königswasser und fällt (zur Entfernung von etwa noch vorhandenem Au) Pt mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , Pd mit  $\text{NH}_3$  und  $\text{HCl}$  als gelbes Ammoniumpalladiumchlorid. Ist Se in der Ausgangsmasse vorhanden, so schm. man den schwarzen Schlamm vor dem Behandeln mit  $\text{FeCl}_3$  zunächst mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und Kohle. H. RÖSSLER (*Ann.* 180, (1876) 243). — 9. Der bei Auflösung von güldischem Ag in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bleibende Rückstand weist außer Au die im Scheidegut enthaltenen Platinmetalle neben Se, As, Sb und Bi auf. [Weiteres im Original.] Auch bleibt beim Auflösen von selenhaltigem Ag im Goldschlamm  $\text{Ag}_2\text{Se}$ , das sich im Königswasser mit auflöst und beim Fällen des Au mit  $\text{FeCl}_2$  zum geringen Teil in dieses geht. Beim Behandeln der erhaltenen  $\text{FeCl}_2$ -Lsg. zur Umwandlung in  $\text{FeCl}_3$  mit Fe fallen die Platinmetalle nebst Se und allen verunreinigenden Substanzen als schwarzer Schlamm aus, der beim Schmelzen unter Fluß viel leichter schm., als der hohe Gehalt an Pt erwarten läßt. Zur Gewinnung der Platinmetalle löst man ihn wieder in Königswasser und fällt das Pt durch  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Aus der Mutterlauge gewinnt man das Pd durch Fällen mit  $\text{NH}_3$ , Lösen des Nd. in überschüssigem  $\text{NH}_3$  (ein hierbei etwa bleibender Rückstand enthält meist As, Sb, Bi) und Fällen mit  $\text{HCl}$ . FR. RÖSSLER (*Synthese einig. Erzminer. u. analog. Metallverb. durch Auflösen u. Kristallisierenlassen ders. in geschm. Metallen, Dissert., Berlin 1895; Berg- u. hüttenm. Ztg.* 54, (1895) 404). — Ueber die Gewinnung von Pt aus den Abwässern der Edelmetallfabriken s. A. MAHRINGER (*Elektrochem. Z.* 18, 301, 336; *C.-B.* 1912 I, 1512). — Ueber die Gewinnung von Pt bei der Scheidung alter Taler (in Frankfurt a. M.) s. a. ANONYMUS (*Industr.-Blätt.* 12, (1875) 386; *Dingl.* 218, (1875) 376).

C. Aus Chloroplatinaten und ihren Waschwässern. — Reinigung der bei der Best. von K erhaltenen Platinrückstände: J. CHALMERS u. R. R. TATLOCK (*Proc. Phil. Soc. Glasgow* 6, (1868) 390; *Chem. N.* 17, (1868) 199). — 1. Man setzt alkoh. Wasch-Fll. von  $K_2PtCl_6$  in einem gut verschlossenen Gefäß dem direkten Sonnenlicht aus. Nach längerer Zeit tritt Entfärbung ein, und sämtliches Pt scheidet sich in metallischem Zustande am Boden und an den Seiten des Gefäßes ab. A. W. BLAIR (*J. Ind. Eng. Chem.* 2, 102; *C.-B.* 1910 II, 370). — 2. Man verdampft die zu verarbeitende Lsg. von  $(NH_4)_2PtCl_6$  oder  $PtCl_4$  zur Entfernung freier Säure, löst den Rückstand in W., sodaß auf jedes g Pt etwa 250 bis 300 ccm Fl. entstehen, und bringt die Lsg. in eine Flasche, die man zu drei Vierteln mit H [Näheres im Original] füllt. Sobald sich, gewöhnlich nach einer halben Stunde, an der Oberfläche der Fl. einzelne metallische Flitter zeigen, verschließt man die vorher mit einem Korken verstopfte Flasche mit einem eingeschlifenen Glasstöpsel, schüttelt  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{3}{4}$  Stunden und dann, nach Beginn der Trübung der Fl., noch weiter  $\frac{1}{4}$  Stunde, worauf die Fl. wasserklar ist, hält die Flasche noch einige Stunden verschlossen, wäscht das erhaltene Pt gut aus und trocknet. Die Methode läßt sich auf die Ausziehung des Pt aus dem Erz gut anwenden. C. BRUNNER (*Mitt. naturf. Ges. Bern* 1864, 17; *Pogg.* 122, (1864) 156). — 3. Man fällt die  $PtCl_4$  enthaltenden Fll. mit der genügenden Menge von KCl, läßt 24 Stunden absetzen, dekantiert die überstehende Fl. ab, bringt den Nd. in eine Porzellanschale, gibt dazu die Lsgg., die man durch Auskochen von  $K_2PtCl_6$  enthaltenden Filtern mit W. erhält, fügt  $Na_2CO_3$  bis zur alkal. Rk. hinzu, erhitzt unter zeitweisem Rühren mehrere Stunden auf dem Wasserbad, filtriert, sobald sich ein schwarzer Nd. abgeschieden hat und die Fl. nur noch einen schwachen gelblichen Ton hat, wäscht zuerst mit sd. W., dann mit sd.  $HNO_3$  und dann wieder mit W., bis das Filtrat frei von Cl ist, und trocknet bei gewöhnlicher Temperatur. J. POST (*Deutsch.-Amer. Apoth.-Ztg.* 3, (1882) 15. August; *Chem. N.* 46, (1882) 243). — 4. Man bringt die platinhaltigen Ndd. in einer Porzellanschale mit wss.  $K_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$  oder NaOH zusammen, erwärmt vorsichtig auf dem Wasserbade, gibt allmählich die alkoh. platinhaltigen Waschwässer hinzu, dekantiert, sobald die Fl. fast farblos erscheint, von dem durch Reduktion gebildeten Pt-Schwamm wiederholt mit sd. W. ab, wäscht bis zur verschwindenden Cl-Rk. auf einem Filter aus, trocknet und glüht. (Um  $PtCl_4$  zu gewinnen, kocht man das Pt dann mit HCl aus, löst in Königswasser (am besten auf dem Wasserbad), dampft wiederholt ein, löst wieder in sd. W., um  $N_2O_3$  zu entfernen, und bleicht endlich im direkten Sonnenlicht.) TH. KNÖSEL (*Ber.* 6, (1873) 1159). — 5. Man versetzt die Lsg. von 50 g trockenem Natriumformiat mit 50 ccm NaOH von 30° Bé., bringt das Gemisch auf dem Sandbade zum Sieden, fügt allmählich das  $K_2PtCl_6$  (obige Zahlen beziehen sich auf eine zu verarbeitende Menge von 100 g) hinzu, indem man mit dem neuem Zugeben stets wartet, bis das Aufbrausen vorüber ist, hält etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde auf Siede-Temp., läßt das pulvrige Pt sich absetzen, dekantiert die Fl. und wäscht den Metallstaub mehrfach mit sd. mit HCl angesäuertem W. Aehnlich verfährt man mit den von der Best. des K als  $K_2PtCl_6$  herrührenden Fll. (Lsgg. von  $PtCl_4$  und  $K_2PtCl_6$  in A. und Ae.), indem man sie dest., wobei ein beträchtlicher Teil des Pt reduziert wird, dann mit NaOH (bis zum Ueberschuß) neutralisiert, zum Sieden bringt und so lange Natriumformiat zugibt, wie noch Aufbrausen erfolgt. Dann wäscht man wie oben. Nach diesem Verfahren bleibt kein Pt in den Lsgg. zurück. E. DUVILLIER (*Compt. rend.* 84, (1877) 444; *Ann. Chim. Phys.* [5] 10, (1877) 572). — 6. Man versetzt  $Na_2PtCl_6$  (oder die Waschwässer von Alkali-Bestt. durch  $PtCl_4$  nebst den darin abgesetzten gelben Ndd.) mit viel überschüssigem  $Na_2CO_3$ , gibt eine entsprechende Menge gewöhnlichen Stärkezuckers hinzu, kocht das Ganze unter ständigem Umrühren, bis die M. sammetschwarz geworden ist, übersättigt mit verd.  $H_2SO_4$ , erhitzt noch einige Zeit und süßt dann das nunmehr schnell zu Boden gefallene Pt mit W. gehörig aus. R. BÖTTGER (*Ann.* 128, (1863)



247). — 7. Man sammelt das Pt von K-Best. und fügt zur h. Lsg. von  $K_2PtCl_6$  Aluminium, in Form von Schnitzeln oder Drehspänen. Dabei bildet sich in wenigen Minuten ein Pt-Al-Paar, und kräftige Reduktion tritt ein. Zugabe von HCl ist nicht nötig, aber empfehlenswert, weil sich das gebildete Pt dann schneller setzt. Wenn die Reduktion vollständig ist, fügt man zur Lsg. HCl hinzu, filtriert so oft, bis das Filtrat klar abläuft, schüttelt das Pt mit W., dekantiert, wiederholt dies, bis das Waschwasser kein Cl mehr enthält, übergießt das Pt mit konz.  $HNO_3$  (um Cu zu entfernen), wäscht dann wieder durch Dekantieren mit W., bis die überstehende Fl. mit Congo-Papier keine saure Rk. mehr gibt, löst das Platinschwarz in Königswasser (5 T. HCl und 1 T.  $HNO_3$ ), verdampft die Lsg. im Porzellantiegel auf dem Wasserbade, bis eine herausgenommene Probe beim Erkalten fest wird, nimmt den Rückstand mit W. und HCl auf und verdampft nochmals. Entwickeln sich bei Zugabe von W. zu der erhaltenen sirupösen M. nitrose Dämpfe, so gibt man von neuem W. zu, verdampft nochmals und wiederholt dies so oft, bis man bei Verd. keine Entw. von nitrosen Dämpfen mehr erhält. Dann verd. man, filtriert und gibt W. zu, bis die Farbe einer Lsg. von  $PtCl_4$  von bekanntem Gehalt erreicht ist. H. W. WILEY (*J. Am. Chem. Soc.* 19, (1897) 258). — 8. Man überschüttet das platinhaltige Salz mit verd.  $H_2SO_4$ , gibt ein Stück Zinkblech hinzu und läßt es so lange darin liegen, bis die H-Entw. aufgehört hat und das Pt als Platinschwarz ausgeschieden ist. PARISOT (*J. chim. méd., April 1840; Dingl.* 77, (1840) 396). Das Verf. ist empfehlenswert, sowohl zur Zers. von  $K_2PtCl_6$  und  $(NH_4)_2PtCl_6$ , wie auch zur Zers. der bei der Darst. des  $(NH_4)_2PtCl_6$  erhaltenen Waschwässer. Man digeriert nach beendigter Reduktion das Platinschwarz, um das vielleicht noch mechanisch beigemengte Zn gänzlich zu entfernen, mit etwas HCl, süßt aus und trocknet. R. BÖTTGER (*Ann.* 37, (1841) 116). — 9. Man filtriert die aufzuarbeitenden Lsgg., löst den Rückstand in Königswasser, verjagt die Säuren aus dem Filtrat durch Eindampfen, nimmt den Rückstand mit h. W. auf, vereinigt mit dem ersten Filtrat, versetzt mit Zinkstaub und konz. HCl, läßt gut absetzen, dekantiert, kocht den Rückstand mit konz. HCl tüchtig aus, wäscht durch Dekantieren mit h. W. bis nahe zum Verschwinden der Cl-Rk. aus, filtriert durch einen gewogenen Gochtiegel, glüht bei schlechtem Filtrieren, wäscht den leichter filtrierbar gewordenen Pt-Mohr völlig aus, löst ihn in Königswasser, befreit durch wiederholtes Abdampfen von  $HNO_3$  und verd. Die Red. der Pt-Salze ließe sich vielleicht auch durch Elektrizität durchführen. A. BERTHOLD (*Z. angew. Chem.* 1901, 621; C.-B. 1901 II, 176).

D. Aus sonstigen Rückständen. — 1. Man dampft die Lsgg. und Ndd. in einer Porzellanschale zur Trockne, löst in Königswasser, nimmt mehrmals mit starker HCl auf und dampft wieder ab, behandelt mit viel W. bis zum völligen Lösen, leitet  $H_2S$  in die h. schwach saure Lsg., bis sie farblos erscheint, filtriert  $PtS_2$  ab, löst nach gutem Waschen mit W. in Königswasser, dampft zur Trockne ein, nimmt mehrmals mit konz. HCl auf, löst den Rückstand in W., reduziert nach Zugabe von KOH mit Ameisensäure oder A., wäscht das Pt sorgfältig, kocht mit konz. HCl gut aus und wäscht abermals mit W. bis zum Verschwinden der sauren Rk. Die getrennt gesammelten Papierreste werden mit  $(NH_4)NO_3$  getränkt, getrocknet, verascht, die Asche in Königswasser gelöst und dann ebenso behandelt wie oben. H. WOLFFRAM (*Ueb. äthylaminhaltige Platinbasen, Dissert., Königsberg 1900*, 18). — 2. Man behandelt platinhaltige Stoffe (z. B. Platinasbest) mit einem feuchten gasförmigen Gemenge von HCl und Cl, bis sämtliches Pt in  $H_2PtCl_6$  übergegangen ist, laugt mit W., versetzt die Lsg. mit  $BaCl_2$  (zwecks Ueberführung vorhandener Sulfate in Chloride), dampft unter Zusatz von  $NH_4Cl$  oder KCl so

weit ein, bis die Rk.-M. nach dem Erkalten erstarrt, erhitzt noch weiter eine Zeitlang auf  $105^{\circ}$  bis  $110^{\circ}$ , laugt mit A. aus, entzieht dem Rückstand, der das Pt quantitativ in wasserlöslicher Form enthält, das Pt durch sd. W. und fällt nach bekannten Methoden. FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER U. CO. (*D. R.-P.* 193457 (1906)). — 3. Das beim h. Entwicklungsprozeß des Platinotyppapiers in die Kaliumoxalat-Lsg. gehende Pt (der größte Teil des vorhandenen) gewinnt man zurück, indem man die alten Entwicklungsbäder auf  $60^{\circ}$  erhitzt und  $\frac{1}{4}$  Vol.  $\text{FeSO}_4$ -Lsg. hinzufügt, wodurch das Pt als fein verteilter schwarzer Nd. ausfällt. ANONYMUS (*Brit. J. Phot.*, 22. Juli 1892; *Phot. Wchbl.* 1892, 296; *Jahrb. Phot.* 7, (1893) 488). — 4. Aus neutralen oder alkal. photographischen Abfalllaugen (größerer Säureüberschuß nimmt man besser durch Alkali fort) erhält man das Pt (zusammen mit Ag und Au), indem man die Lsg. mit Zinkstaub (etwa fünfmal so viel, wie man Edelmetall vermutet) versetzt, tüchtig mengt und etwas stehen läßt. A. STIEBEL (*Jahrb. Phot.* 9, (1895) 18). — 5. Gemenge und Legierungen, wie Bruchstücke künstlicher Zahngebisse usw., glüht man zur Entfernung der organischen Stoffe  $\frac{1}{4}$  Stunde schwach in einer offenen Porzellanschale, zieht mit  $\text{HNO}_3$  (D. 1.33) unter Erwärmen Ag nebst Pd und etwas Pt aus, bis keine roten Dämpfe mehr auftreten, fällt Ag durch HCl, setzt zur silberfreien Lsg. nach starkem Einengen  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , verd. mit der fünffachen Menge stärkstem A., filtriert  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  (das bei ziegelroter Farbe Ir enthält) ab und fällt aus der zurückbleibenden alkoh. Fl. nach Neutralisation mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  das Pd durch  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ . Der in  $\text{HNO}_3$  unl., Au und Ag nebst etwas Pt enthaltende Rückstand wird mit Königswasser behandelt, die entstandene Lsg. eingeeengt und daraus das Pt durch  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und A. ausgefällt. WITTSTEIN (*Pharm. C.-H.* 1866, 3). — 6. Legierungen von Ag mit 25% bis 30% Pt, wie sie für zahnärztliche Zwecke benutzt werden, behandelt man mit  $\text{HNO}_3$ , wodurch sich das gesamte Ag mit etwa 10% Pt löst, bringt in die Lsg. einen Cu-Stab, wodurch das gesamte gelöste Pt und Ag wieder ausgeschieden wird, löst Ag durch  $\text{HNO}_3$ , vereinigt das zurückbleibende Pt mit der ersten Menge, löst in Königswasser, fällt mit überschüssigem  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , verdampft zur Trockne und glüht. Würde man das Ag mit HCl fällen, so würde das sich ausscheidende AgCl fast ein Viertel des vorhandenen Pt mit niederreißen. H. N. WARREN (*Chem. N.* 66, (1892) 140). — 7. Man behandelt eine Pt, Au und Ag enthaltende Legierung (erhalten durch Schmelzung der Anodenrückstände von der Elektrolyse von Cu-Ni-Steinen) mit  $\text{HNO}_3$ , wobei das Pt mit dem Ag in Lsg. geht, und fällt mit Zn, nachdem das Ag vorher als AgCl ausgeschieden ist. BALBACH WERKE nach T. ULKE (*Min. Ind.* 4, (1896) 361). — 8. Um Pt aus Spiegeln und Ueberzügen wiederzugewinnen, überschüttet man den Platinüberzug tragenden Gegenstand mit HCl und berührt dann mit einem Zinkstabe, wobei die Metallschicht blitzschnell abblättert, und filtriert. R. BÖTTGER (*J. B. Physik. Ver.* 1867/68; *Dingl.* 192, (1869) 476).

**IV<sup>a</sup>, 3. Bildung durch Reduktion von Platinverbindungen.** — [Zahlreiche auf diesen Abschnitt bezügliche Angaben finden sich auch in der Literatur über die Best. von K als  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ , die bei „Verwendung“ verzeichnet ist.]

**A. Trockner Weg.** a) *Selbsttätig, durch mechanische Mittel und durch Erhitzung.* — 1. Ueber eine merkwürdige Reduktion von Platinsalz bei langer Aufbewahrung in Papier s. J. R. Joss (*J. prakt. Chem.* 4, (1835) 374). — 2. Unter einem Druck von mehr als 70000 Atm. wird  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  an den am stärksten gedrückten Stellen durch die ganze M. hindurch schwarz,  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  wenig, aber doch deutlich dunkel gefärbt. M. CAREY LEA (*Z. anorg. Chem.* 5, (1894) 332). — 3. Schreibt man auf einem mit  $\text{PtCl}_4$  bzw.  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  getränkten und dann getrockneten auf einer Glasplatte liegenden Papier mit einem Glasstab unter möglichst starkem Druck so tritt Reduktion ein, die nach dem Abspülen mit W. an den

betreffenden Stellen deutlich durch gelbe Färbung bzw. langsames Dunkelwerden (nach einigen Wochen fast ganz schwarz) hervortritt. CAREY LEA (*Z. anorg. Chem.* 6, (1894) 7; *Am. J. sci. (Sill.)* [3] 46, (1893) 241, 413; *Phil. Mag.* [5] 37, (1894) 31, 470). — 4. Pt bildet sich beim Erhitzen von  $Pt_2S_3$  [Näheres bei diesem] unter Luftabschluß und an der Luft. R. SCHNEIDER (*Pogg.* 149, (1873) 383). — 5. Die Plato- und Plati-Salze hinterlassen beim Glühen Metall. [Ältere Angabe.] — Ueber die Reduktion im Knallgasgebläse s. E. D. CLARKE (*Ann. Phil.* 17, (1821) 424).

b) *Durch Gase.* — 1. Aus  $Na_2O, 3PtO_2$  und verd.  $HNO_3$  dargestelltes  $Pt(OH)_4$  wird bei gewöhnlicher Temp. durch H in heftiger Rk. in Platinmohr übergeführt. Ebenso wird bei über  $100^\circ$  getrocknetes  $PtO_2$  durch H reduziert. W. MÜLLER (*Pogg.* 136, (1869) 63). — 2. Auf  $PtCl_4$  wirkt H bei  $85^\circ$  mäßig, bei  $165^\circ$  sehr lebhaft ein, unter B. von Platinschwamm, der H und O bei gewöhnlicher Temp. vereinigt. Auch  $PtS_2$  wird bei gewöhnlicher Temp. durch H reduziert. Doch ist die Einw. selbst bei vorgelegter KOH nur sehr schwierig zu beobachten. MÜLLER. — 3. Ueber Reduktion von  $K_2PtCl_6$  im Leuchtgasstrom [wesentlich apparativ] s. M. KLING u. O. ENGELS (*Z. anal. Chem.* 45, (1906) 317).

c) *Sonstiges.* — 1. Platinsalze geben beim Erhitzen mit  $CaC_2$  auf höhere Temp. Legierungen von Pt mit Ca, die leicht durch W. zers. werden. N. [im Original steht infolge eines Druckfehlers M.] TARUGI (*Gazz. chim. ital.* 29, (1899) I, 512). — 2. Man reduziert  $K_2PtCl_6$  durch Verreiben mit einem kleinen Ueberschuß von Hg bei niederer Temp. in einem Porzellantiegel, entsprechend:  $K_2PtCl_6 + 4$  bzw.  $2Hg = 2KCl + Pt + 4HgCl$  bzw.  $2HgCl_2$ . E. SONSTADT (*J. Chem. Soc.* 67, (1895) 984; *Z. anal. Chem.* 36, (1897) 501). Aehnlich (doch nach Lösen des  $K_2PtCl_6$  in wenig W.) verfährt FR. BOHN (*Z. anal. Chem.* 38, (1899) 349).

B. *Nasser Weg.* a) *Durch Wasserstoff.* — Pt wird bei gewöhnlicher Temp. aus seinen Lsgg. durch H quantitativ als Metall niedergeschlagen, W. J. RUSSELL (*Chem. N.* 28, 277; *J. Chem. Soc.* 27, (1874) 11); sowohl in der Kälte als auch bei  $100^\circ$  langsam, aber vollständig. F. C. PHILLIPS (*Z. anorg. Chem.* 6, (1894) 230). Man schüttelt 1 Vol. säurefreie Platinlösung, die in 250 bis 300 ccm 1 g Pt enthält, anhaltend mit 3 Vol. H, wäscht das nach etwa 2 Stunden ausgeschiedene schwarze Pulver, trocknet und glüht gelinde. BRUNNER bei MUSPRATT (*Handb. techn. Chem.*, 4. Aufl. *Braunschweig* 1900, VII, 288).  $PtCl_4$  wird durch naszierenden H, auch bei Ggw. von As-Verb., reduziert. D. VITALI (*Boll. Chim. Farm.* 46, 89; C.-B. 1907 I, 1095). Platinsalze sind durch reinen H nicht reduzierbar, wohl aber in 10%ig. Lsg. völlig, wenn man zum H etwas (Spuren)  $KAsO_2$  gibt. H. PELLET (*Compt. rend.* 77, (1873) 112; *Bull. soc. chim.* [2] 20, (1873) 258). S. über die Reduktion von Platinsalzen durch H auch A. MERGET (*Compt. rend.* 76, (1873) 1470; 77, (1873) 38).

b) *Durch Metalle und andere Elemente.* — 1. Die meisten Metalle fallen aus der Lsg. das Pt als Metall. Die Reduktion erfolgt aus der salzsauren Lsg. viel langsamer als die des Au. Am schnellsten reduzieren Zn, Cd, Fe, Co und Cu. Das Pt überzieht die Metalle als schwarzes Pulver, das sich allmählich zu Blättchen vereinigt. Ein Teil des Pt legt sich, besonders bei der Fällung durch Fe oder Cu, metallisch an die benachbarte Glaswandung. Ni, Hg und Bi reduzieren langsamer, und zwar scheidet letzteres metallglänzendes Pt ab. Sn reduziert schnell. Sein sich lösender Teil gibt mit dem unzers. Platinsalz eine gelöst bleibende braunrote Verb. Pb reduziert das Pt anfangs ziemlich schnell in metallglänzendem Zustande, bis der Ueberzug von  $PbCl_2$  die Wkg. hemmt. Aehnlich, aber viel langsamer, wirkt Ag. Sb läuft in den ersten Tagen grau an, reduziert aber allmählich das Pt quantitativ. As überzieht sich ziemlich bald mit einem schwarzen Pulver und färbt die Lsg. dunkler, bewirkt aber selbst in Monaten keine vollständige Reduktion.

Te fällt das Pt sehr langsam als schwarzes Pulver. Pd fällt sehr unbedeutend, Se reduziert nichts. FISCHER (*Pogg.* 9, (1827) 256; 10, (1827) 607; 12, (1828) 503). Vgl. a. FISCHER (*Verhältn. d. chem. Verwandtschaft zur galvanischen Elektrizität*, 1830), der noch die Reduktion durch Mn und U erwähnt, während nach ihm Pd und Ti nicht reduzieren. — 2. Aus angesäuerter Lsg. von  $\text{PtCl}_4$  durch Magnesium unter lebhafter Entw. von Wasserstoff. ROUISSIN (*J. Pharm. Chim.* [4] 3, 413; *Bull. soc. chim.* [2] 6, 93; *J. B.* 1866, 170). Dabei bildet sich nach 20- bis 25 stündigem Stehen ein schwarzer Nd., ein Gemenge von fein verteiltem Metall und  $\text{PtO}_2$ , der nach einigen Stunden der Berührung mit W. ein braunes Platinhydroxyd liefert. S. KERN (*Chem. N.* 33, (1876) 112). Man erhält Pt als Schwarz, COMAILLE (*Compt. rend.* 63, (1866) 556), unter stürmischer H-Entw. durch pulverförmiges Mg schon bei gewöhnlicher Temp. R. BÖTTGER (*J. prakt. Chem.* [2] 2, 137; *J. B. Physik. Ver.* 1870, Mai; *Dingl.* 197, 289; *C.-B.* 1870, 546, 560). Mg-Band liefert metallisches Pt,  $\text{Mg(OH)}_2$  und Wasserstoff. D. TOMMASI (*Bull. soc. chim.* [3] 21, (1899) 887). Pt wird durch Mg zu Metall reduziert, K. SEUBERT u. A. SCHMIDT (*Ann.* 267, (1892) 240; *Ber.* 25, (1892) Ref. 307); SCHMIDT (*Ueb. d. Einw. von Mg auf Chloride*, Dissert., Tübingen 1891; *C.-B.* 1892 I, 923); völlig, wenn auch nicht unmittelbar. D. VITALI (*L'Orosi* 18, (1895) 289; *C.-B.* 1896 I, 14). Mg fällt das Pt aus  $\text{PtCl}_4$ -Lsg. unter Entw. von H. Die Rk. läßt sich zur Best. des Pt verwenden. FR. FAKTOR (*Pharm. Post* 38, 153, 175; *C.-B.* 1905 I, 1305). Die Best. des Pt mit Mg wird auch empfohlen von NORDENSKJÖLD (*Oester. Z. Berg-Hüttenw.* 53, 473; *C.-B.* 1905 II, 1124). Ueber die Reduktion von Platinsalz-Lsgg. durch Mg s. a. N. TARUGI (*Gazz. chim. ital.* 26, (1896) I, 425). — 3. Ueber die Reduktion von Pt-Lsgg. mit Aluminium s. H. W. WILEY (*J. Am. Chem. Soc.* 19, 320; *C.-B.* 1897 I, 1071); C. FORMENTI u. M. LEVI (*Boll. Chim. Farm.* 40, 689; *C.-B.* 1901 II, 1298). — 4. In fein verteiltem Zustande fällen Molybdän und Wolfram aus  $\text{PtCl}_4$ -Lsg. das Metall teilweise. E. F. SMITH (*Z. anorg. Chem.* 1, (1892) 363). — 5. Aus  $\text{PtCl}_4$ -Lsg. durch Uran. ZIMMERMANN (*Ber.* 15, (1882) 847; *Ann.* 216, (1883) 17). — 6. Zink fällt Pt aus seinen verd. Lsgg. als schwarzen, stark zinkhaltigen Nd. aus. F. MYLIUS u. O. FROMM (*Ber.* 27, (1894) 634).  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  wird durch Zinkstaub schon in der Kälte fast augenblicklich zu Metall reduziert. J. DIAMANT (*Chem. Ztg.* 22, 99; *C.-B.* 1898 I, 635). — 7. Cadmium fällt Pt in lockrer Form mit starkem Cd-Gehalt. MYLIUS u. FROMM (*a. a. O.*, 637). — 8. Durch pulverförmiges metallisches Kobalt (nach dessen Behandlung mit sehr verd. HCl) als graues grobes schwach metallglänzendes Pulver (nicht als Schwarz). J. THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 15, (1877) 447). — 9. Quecksilber fällt. Die Rk. ist sehr empfindlich. [Vgl. a. unter Nachweis, Abschnitt c.] E. SONSTADT (*J. Chem. Soc.* 67, (1895) 985). Wss.  $\text{PtCl}_4$  nimmt aus der Luft Hg-Dämpfe auf und bedeckt sich mit einer Haut von Platin. C. BARFORD (*J. prakt. Chem.* [2] 38, (1888) 465, Fußnote). — 10. Phosphor schlägt Pt aus wss. Lsg. nieder, [Aeltere Angabe]; bei gewöhnlicher Temp. nicht. R. BÖTTGER (*J. B. Physik. Ver.* 1872, 73, 14; *C.-B.* 1874, 322). — 11. Eine verd. wss. Lsg. von  $\text{PtCl}_4$  wird, wenn sie über Tierkohle filtriert wird, zersetzt. OECHSNER DE CONINCK (*Compt. rend.* 130, 1551; *C.-B.* 1900 II, 91). Ueber die reduzierende Wrkg. von Knochenkohle auf  $\text{PtCl}_4$  und Platindoppelsalze s. a. W. HEINTZ (*Ann.* 187, (1877) 227).

c) Durch anorganische Verbindungen. — 1.  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ -Lsg. wird durch Hydrazinhydrat quantitativ zu Pt reduziert. Gef. 40,09, 40,04% Pt (ber. 40,12). A. GUTBIER u. G. HOFMEIER (*J. prakt. Chem.* [2] 71, (1905) 360). Mit NaOH versetzte  $\text{PtCl}_4$ -Lsg. wird durch Hydrazinsulfat völlig zu Metall reduziert. [Ueber die B. von Amalgamen bzw. die Veränderung der Eigenschaften des gefällten Pt bei Ggw. von  $\text{HgCl}_2$  vgl. unter Pt und Hg.] N. TARUGI (*Gazz. chim. ital.* 33, (1903) II, 173). Das Pt wird in saurer Lsg. durch Hydrazinsalze nicht gefällt. P. JANNASCH u. O. VON MAYR (*Ber.* 38, (1905) 2130). — 2. Ueber die redu-

zierende Wrkg. von H bei Ggw. von *Hydroxylamin* auf  $\text{PtCl}_4$  s. V. MEYER u. J. LOCHER (*Ber.* 8, (1875) 219); W. C. LOSSEN (*Ber.* 8, (1875) 357). — 3. *Oxyde*: Platinsalze werden durch  $\text{Na}_2\text{O}_2$  erst nach Zusatz eines Ag-Salzes reduziert. TH. POLLECK (*Ber.* 27, 1051; *C.-B.* 1894 I, 1047).  $\text{Ag}_2\text{O}$  scheidet Pt aus  $\text{PtCl}_4$ -Lsg. vollständig ab. D. VITALI (*L'Orosi* 13, (1890) 335; *C.-B.* 1891 I, 15). — 4. Die meisten oder vielleicht alle Platinmetalle sind in sauren Lsgg. durch *Sulfide* zu Metall reduzierbar. Aus Lsgg. von  $\text{PtCl}_4$  scheiden Bleiglanz und Kupferkies sehr langsam, Eisenkies noch langsamer Pt ab. W. SKEY (*Trans. New Zealand Inst.* 3, (1870) 225; *Chem. News* 23, (1871) 232). — 5. *Ferrosulfat* reduziert Platinsalz-Lsgg. bei anhaltendem Kochen vollständig. CLAUS. Versetzt man  $\text{PtCl}_4$  mit  $\text{FeSO}_4$  und NaOH, dann mit HCl, so scheidet sich Platinmohr ab. W. HEMPEL (*Ann.* 107, (1858) 97; *J. prakt. Chem.* 75, (1858) 444; *Dingl.* 149, (1858) 444).  $\text{FeSO}_4$  allein reduziert Lsgg. von  $\text{PtCl}_4$  erst bei sehr langem Kochen;  $\text{Pt}(\text{SO}_4)_2$  oder  $\text{Pt}(\text{NO}_3)_4$  bei gewöhnlicher Temp. nach langem Stehen bisweilen, jedoch nicht immer, dann aber vollständig. SKEY.  $\text{FeSO}_4$  fällt Pt aus seinen Lsgg. bei Ggw. von Essigsäure. L. KESSLER (*J. Pharm. Chim.* [3] 11, 86; *Pharm. C.-B.* 1847, 413). Platinsalze werden (im Gegensatz zu Au- und Ag-Salzen) durch Ferropyrophosphat-Lsgg. in der Kälte nicht reduziert. P. PASCAL (*Compt. rend.* 146, 862; *C.-B.* 1908 I, 2082). — 6. *Jodwasserstoff* färbt die Lsgg. von  $\text{Pt}^{+++}$ -Verbb. rotbraun und schlägt nach 2 Tagen metallisches Pt nieder. SILLIMAN (*Am. J. sci. (Sill.)* 6, (1823) 376). *Kaliumjodid* färbt sie tief braunrot, gibt einen braunen Nd. von  $\text{PtJ}_4$  mit  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  und erzeugt beim Erhitzen einen metallischen Ueberzug auf den Wandungen. Bei großem Ueberschuß von KJ entsteht nur eine dunkelbraune Lsg. von  $\text{K}_2\text{PtJ}_4$ , die sich auch beim Kochen nicht verändert. H. ROSE. Ueber die Grenzen der Rk. s. LASSAIGNE (*J. Chim. méd.* 8, (1832) 585). — 7. Aus  $\text{PtCl}_4$ -Lsg. wird durch *Natriumtellurid* das Pt ausgefällt, während Te als  $\text{TeCl}_4$  in Lsg. geht, nach  $2\text{Na}_2\text{Te} + 3\text{PtCl}_4 = 4\text{NaCl} + 2\text{TeCl}_4 + 3\text{Pt}$ . CH. AUSTIN TIBBALS JR. (*J. Am. Chem. Soc.* 31, (1909) 911).

d) *Durch organische Stoffe*. — 1.  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6$  kann durch mehr als 80% ig. *Alkohol* teilweise reduziert werden. H. FRESSENIUS u. P. H. M. P. BRINTON (*Z. anal. Chem.* 50, 21; *C.-B.* 1911 I, 1156). A. reduziert  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  in der Wärme nach Zusatz von KOH oder  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . [Aeltere Angabe.] Beim Versetzen von  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  mit zur Zers. nicht genügendem NaOH, Zugabe von A., fortgesetztem Kochen und weiterem Zufügen von NaOH ließ sich eine völlige Reduktion des Pt nicht herbeiführen, bis nach Waschen und Sammeln des zurückbleibenden misfarbigen gelbbraunen Pulvers dieses beim Erhitzen erglühte und entflammte, wie ein bengalischer Flammensatz unter B. dicker weißer Dämpfe und eines stechenden Geruchs nach Acrolin abbrannte und das Pt in Form von sehr schönem in Königswasser sl. Schwamm hinterließ. G. VULPIUS (*Arch. Pharm.* [3] 5, (1874) 417). — 2.  $\text{PtCl}_4$  ist durch alkal. *Glycerin*-Lsg. reduzierbar. FR. BULLNHEIMER (*Forsch.-Ber. Lebensm.* 4, 12; *C.-B.* 1897 I, 523). — 3. Ueber die Reduktion durch *Aether* s. K. W. G. KASTNER (*Kastn. Arch.* 18, (1829) 388). — 4. Pt wird durch *Formaldehyd* aus seinen Lsgg. bei gewöhnlicher Temp. als schwarzer kristallinischer Nd. sehr langsam (in 19 Tagen) gefällt, beim Erwärmen auf dem Wasserbad schneller (in 32 bis 48 Stunden). Aus konz. Lsgg. fällt das Pt als eine schwammige mit kleinen Bläschen bedeckte M. Enthält die Lsg. weniger als 0.005 g metallisches Pt, so ist die Ausscheidung äußerst langsam (in 3 Monaten noch keine Fällung zu beobachten). N. AWERKIDJEFF (*J. russ. phys. Ges.* 34, (1902) 828; *Z. anorg. Chem.* 35, (1903) 333). Pt-Lsgg. werden durch Formaldehyd bei Ggw. von Eiweiß reduziert. S. ROTHENFUSSER (*Z. Unters. Nahr.-Genußm.* 16, (1908) 589; *C.-B.* 1909 I, 466).  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ -Lsg. wird durch Formalin in durch NaOH alkal. gemachter Lsg. in der Hitze reduziert. Sehr voluminöse, beim Ansäuern sich besser sammelnde, doch an den Wänden adhrierende Fällung. F. JEAN u. TRILLAT (*Bull. soc. chim.* [3] 7, (1892) 228). Die braungelben Lsgg. von Formamid oder Formaldehyd und  $\text{PtCl}_4$  werden im Lichte grün, welche Farbe bis zur

Abscheidung des Pt bestehen bleibt. A. BACH (*Genfer Chem. Gesellschaft., 2. Juli 1896*) bei R. E. LIESEGANG (*Phot. Arch.* **37**, (1896) 291; *C.-B.* 1897 I, 141). — 5. *Natriumformiat* reduziert  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  in der Wärme, [ältere Angabe]; in der Kälte nicht; doch wird durch langes Erhitzen, besonders bei Zusatz von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , das Pt quantitativ, zum Teil als Spiegel, reduziert. H. ROSE. Während freie Ameisensäure, auch bei anhaltendem Sieden, die Lsg. nicht zers. — sie reduziert beim Kochen  $\text{PtCl}_4$  zu Metall, BERZELIUS (*Pogg.* **36**, (1835) 8) —, wird das Metall durch Natriumformiat in Pulverform gefällt. DÖBEREINER (*Schw.* **66**, (1832) 298; *Pogg.* **28**, (1833) 180); FR. GÖBEL (*Schw.* **67**, (1833) 75). Natriumformiat reduziert beim Sieden leicht. CLAUS. Durch Versetzen einer salzsauren Lsg. von  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  mit sd. wss. Natriumformiat-Lsg. wird Pt als schwarzes Pulver abgeschieden. B. CORENWINDER u. G. CONTAMINE (*Compt. rend.* **89**, (1879) 907; *C.-B.* 1880, 41).  $\text{PtCl}_4$ -Lsg. wird selbst bei 100° durch eine hinreichende Menge Natriumformiat nicht reduziert (im Gegensatz zum Verhalten von  $\text{PdCl}_4$  [siehe dieses]). R. BÖTTGER (*J. B. Physik. Ver.* 1872 **73**, 11; *C.-B.* 1874, 371). Ueber die Reduktion von  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  mit Natriumformiat s. a. B. SJOLLEMA (*Chem. Ztg.* **21**, (1897) 739). — 6. Pt erhält man aus  $\text{PtO}_2$ , das aus  $\text{PtCl}_4$  mit *Essigsäure* gefällt ist, beim Kochen bei Ggw. der Säure. L. WÖHLER (*Z. anorg. Chem.* **40**, (1904) 436). Alkaliacetat wirkt nicht reduzierend. BRANDES (*Ann.* **9**, (1834) 302). — 7.  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  wird durch *Oxalsäure* reduziert, E. DREYFUSS (*Bull. soc. chim.* [3] **38**, 162; *C.-B.* 1882, 826); nicht durch Alkalioxalat, -citronat oder -benzoat. BRANDES. Ueber die Reduktion von  $\text{PtCl}_4$  durch Kaliumferrooxalat s. J. M. EDER (*Ber. Wien. Akad.* [II] **81**, (1880) 196; *Ber.* **13**, (1880) 500). — 8. *Tartrate*: Alkalitartrat und -racemat reduzieren  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  in der Wärme. [Ältere Angabe]. Aus  $\text{PtCl}_4$ -Lsg. fällt Calcium-, Kalium- oder Ammoniumtartrat Pt beim Erhitzen, die Na-Verb. schon bei gewöhnlicher Temp., Weinsäure oder Kaliumbitartrat selbst nicht in der Hitze. R. PHILLIPS (*Phil. Mag.* [3] **2**, (1833) 94; *Ann.* **5**, (1833) 189; *Pogg.* **31**, (1834) 288). — 9. *Benzol*, *amerikanisches Steinöl*, *persische Naphtha* und andre ähnliche Fl. reduzieren  $\text{PtCl}_4$  zu Metall. G. GORE (*Birmingham Phil. Soc.* 13. Dezember 1883; *Chem. N.* **38**, (1883) 295). — 10. Beim Behandeln einer Lsg. von 0.5 g  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  in 10 ccm W. mit einem *tertiären Amin* (Trimethylamin oder Triäthylamin) auf dem Wasserbade fällt nach einigen Minuten Pt fast quantitativ als schwarzer nl. Nd. aus. Beim Triäthylamin wird dabei deutlicher Aldehydgeruch wahrgenommen. Bei gewöhnlicher Temp. geht dieselbe Rk., nur langsamer, vor sich. L. TSCHUGAEFF (*Ber.* **40**, (1907) 177). — 11.  $\text{PtCl}_4$ -Lsg. wird in der Siedehitze von *Amethylcamphophenolschwefelsäure* reduziert. P. CAZENBUVE (*Compt. rend.* **111**, (1890) 743; *C.-B.* 1891 I, 222). — 12. *Zucker* reduziert die Lsg. von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  in der Wärme nach Zugabe von KOH oder  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . [Ältere Angabe.] Die klare Lsg. von Pt-Salzen in Invertzucker-Lsg. wird beim Erhitzen zu Metall reduziert. D. J. STERN u. J. FRÄNKEL (*Z. angew. Chem.* 1893, 579; *C.-B.* 1893 II, 917).

**IV b. Mechanische Verarbeitung.** — Das beim Glühen des  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  und ähnlicher Verbb. zurückbleibende Pt erscheint als mattgraue weiche schwammige M. Um diesen Platinschwamm in zusammenhängendes Pt zu verwandeln, muß er entweder geschm. oder zusammengeschweißt werden.

**A. Schweißen.** — 1. Das anzuwendende  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  muß möglichst frei von Ir sein, WOLLASTON (*Phil. Trans.* **119**, (1829) 1; *Schw.* **57**, (1829) 67; *Pogg.* **16**, (1829) 158), da ein Ir enthaltendes stets ein sprödes, unter dem Hammer oder der Walze leicht reißendes Metall liefert. M. PETTENKOPFER (*Dingl.* **111**, (1849) 371). Man wäscht es mit k. W., preßt stark aus und erhitzt im Graphittiegel nicht stärker als zur Verjagung des  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und Cl erforderlich ist, damit der Platinschwamm in möglichst lockerem Zustande zurückbleibt. WOLLASTON. Das Erhitzen erfolgt am besten in einer Retorte mit weitem Tubulus. PETTENKOPFER. Man reibt das  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  zwischen den Händen sehr sanft zu Pulver,

beutelt durch Leinwand, zerreibt die darin bleibenden größeren Teile in einer hölzernen Schale mit hölzernem Pistill (und nicht mit einem härteren Körper, durch den das Pt Metallglanz erhalten und dann nicht mehr so gut zusammenschweißen würde), reibt zuletzt mit W. und trennt durch Schlämmen die feineren Teile von den größeren. WOLLASTON. Die im Siebe zurückbleibenden Teile werden nochmals zerrieben und dann wieder abgeseibt. Die zuletzt übrig gebliebenen Plättchen aber werden für weiteres Lösen mit Königswasser bei Seite gestellt, da sie es besonders sind, die im Falle des Mitverarbeitens die Fehler in der Struktur des Pt veranlassen. PETTENKOFER. Endlich wird sämtliches feinere Pulver mit W. zu einem gleichförmigen Brei gemengt und in einem Messingzylinder gepreßt. Dieser ist 17 cm hoch und hat oben 28 mm und unten 31 mm Durchmesser. Sein unteres weiteres Ende ist durch einen Stahlstöpsel, der 6 mm hineingehet und mit Fließpapier umwickelt ist, wodurch das Abfließen des W. begünstigt wird, genau verschlossen. Man streicht das Innere des Zylinders mit Speck aus, stellt den Zylinder in ein mit W. gefülltes Gefäß, füllt ihn selbst mit W. und hierauf völlig mit dem Platinbrei. So entstehen keine Höhlungen und Ungleichheiten. Man legt auf den Platinbrei zuerst eine Scheibe Fließpapier, dann eine Scheibe Wollenzeug, preßt mittels einer hölzernen Keule mit der Hand einen Teil des W. aus, legt noch eine Kupferscheibe auf, die es möglich macht, den Zylinder in horizontaler Lage in eine sehr kräftige Hebelpresse zu bringen, in der ein Stempel auf die Kupferscheibe drückt, und nimmt nach dem Pressen den Stahlstöpsel, der das untere Ende des Zylinders schließt, und hierauf den fest gewordenen Platinkuchen selbst aus dem Zylinder. WOLLASTON. Man preßt in gußeisernen hohlen Formen (besser viereckigen als hohen zylindrischen) mit einer kräftigen hydraulischen Presse oder besser, besonders gegen das Ende, unter einer kräftigen Wurfmaschine. PETTENKOFER. Durch Rotglühen verjagt man das übrige W. nebst dem Fett und erteilt dem Kuchen größere Festigkeit. Hierauf setzt man ihn in einem sehr stark ziehenden, mit Koks gespeisten Windofen 20 Minuten lang einer heftigen Hitze aus, die in den letzten 5 Minuten vermindert wird. Hierbei liegt der Kuchen auf einer mit reinem Quarzsand bestreuten streng flüssigen Thonplatte, die sich 62 mm hoch über dem Rost befindet, und auf die ein zylindrischer Topf so gestülpt ist, daß er das Pt nirgends berührt. Man nimmt den Kuchen noch glühend aus dem Ofen, legt ihn auf die eine Basis und schlägt sogleich mit einem schweren Hammer wiederholt auf die andere. Biegt er sich hierbei, so darf man ihn nicht von der Seite hämmern, wodurch er zerbrechen würde, sondern muß ihn durch entsprechende Schläge auf die Enden wieder gerade machen. Nachdem so der Kuchen hinreichend verdichtet ist, läßt er sich, wie jedes andere duktile Metall, durch Erhitzen und Hämmern in jede beliebige Form bringen. Hat sich das Pt im Feuer mit eisenhaltigen Schuppen überzogen, so überstreicht man es mit einem feuchten Gemenge von gleichen Vol. Borax und Weinstein, glüht es im Windofen auf einer Platinmulde, die mit einem irdenen Topfe überstülpt ist, und taucht es noch heiß in verd.  $H_2SO_4$ , die in wenigen Stunden den Fluß auflöst. D. des Kuchens (mit seinen Zwischenräumen) nach dem Pressen ungefähr 10.0, nach dem heftigeren Glühen 17.0 bis 17.7, nach dem Schmieden 21.25, nach dem Ausziehen zu dickem Draht 21.4, zu höchst feinem 21.5. WOLLASTON. Eine der Methode von WOLLASTON im wesentlichen gleichende beschreibt M. J. EICHFELD (*J. d'Odessa* 1827, 63; *Dingl.* 28, (1828) 447; *J. Franklin Inst.* [2] 2, (1828) 249; *Berz. J. B.* 9, (1830) 106). — 2. Nach dem russischen Verf. zerreibt man den Platinschwamm trocken im Messingmörser mit einem Pistill aus Messing, siebt das Pulver durch ein feines Sieb, füllt es trocken in einen gußeisernen Zylinder, preßt es mit einem Stahlstempel unter einer kräftigen Schraubenpresse stark zusammen, drückt den Zylinder aus der Form, glüht ihn  $1\frac{1}{2}$  Tage lang im Porzellanofen, wobei die Höhe um  $\frac{1}{2}$  und der Durchmesser um  $\frac{3}{16}$  abnimmt, und erhält so völlig schiedbares Platin. SOBOWLEWSKI (*Pogg.* 33, (1834) 99; *Ann.* 13, (1835) 42). Vgl. W. MARSHALL (*Phil. Mag.* [2] 11, (1832) 321; *Ann.* 4, (1832) 210; *Schw.* 65, (1832) 259; *Dingl.* 45, (1832) 205; *Berz. J. B.* 13, (1834) 106). — 3. Man fällt die Lsg. von 100 T. Pt in Königswasser durch die Lsg. von 25 T. KCl und 36 T.  $NH_4Cl$ , trägt den gut getrockneten Nd. in kleinen Mengen, in dem Maße wie er reduziert wird, in einen glühenden Platintiegel ein, glüht, nachdem alles hineingebracht ist, 20 Minuten lang stärker, wäscht die schwammige M. erst mit salzsäurehaltigem W. (um etwa vorhandenes  $Fe_2O_3$  zu entfernen), dann mit sd. reinen, bis das KCl völlig entfernt ist, erhitzt das aus feinen weichen, leicht zusammenschweißenden Blättchen bestehende Pt bis zum Rotglühen, bringt es noch glühend in einen erhitzten polierten gußeisernen Zylinder, der unten auf einem als Unterlage dienenden Holzblock befestigt ist, setzt einen gut passenden polierten Zylinder darauf, erteilt diesem zunächst schwache, hierauf durch eine Ramme heftige Schläge, nimmt den Kuchen heraus, glüht ihn wieder, und preßt ihn wieder im Zylinder. JACQUELAIN (*Ann. Chim. Phys.* 74, (1840) 213; *J. prakt. Chem.* 22, (1841) 22). — 4. Auch Platinfeile von alten Platingeräten läßt sich, nachdem sie zuvor durch Kochen mit HCl gereinigt, mit etwas Platinschwamm gemischt und stark gepreßt ist, zusammenschweißen. BREANT bei WURTZ (*Dictionn.* II, 1036). — Stahlpresse für Pt s. bei H. ABICH (*Pogg.* 23, (1831) 309; *Ann. Min.* [3] 6, (1834) 244). — Ueber die Schweißung im Kleinen (geeignet zu Vorlesungszwecken) s. LIEBIG (*Ann. Chim.*

*Phys.* 62, (1836) 443; *J. Chim. méd.* [2] 2, (1836) 581; *Ann. Min.* [3] 11, (1837) 276; *J. PELOUZE (Compt. rend.* 3, (1836) 421; *J. Franklin Inst.* [2] 20, (1837) 53; *Dingl.* 63, (1837) 281). — Unters. der Schweißbarkeit des Pt bei W. SPRING (*Bull. Acad. Belg.* 49, (1880) 323; *Ann. Chim. Phys.* [5] 22, (1881) 187). — Ueber die Schweißbarkeit des Pt und deren Nutzen in der physikalischen Technik s. C. A. GRÜEL (*Dingl.* 170, (1863) 284). — Schmieden eines Platinbarrens: ANONYMUS (*Am. Chemist* 5, (1875) 394). — Prägung von Platin. A. JOUQUET (*Monit. scient.,* Dezember 1872; *Chem. N.* 26, (1872) 288).

**B. Schmelzen.** — Man erhitzt fein verteiltes Pt in einem Schmelzraum aus gebranntem Kalk, der aus zwei übereinander gelegten rechtwinkligen, mit Eisenblech umgebenen Kalkplatten besteht, von denen die obere schwächer, die untere stärker ausgehöhlt ist. Die obere Platte hat eine (oder bei größeren Oefen mehrere) Durchbohrungen, in die das Lötrohr von oben eingeführt wird. Die untere trägt eine Furche, teils um den Verbrennungsprodukten Ausgang zu verschaffen, teils um das geschm. Metall ausgießen zu können. Das eigens konstruierte [s. das Original] Lötrohr wird mit Leuchtgas und unter einem Quecksilberdruck von 4 bis 10 cm stehendem O gespeist. Der Kalkofen ist auf einem drehbaren Gestell angebracht und für größere Platinmengen aus mehreren Kalkstücken gebildet, die durch Eisenblech zusammengehalten werden. Man gießt in Formen von Gaskohle, von Kalk oder Fe, die mit Graphit eingerieben oder mit 1 mm dicken Platinplatten bedeckt sind. Das Schmelzen ist zugleich ein Feinen, indem verschiedene Verunreinigungen, wie Fe, Cu, Si u. ä., verschlackt, andere, wie Os, verflüchtigt werden. Zum Schmelzen von 1 kg Pt sind je nach der Reinheit des Metalls 60 bis 100 l O erforderlich. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE u. H. DEBRAY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 56, (1859) 385; 61, (1861) 5; *Compt. rend.* 54, (1862) 1139; *J. prakt. Chem.* 87, (1862) 293; *J. B.* 1859, 254; 1861, 890; 1862, 642). Das in Kalk geschm. Pt ist von vollkommener Schmiedbarkeit und Weichheit. In Kohle gibt es kein schmelzbares Metall, sondern eine Legierung von C, Si und Platin. DEVILLE (*Ann. Chim. Phys.* [3] 46, (1856) 199). Weitere Angaben über ihr Schmelzverfahren s. bei DEVILLE u. DEBRAY (*Compt. rend.* 35, (1852) 796; *Dingl.* 127, (1853) 114; *Compt. rend.* 50, (1860) 1038; *J. prakt. Chem.* 80, (1860) 500; *Chem. N.* 2, (1860) 24; *Dingl.* 157, (1860) 64; *Am. J. sci. (Sill.)* [2] 30, (1860) 158; *Répert. Chim. appl.* 4, (1862) 294; DEVILLE (*Compt. rend.* 70, (1870) 256, 287; *Chem. N.* 21, (1870) 94). Ferner s. H. VIOLETTE (*Compt. rend.* 75, (1872) 1027; *Ann. Chim. Phys.* [4] 28, (1873) 469; *Ber.* 5, (1872) 938; *J. B.* 1872, 276; 1873, 291) und die Entgegnung von J. B. DUMAS (*Compt. rend.* 75, 1028; *J. B.* 1872, 277); E. MATTHEY (*Phil. Trans.* [A] 183, (1892) 629; *Proc. Roy. Soc.* 47, (1890) 180; 51, (1892) 447; *Bull. soc. chim.* [3] 4, (1890) 824; *Z. anorg. Chem.* 2, (1892) 479). Ueber den amerikanischen Prozeß der Verarbeitung des Pt s. F. H. S. (*Am. J. sci. (Sill.)* [2] 33, (1862) 124). — Ueber die Schmelzbarkeit des Pt seien hier noch die folgenden Angaben kurz erwähnt [nähere Daten über den Schmp. s. bei den physikalischen Eigenschaften des Metalls]: mittels Holzkohlen, J. J. PRECHTL (*Gilb.* 58, (1818) 111; *Ann. Phil.* 13, (1819) 229); im Fokus der Düse eines mit Holzkohlen geheizten Hochofens, C. AUBEL (*Dingl.* 165, (1862) 278; 168, (1863) 28) [wogegen W. HERAEUS (*Dingl.* 167, (1863) 132)]; ANONYMUS (*Berg- u. hüttenm. Jahrb.* 12, (1863); *Berg- u. hüttenm.-Ztg.* 27, (1863) 195). Unschmelzbar im Porzellanfeuer. W. NASSE (*Schw.* 46, (1826) 80). Schmelzbarkeit in der Lötrohrflamme, W. SKEY (*Trans. New Zealand Inst.* 2, (1869) 155; *Chem. N.* 22, (1870) 268; *Dingl.* 199, (1871) 426); im CO-Gebläse, F. REICH (*J. prakt. Chem.* 33, (1844) 478); E. J. CHAPMAN (*Chem. N.* 23, 33; *J. B.* 1871, 346); im Knallgasgebläse, E. D. CLARK (*Quart. J. Sc.* 2, (1817) 104; *Ann. Phil.* 9, (1817) 89, 194; *Ann. Chim. Phys.* 3, (1816) 39; *Gilb.* 55, (1817) 8; 62, (1819) 339; *Schw.* 18, (1816) 239; 21, (1817) 385); W. MAUGHAM (*Soc. of Arts* 12, (1835) Mai; *Dingl.* 61, (1836) 75); R. HARE (*Am. J. sci. (Sill.)* 33, (1838) 195; 35, (1839) 328; [2] 4, (1847) 37; *J. Franklin Inst.* [3] 13, (1847) 196; 14, (1847) 128; *Proc. Am. Phil. Soc.* 2, (1842) 196; *J. prakt. Chem.* 16, (1839) 512; 19, (1840) 180; *Pogg.* 46, (1839) 512; *Dingl.* 108, (1848) 270); E. F. DÜRRE (*Dingl.* 220, (1876) 324); mittels Elektrizität, C. (*Phil. Mag.* [3] 18, (1841) 442); C. W. SIEMENS u. A. K. HUNTINGTON (*Rep. Brit. Assoc.* 1882, 496; *Chem. N.* 46, 163; *J. B.* 1882, 1354). — Einen Tiegelgeschmelzofen mit Luftvorwärmung zum Schmelzen von Pt-Au-Legierungen beschrieb H. ROESSLER (*Dingl.* 257, (1885) 153). Ein Patent zum Schmelzen von Pt erhielt NEWTON (*Dingl.* 143, (1858) 415). — Ziehen zu feinen Drähten: W. H. WOLLASTON (*Phil. Trans.* 103, (1813) 114; *Gilb.* 52, (1816) 284); A. C. BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* 22, (1823) 123; *Schw.* 30, (1823) 374); A. GALFEE (*Compt. rend.* 85, (1877) 625; *Chem. N.* 36, (1877) 182; *J. B.* 1878, 1114); H. F. READ (*Min. a. scient. Press*; *Polyt. Notizbl.* 40, 223; *C.-B.* 1885, 832). — Pt ist durch Erhitzen mit Ammoniummagnesiumchlorid besser schmiedbar zu machen. ANONYMUS (*J. Franklin Inst.* [3] 52, (1866) 69). — Ueber das Entstehen der Blasen in Platingeräten: A. PLEISCHL (*Pogg.* 63, (1848) 111). — Die verschiedenen große Haltbarkeit von Platintiegeln, die zum Filtrieren und Glühen von Magnesiumphosphat-Ndd. dienen, liegt ausschließlich an der physikalischen Beschaffenheit des Pt, nicht an der verschiedenen Behandlung während der Analyse: Außerordentlich homogene Tiegel sind wesentlich widerstandsfähiger bei der Phosphatanalyse. G. SIEBERT (*Chem. Ztg.*



28, 869; C.-B. 1904 II, 1181). — Endlich mögen an dieser Stelle noch die folgenden älteren Arbeiten über die mechanische Verarbeitung des Pt erwähnt werden: J. S. C. SCHWEIGGER (*Schw.* 7, (1813) 514); JORIS (*Schw.* 11, (1814) 385); SCHOLZ (*Schw.* 12, (1814) 349); LEITNER (*Ann. Phil.* 5, (1815) 20); L. W. GILBERT (*Gill.* 62, (1819) 265).

**IV°. Verunreinigungen. A. Allgemeines. a) Prüfung.** — Pt löst sich, je reiner es von Beimengungen von Ir oder Rh ist, desto leichter in Königswasser. Nach Fällung der erhaltenen Lsg. mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und Erhitzen der Mutterlauge mit  $\text{HNO}_3$  zeigt dunklere Färbung und ein dunkler Nd. die Ggw. von Ir an. [Weitere Angaben im Original.] Ist Rh vorhanden, so schwärzt sich die sehr verd. Lsg. nach einiger Zeit, wenn man überschüssiges KOH und einige Tropfen A. zufügt. Außer den angeführten Verunreinigungen könnten nur Beimengungen von Cr, Fe und Cu vorkommen. C. CLAUS (*Beiträge zur Chemie der Platinmetalle, Dorpat 1854*, 14). — Prüfung von Pt-Tiegeln auf chemische Reinheit durch Thermomagnetismus: T. J. SEEBECK (*Abh. Berl. Akad.* 1822/23, 265; *Schw.* 46, (1826) 101; *Pogg.* 6, (1826) 1, 114, 265). Hierzu s. O. L. ERDMANN (*J. techn. Chem.* 2, (1828) 89).

b) *Wirkung.* — Das Blasig-, Rissigwerden usw. der Platintiegel nach kurzem Gebrauch im Feuer ist auf die Anwesenheit von Rh und Pd zurückzuführen, welche Metalle vom C des Leuchtgases erheblich angegriffen werden. [Siehe bei Rh und C, sowie bei Pd, Metall.] TH. WILM (*Ber.* 14, (1881) 879). Die Brüchigkeit des Pt wird durch Si bedingt. E. REICHARDT (*Arch. Pharm.* 205, 123; C.-B. 1874, 595). S. a. die Angabe von HARTLEY unter V, A, b,  $\epsilon$ ), S. 51.

**B. Einzelnes.** — Das reinste käufliche Pt von JOHNSON, MATTHEY u. Co. enthält noch 0.02% Verunreinigungen (vorwiegend Ag und Rh). L. LÖWENHERZ (*Z. Instrum.* 11, (1890) 167). Seit 1890 wurde von HERAEUS ein Verfahren ausgearbeitet, nach dem man ein Pt mit nur 0.01% Verunreinigungen (vorzugsweise Ir) erhält. J. WEINECK (*Z. angew. Chem.* 1892, 34). — Als mögliche (die kristallinische Struktur und Brüchigkeit des Pt bedingende) Verunreinigungen kommen zufolge spektroskopischer Unters. in Betracht P und C (die beim Aufarbeiten von altem Pt oder beim Schmelzen im elektrischen Ofen in das Metall gelangt sein können), nicht Zn, Cd, Cu, Ag, Hg, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Te, Ni, Co, Al, Au, Cr, In, Tl, Ir, Fe, Silicium. W. N. HARTLEY (*Phil. Mag.* [6] 4, 84; C.-B. 1902 II, 338). Ein Stück brüchiges, durch und durch kristallinisches Pt von D. 20.905 enthielt 99.430% Pt, 0.466 Cu, 0.013 Fe, 0.30 Silicium. REICHARDT. S. ferner über Verunreinigung von Pt mit Ba: K. KRAUT (*Z. anal. Chem.* 4, 369; *J. B.* 1865, 282); mit Cr: A. VOGEL, THUMBACH u. KRAUS (*N. Repert.* 22, 392; C.-B. 1873, 632); mit Zn: VILLIERS u. BORG (*Compt. rend.* 116, (1893) 1524); mit Tl: WARREN (*Chem. N.* 55, (1887) 241; *Monit. scient.* [4] 1, (1887) 1103); mit Fe: A. CLASSEN (*Ber.* 23, (1890) 938); mit Cu: C. CHR. HOFMANN (*Trans. Soc. Canada* 17, (1887); *Z. Kryst.* 15, (1889) 128); HUSSAK (*Z. prakt. Geol.* 14, (1906) 284). In 5 g reinem Pt von Heraeus konnten Verunreinigungen mit andern Platinmetallen nicht nachgewiesen werden. F. MYLIUS u. R. DIETZ (*Ber.* 31, (1898) 3188). Handels-Pt enthält stets Ir, W. P. WHITE (*Phys. Rev.* 23, (1906) 466); gewöhnlich 2 bis 3%. MYLIUS u. F. FOERSTER (*Ber.* 25, (1892) 681; *Z. Instrum.* 12, (1892) 93). Bei wiederholten Scheidungen von Gemengen und Legierungen edler Metalle, die aus den bei Anfertigung künstlicher Gebisse abgefallenen Feilspänen oder aus Bruchstücken alter Gebisse bestanden, wurde ein nicht unbedeutender Gehalt des verarbeiteten Pt an Os festgestellt. G. C. WITTSTEIN (*Dingl.* 179, (1861) 299; *Arch. Pharm.* [2] 125, (1866) 242; *Viertelj. prakt. Pharm.* 15, (1866) 14; *Pharm. Z. Rusl.* 4, (1866) 475; *Z. anal. Chem.* 5, (1866) 98). Os kommt als Verunreinigung von Pt kaum in Betracht, da es gewöhnlich schon bei der Darst. des Pt als  $\text{O}_2$  entfernt wird. MYLIUS u. FOERSTER (*a. a. O.*, 673). — Im reinsten Pt wurden gef. 0.01% Rh, 0.01 Ag (JOHNSON u. MATTHEY); 0.001 Fe, Spur Ir (HERAEUS); 0.02 Ir (HERAEUS, 1890). Platintiegel von HERAEUS (I) und gereinigtes Pt des Handels (II) zeigten folgende Zuss.:

	Pt	Ir	Rh	Pd	Ru	Fe	Cu	Summe
I	96.90	2.56	0.20	Spur	0.02	0.20		99.58
II	99.28	0.32	0.13		0.04	0.06	0.07	99.90

MYLIUS u. FORRSTER (*a. a. O.*, 683). Die folgenden Analysen von Pt werden in *Min. Ind.* 1902, 384 nach SCHNABEL (*a. a. O.*, 819) angeführt [dort ist auch die oben mit II bezeichnete Analyse angegeben, doch irrümlicherweise mit 99.29 statt 99.28% Pt];

Pt	Rh	Fe	As
99.9	0.01	0.001	0.01

Nach Darst. (4) unter IV<sup>a</sup>, 1, B, a) [S. 25] wurden folgender Zus. erhalten:

	$\alpha$ )	$\beta$ )	$\gamma$ )	$\delta$ )	$\epsilon$ )	$\zeta$ )	$\eta$ )
Pt	96.10	94.09	90.70	96.80	90.50	93.00	94.00
Ir	2.40	2.98	7.90	2.10	7.20	3.70	5.70
Rh	1.50	2.93	1.40	1.10	2.30	3.30	0.30,

und zwar aus den folgenden Erzen [S. 17]:  $\alpha$ ),  $\beta$ ),  $\gamma$ ) aus kolumbischem Erz Nr. 8, 42, 60;  $\delta$ ) und  $\epsilon$ ) aus kalifornischem Erz Nr. 11 und 62;  $\zeta$ ) und  $\eta$ ) aus russischem Erz Nr. 56 und 63. DEVILLE u. DEBRAY bei KERL. Nach (1) unter IV<sup>a</sup>, 1, C. [S. 29] dargestelltes Metall ergab 99.892 bzw. 99.890% Pt, 0.065 bzw. 0.070 Rh, 0.029 bzw. 0.023 Ir, 0.014 bzw. 0.017 Verlust. O. J. BROCH, H. SAINT-CLAIRE DEVILLE, J. S. STAS (*Procès verbaux des séances de 1879 du comité intern. des poids et mesures, Paris 1880, 156*).

**V. Formen des Platins.** — Uebersicht: A. Kristalle, S. 48 — B. Metallbaum, S. 51 — C. Ueberzüge und Spiegel S. 51 — D. Kontaktkörper, S. 55 — E. Fein verteiltes Platin, S. 56 — F. Kolloides Platin, S. 59.

**A. Kristalle.** a) *Beschreibung.* — [Natürliche Kristalle des Erzes s. S. 15.] — Regulär. J. W. RETGERS (*Z. physik. Chem.* 14, (1894) 1); F. RINNE (*N. Jahrb. Miner.* 1894 I, 45; *C.-B.* 1894 II, 1005). Oktaedrisch. F. LIMMER (*Chem. Ztg.* 31, (1907) 1025). {111} und {111}, {100} beim Erhitzen von Pt mit Quarz oder Topas. JOLY (*Nat.* 43, (1891) 541). {111} und {100}, {110}, auch Zwillinge nach {111} beim Erhitzen von Platinblech in einem Gemenge von Cl, CO und Luft. TÖRNEBOHM (*Geol. Fören.* 13, (1891) 81). S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig 1906, I, 41*). Glänzende Oktaeder oder Cubooktaeder erhielt J. J. EBELMEN (*Compt. rend.* 32, (1851) 710; *Ann.* 80, (1851) 212). Durch Sublimation von Pt unterhalb des Schmp. erhält man Kristalle, die u. Mk. größtenteils kleine reguläre sehr gut ausgebildete Oktaeder darstellen. Einige zeigen Kombinationen von Würfel und Oktaeder, bisweilen auch von Würfel und Tetraeder. Die Länge der Kristalle wechselt zwischen 0.014 mm und 0.0085 mm. A. GUNTZ u. H. BASSETT jr. (*Bull. soc. chim.* [3] 33, (1905) 1306). Der Bruch zeigt deutlich kristallinische Struktur. F. MYLIUS u. R. DIETZ (*Ber.* 31, (1898) 3188). Ueber Metallstruktur und Farbe s. a. G. T. BEILBY (*Rep. Brit. Assoc.* 1901, 604; *Z. Kryst.* 37, 294; *C.-B.* 1903 II, 13).

b) *Entstehung.*  $\alpha$ ) *Durch mechanische Behandlung.* — U. Mk. zeigen sich beim Pt (wie bei sämtlichen untersuchten Metallen) während des Pressens Verschiebungen innerhalb der Kristallkörner, die zur B. von Gleitstreifen führen. J. A. EWING u. W. ROSENHAIN (*Phil. Trans.* [A] 193, (1900) 353; *N. Jahrb. Miner.* 1901 II, 171). Ein Vergleich des mkr. Aussehens von poliertem Pt vor und nach Einw. von Zug zeigt, daß viele der einzelnen großen oder primären Kristallkörner, die die M. bilden, unter dem Einfluß des Zuges zahllose feine Zug- oder Gleitstreifen oder sonstige Andeutungen kristallinischen Gleitens anweisen. Außerdem erscheint eine Anzahl äußerst feiner die Natur des kristallinischen Gleitens andeutender Linien. Die Orientierungsrichtung jedes primären Kristallkorns beeinflusst deutlich die Richtung der Gleitstreifen. [Abbildungen bei 120- und 250facher linearer Vergrößerung und weitere Einzelheiten im Original.] TH. u. CH. R. ANDREWS (*Proc. Roy. Soc.* 70, (1902) 250).

$\beta$ ) *Durch Einwirkung von Wärme.* — Platindraht ist an und für sich unkristallinisch, wird aber durch Erhitzen zur Rotglut kristallinisch. (Durch Königswasser nachweisbar.) Damit hängt wohl auch die nach dem Glühen gesteigerte Leitfähigkeit für den elektrischen Strom zusammen. S. KALISCHER (*Verh. physik.*

*Ges. 3. März 1882; Carl's Rep. 18, (1882) 292; Ber. 15, (1882) 708*). Wiederholung dieser Angaben und Prioritätsanspruch gegen HOLBORN u. HENNING [s. unten]: KALISCHER (*Physikal. Z. 4, (1902,03) 854*). Beim allmählichen Erhitzen von  $\text{PtCl}_4$  in der Muffel werden selbst mit bloßem Auge erkennbare, u. Mk. vorzügliche Flächen und Kanten zeigende Kristalle erhalten. L. PIGEON (*Ann. Chim. Phys. [7] 2, (1894) 442*). Mkr. Kristalle erhält man durch Sublimation unterhalb des Schmp. [Näheres bei a.] GUNTZ u. BASSETT jr. Kleine Kristalle (bis  $200 \times 100 \mu$  groß, viele von  $80 \mu$  im Durchmesser) in guter Ausbildung erhielten beim Verstäuben von Pt im elektrischen Ofen G. A. HULETT u. H. W. BERGER (*J. Am. Chem. Soc. 26, (1904) 1515*). Im elektrischen Ofen im Kohlentiegel zum Sieden erhitztes Pt [Näheres siehe unter VI<sup>b</sup>, B., g) (S. 81)] zeigt nach dem Erkalten Drusen, von denen einige mit kleinen metallischen Kristallen ausgekleidet sind. An den graphitierten Wänden des Tiegels findet sich oft eine graue Schicht von kleinen Kügelchen und mkr. kleinen kubischen Kristallen. Die an den k. Stellen kondensierte M. gibt nach Behandlung mit verd. Essigsäure zahlreiche Tröpfchen und manchmal kleine glänzende kristallinische Lamellen. H. MOISSAN (*Compt. rend. 142, (1906) 192*). Das bei  $1300^\circ$  in geringem Maße sublimierte Pt bildet hexagonale Platten mit Metallglanz. Sir W. CROOKES (*Proc. Roy. Soc. [A] 86, 461; C.-B. 1912 II, 232*). Fein verteiltes Pt hat an sich die Neigung, bei längerem Erhitzen kristallinisch zu werden. LIMMER. An Pt, das bis  $1670^\circ$  erhitzt war, tritt u. Mk. ein kristallinisches Gefüge auf. [Abbildung im Original.] L. HOLBORN, F. HENNING u. L. AUSTIN (*Abh. Phys.-Techn. Reichsanst. 4, (1904) 96*); HOLBORN u. HENNING (*Ber. Berl. Akad. 1902, 936*). An Platindrähten, die mehrere Tage einer dem Schmp. nahe liegenden Temp. ausgesetzt worden sind, zeigt sich eine kristallinische Struktur mit Kristallisation nach Würfel und Oktaeder. SORÈZE (*Berggeist 1859, Nr. 48; Berg- u. hüttenm. Ztg. 19, (1860) 27*). [S. a. unter a) und b, ε].

γ) *Durch Behandlung mit Gasen.* — Erhitzt man ein Platinnetz von 2 bis 3 mm dicken Platindrähten mehrere Tage im (behufs Hemmung der Rk. mit einigen Prozent CO und  $\text{CO}_2$  versetzten) H-Strom, so erhält man deutlich zusammenhängende Würfel und Oktaeder. A. F. NOGUÈS (*Compt. rend. 47, (1858) 832*). Die Oberfläche eines beständig gebrauchten, oft 4 Stunden der Flamme des Bunsenbrenners ausgesetzten Platintiegels [Abbildung im Original] zeigt bei 30-facher linearer Vergrößerung eine für die Aetzoberfläche eines kristallinischen Metalls charakteristische Musterung. Die genauere Unters. ergibt eine Menge von Aetzfiguren, ein Beweis für die genuinen Metallkristalle, die an der Oberfläche durch chemische Reagentien irgend welcher Art geätzt sind. Das Bild wird durch Einw. von Königswasser verstärkt, läßt sich auch an neuem Pt durch langes Erhitzen im O-Injektorofen in O-Atm. hervorrufen, stammt also nicht von einer oberflächlich gebildeten Pt-C-Verb. Das „veränderte“ Pt ist in h. Zustand sehr weich und brüchig. Der Bruch ist so kristallinisch wie bei brüchigem Zn. [Näheres im Original.] Es handelt sich also nur um eine Rekristallisationserscheinung. W. ROSENHAIN (*Proc. Roy. Soc. 70, (1902) 252*). Glänzende Kristalle von metallischem Pt setzen sich auf einem durch Elektrizität zum Glühen gebrachten Platindraht ab, wenn man Cl auf ihn wirken läßt. Bei der Einw. von Br erfolgt die Kristall-B. nicht. W. R. HODGKINSON u. F. K. S. LOWNDES (*Chem. N. 58, 187, 223; J. B. 1888, 660*). Beim Erhitzen im Porzellanrohr auf etwa  $1400^\circ$  in einer Atm. von inertem Gas wird Pt, wenn man einige Blasen Cl darauf leitet, an den etwas kälteren Teilen des Rohrs in sehr kleinen Kristallen abgeschieden. TROOST u. HAUTEFEUILLE (*Compt. rend. 84, (1877) 947*). Durch Leiten von Cl über hell glühendes Pt erhält man schön ausgebildete kompakte glänzende Kristalle. [Ohne Vergrößerung erkennbare Formen im Original.] F. SEELHEIM (*Ber. 12, (1879) 2067*). — [S. a. unter a).]

δ) *Durch Einwirkung von Königswasser.* — Nach Einw. von Königswasser zeigen geschm. Platinkügelchen Kristall-Flächen. [Formen im Original] J. W. MALLET (*Am. J. sci. (Sill.)* [2] 20, (1855) 340; *J. prakt. Chem.* 67, (1856) 252; *J. Franklin Inst.* [3] 31, (1856) 139; *J. B.* 1855, 420). Bei zwei Monate langem mäßigen Erhitzen einer Platinplatte in Königswasser wird die Oberfläche kristallinisch und besteht aus Oktaedern und Tetraedern, PHIPSON (*Chem. N.* 5, (1862) 144) [ähnlich NOBLE (*Chem. N.* 5, (1862) 168)]; wahrscheinlich verzerrten Oktaedern. LIMMER. Pt zeigt bei 24-stündiger Einw. von Königswasser bei gewöhnlicher Temp. auf seiner Oberfläche die B. von oktaedrischen und tetraedrischen Schüppchen. Beim Erwärmen erfolgt die B. schon nach wenigen Minuten. Selbst ein Blech von 0,025 mm Dicke zeigt nach dem Anätzen eine kristallinische moiréartige Struktur. KALISCHER. Die mkr. Unters. einer mit sd. Königswasser (4 T. HCl, D. 1,2, und 1 T. HNO<sub>3</sub>, D. 1,42) angeätzten Platinoberfläche ergab bei 50- bis 360-facher linearer Vergrößerung [Abbildungen im Original] Folgendes: Die größeren oder primären Kristallkörner bestehen aus unregelmäßigen Polygonen von verschiedener Form. Die kleinen oder sekundären Kristalle befinden sich in der M. in verschiedenen Orientierungsstellungen. Doch ist die Orientierung im allgemeinen dieselbe oder in derselben Ebene wie die Grundfläche eines jeden größeren Metallkorns, anders in jedem einzelnen größeren Kristall. In einigen Teilen der M. beobachtet man kleine dreieckige Kristalle (wohl nur Durchschnitte anderer Kristalle). Die allgemeine mikrokristalline Struktur des Pt hat einen allotriomorphischen Charakter und ist abgeleitet von einem System von durcheinandergelagerten Würfeln und Oktaedern, mit besonders häufig wahrnehmbaren kubischen und hexagonalen Formen. Größe der größeren Kristalle 0,005 bis 1 mm, der kleineren 0,005 bis 0,175 mm. Die kleineren Kristalle sind wahrscheinlich auch ihrerseits aus noch kleineren kristallinischen Verzweigungen aufgebaut. TH. ANDREWS (*Proc. Roy. Soc.* 69, (1902) 433).

ε) *Sonstige Bildungsweisen von Kristallen.* — Durch anodischen Angriff in HCl erhält man bei reinem Pt eine streifige, beim technischen eine körnige Oberflächenstruktur. Dies hängt wohl mit der mechanischen Herst. des Metalls zusammen. F. BRAN (*Z. Elektrochem.* 8, (1902) 198). Glüht man bei sehr hoher Rotglut starkes Platinblech mehrere Stunden im mit Salpeterkristallen zur Hälfte gefüllten bedeckten Porzellantiegel, der zum Schutz in einem größeren Thontiegel steht, so erhält man mkr. kleine oktaedrische Kristalle an den Wänden des Tiegels und auf der Oberfläche der geschm. M. Die Kristalle sind unl. in HCl oder HNO<sub>3</sub>, ll. in Königswasser. O. KÖTTIG (*J. prakt. Chem.* 71, (1857) 190). Die Kristalle sind unvollkommen ausgebildete Oktaeder von prachtvollem Glanz. O. L. ERDMANN (*J. prakt. Chem.* 71, (1857) 190). Durch Einw. von CuCl<sub>2</sub> auf Platinschwamm entstehen Kristalle mit außerordentlich vollkommenem Reflexionsvermögen. F. LIMMER (*Chem. Ztg.* 31, (1907) 1025). Pt geht aus der Zers. von PtFl<sub>2</sub> durch Rotglut in krist. Zustand hervor (schon mit bloßem Auge sichtbar). MOISSAN (*Compt. rend.* 109, (1889) 808; *Ann. Chim. Phys.* [6] 24, (1890) 285). Durch Zers. des PtCl<sub>4</sub> bei bestimmter Temp. erhält man kleine cubooktaedrische Kristalle. S. CLOEZ (*Bull. soc. chim.* [2] 5, (1866) 162). Wenn man K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> bis zum Schmelzen erhitzt und etwa eine Stunde geschm. erhält, wandelt sich der gebildete Platinmohr in sehr glänzende Platinblättchen, wohl von oktaedrischem Charakter, um. JACQUELAIN (*Ann. Chim. Phys.* 74, (1840) 213; *Ann.* 40, (1841) 289; *J. prakt. Chem.* 22, (1841) 22). Die von K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> (aus K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> reduziert) abfiltrierte Lauge hinterläßt nach dem Verdampfen und etwa einstündigem starken Glühen im Porzellantiegel Pt in sehr schönen, wenn auch stark verwachsenen Kristallen. Es wird erhalten Platinschwamm beim Glühen von Platinmohr (mit schönen dendritischen Bildungen), PtCl<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> und (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, dagegen kleine aber deutliche Oktaeder beim Glühen von K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Wird das K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> zusammen mit viel KCl geschm., so sind die Kristalle nicht wesentlich größer als bei K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> allein, jedoch weniger verkettet. Beim Erhitzen mit KCl bleibt Platinschwamm ziemlich unverändert, gibt dagegen beim Erhitzen mit CuCl<sub>2</sub> teilweise sehr schöne größere

Oktaeder, im übrigen hochkristallinisches schuppenförmiges Pt. [Anschauungen über die Art des Kristallisationsvorganges im Original.] LIMMER. — Ursache der Texturänderung von Pt beim Erhitzen mit schwarzem Blei: J. F. DANIELL (*Phil. Trans.* 121, (1831) 456; *J. techn. Chem.* 15, (1832) 459; *Phil. Mag.* 1, (1832) 261). — Der spröde und kristallinische Charakter von Bruchstücken (von für zahnärztliche Zwecke gebrauchtem Pt) ist höchst wahrscheinlich durch winzige Mengen P oder C veranlaßt. W. N. HARTLEY (*Proc. Chem. Soc.* 18, 30; *C.-B.* 1902 I, 625).

**B. Metallbaum.** — Pt zeigt bei geeigneter Kühlung eine dendritische Struktur. W. CAMPBELL (*J. Franklin Inst.* 154, (1902) 131). S. a. oben bei A., b, e) die Angabe von LIMMER. — Eine stahlgraue, feste und spießige Platinvegetation fällt Zn aus verd. Lsg. von  $\text{PtCl}_4$ . G. F. WACH (*Schw.* 58, (1830) 60). Einen festen astreichen metallisch glänzenden Baum, der abnehmbar und feilbar ist, erhält man aus  $\text{PtCl}_4$ -Lsg. (1 g Salz) an 1 mm dickem, unten nur  $1\frac{1}{2}$  mm breiten, oben etwa doppelt so breiten kathodischem Zn, das man mit Papier umwickelt hat. [Weitere Einzelheiten im Original.] W. HOLTZ (*Physikal. Z.* 7, (1906) 661).

**C. Ueberzüge und Spiegel.** a) *Ueberzüge auf Metallen.* α) *Auf trockenem Wege.* — Um Cu mit einem Ueberzug von Pt zu versehen, versilbert man das Cu zuerst und schweißt dann das Pt auf die versilberte Fläche. LABONTÉ u. DEPUIS (*Report of Pat. Inventions* 1828, 580; *Dingl.* 33, (1829) 129; *J. Franklin Inst.* [2] 6, (1830) 176). Durch Druck bei Rotglut gelingt es, Cu mit gut haftendem Pt zu überziehen. Die Anwendung von Platinamalgam (in der Art wie beim Vergolden mit Goldamalgam, nur unter Gebrauch von  $\text{PtCl}_4$  statt  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ) liefert keine guten Ergebnisse. E. MELLY (*J. prakt. Chem.* 16, (1839) 233). Man plattiert Cu, Messing usw. mit Pt, indem man die gereinigte noch feuchte Fläche des zu überziehenden Metalls mit sehr feinem Platinschwamm völlig bestreut, nach völligem Trocknen zwei bis fünf dünne Platinfolien (je nach der gewünschten Dicke des Ueberzugs) auflegt (die oberste Folie, die größte von allen, muß sich um die Ränder der zu überziehenden Platte umbiegen lassen), ein oberflächlich oxydiertes Cu-Blech darüber bringt und an den Kanten umfalzt, die Platte zwei- bis dreimal bei mäßigem Druck durch ein Walzwerk gibt, schnell zur Rotglut erhitzt, durch die enger gestellte Walze so oft gehen läßt, bis die Platte etwa die doppelte Länge erreicht hat, die zum Teil schon abgeblätterte Cu-Umhüllung völlig abzieht, schwach ausglüht und endlich so lange auswalzt, bis das Blech die gewünschte Form erreicht hat. Statt der Anwendung des Platinschwamms kann man auch vor dem Plattieren mit dem Pt die Platte einfach versilbern und dann wie oben verfahren. Um Ag mit Pt zu dublieren, genügt es, die beiden reinen Metalle in der Hitze zusammen zu schweißen. C. BROMEIS (*Dingl.* 116, (1850) 285). Man walzt beide Metalle unter einem sehr starken Druck in der Kälte; oder man bringt die gereinigten beiden Metalle paarweise zwischen Eisenplatten (die bei Plattierung des Cu zur Vermeidung der Adhäsion mit Knoblauch abgerieben werden müssen), bindet den ganzen Stoß zwischen zwei Stahl- oder Eisenplatten fest, bringt auf Rotglut, preßt oder hämmert und walzt dann die vereinigten Metalle beliebig aus. SAVARD (*Pract. Mech.* J. 6, (1854) 256; *Dingl.* 131, (1854) 413).

β) *Auf nassem Wege.* β<sup>1</sup>) *Direkt.* 1. *Ueberzüge auf Kupfer oder Messing.* — Auf nassem Wege gelingt das Ueberziehen mit Pt, wenn man die folgenden Vorsichtsmaßregeln beachtet: Die Lsg. muß zu Anfang neutral oder alkal. (durch Versetzen der Lsg. des Pt in Königswasser mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), sehr verd. und 60° warm sein. Die Berührung mit dem gehörig polierten Metall darf nur kurze Zeit dauern. Das mit Pt überzogene Metallstück muß sogleich mit reinem W. abgewaschen und getrocknet werden. Das beste Ergebnis liefert gut poliertes Messing. [Weitere Einzelheiten im Original.] E. MELLY (*a. a. O.*, 236). Zum Ueberziehen von Cu löst man 1 T. festes  $\text{PtCl}_4$  in etwa 100 T. W., gibt zur Lsg. 8 T. reines NaCl, R. BÖTTGER (*Ann.* 39, (1841) 176), oder noch besser 1 T.  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  und 8 T.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , BÖTTGER, ANONYMUS (*J. Franklin Inst.* [3] 6, (1843) 357), WILDE (*Arch. Pharm.* 148, (1859) 112; *Dingl.* 153, (1859) 238), ANONYMUS (*Bull. soc. chim.* [2] 1, (1864) 302), überschüttet beides in einer Porzellanschale mit 32 bis 40 T. W., erhitzt zum Sieden und bringt die mit verd. KCl und Sand blank gescheuerten Gegenstände hinein. Nach wenigen Sekunden kann man herausnehmen, mit geschlämmter Kreide putzen, waschen und trocknen. BÖTTGER. Um kleine Gegenstände aus Cu usw. mit ganz wenig Pt zu überziehen, legt man sie einfach in ein siebartig durchlöcherteres Gefäß aus Zn, taucht dieses in eine 60° w., mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  versetzte, etwas Stärke-zucker und NaCl enthaltende Lsg. von  $\text{PtCl}_4$ , wenige Augenblicke ein, wäscht und trocknet in Sägespänen. BÖTTGER (*J. B. Physik. Ver.* 1866/67; *Dingl.* 188, (1868) 252).

2. *Auf andern Metallen.* — Man taucht Fe in eine saure Lsg. von Pt in Königswasser. Die Platinierung erfolgt viel schneller als auf Silber. J. A. PATERSON (*Mech. Mag.* 33, (1840) 20). Man versieht Fe zunächst mit einem aus Pb und Cu bestehenden Ueberzug [Näheres im Original] und bringt dann in das Pt-Bad, das man folgendermaßen erhält: Man rührt das aus 10 kg Pt erhaltene  $\text{PtCl}_4$  mit 5 kg Ae. an, läßt an der Luft stehen, bis der Ae. verdampft ist, vermengt mit einem aus 20 kg Bleiborat, 11 kg Mennige und etwas Lavendelöl bestehenden Brei und gibt dem Gemenge 50 kg Amylalkohol zu. Man trocknet an der Luft und glüht bei mäßiger Temperatur. J. H. JOHNSON (*Engl. P. vom 21. Juli 1876; Ber.* 10, (1877) 1974). Man platinirt Al-Schalen durch Anreiben mit schwach alkal. gemachter  $\text{PtCl}_4$ -Lsg. Durch wiederholtes Anreiben wird die Pt-Schicht verstärkt. A. GAWALOWSKI (*Z. anal. Chem.* 41, 618; *C.-B.* 1902 II, 1522). — Man bestreicht Metall mit  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  und Bleiborat und erhitzt. A. P. G. DAUMESNIL (*D. R.-P.* 10059 (1879); *C.-B.* 1880, 496). — Ein Gemenge von 1 T.  $\text{PtCl}_4$ , 10 T. Gummi arabicum und 12 T. W. gibt auf Zn sogleich sammetschwarz hervortretende Schriftzüge. R. BÖTTGER (*J. prakt. Chem.* 9, (1865) 440; *Dingl.* 176, (1865) 307).

3<sup>2</sup>) *Unter Anwendung des elektrischen Stroms.* 1. *Allgemeines.* — Als Bäder zur elektrolytischen Platinierung eignen sich solche aus Alkaliplatinaten, -platinoxalaten und -phosphaten. [Einzelheiten unten.] — Von den als Bädern vorgeschlagenen Lsgg. von Natriumplatinodoppelphosphat ohne ROSELEUR u. LANAUX, und mit Zusatz von NaCl und Borax, BRIGHT PLATINUM PLATING CO., und von  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  in Natriumcitrat, BÖTTGER, [Näheres über diese Lsgg. und Literatur s. unten], liefert jede zunächst gute Ergebnisse, dann aber schlechte wegen der Verunreinigung der Bäder mit den bei der Elektrolyse gebildeten sekundären Produkten. WM. H. WAHL (*J. Franklin Inst.* [3] 100, (1890) 63; *Chem. N.* 62, (1890) 33, 40).

2. *Einzelne Bäder.* — *Alkaliplatinat:* Man elektrolysiert mit überschüssiger Pt- oder Kohlen-Anoden-Oberfläche eine Lsg. von 60 g  $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  und 240 g KOH (oder NaOH) in 5 l W. [Einzelheiten über die Darst. der Lsg. im Original] mit etwa 2 Volt bei nicht mehr als 40°. Zugabe von etwas Essigsäure ist günstig zur Erzielung schwerer Nd. Fast silberweißer Nd. auf polierten Cu- und Messingoberflächen. Fe, Ni, Sn, Zn oder Argentan müssen vorher dünn elektrolytisch verkupfert werden. WAHL.

*Alkaliplatinchloride:* Zum Platinieren von Cu oder Messing eignet sich eine Lsg. von  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  in KOH, RUOLZ bei R. BÖTTGER (*J. prakt. Chem.* 30, (1843) 267; *Ann.* 47, (1843) 344); nicht. PETZOLD bei BÖTTGER; BÖTTGER. Als geeignete Lsg. dient eine sd. bereitete von  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  in W., der noch einige Tropfen mäßig h.  $\text{NH}_3$  zugefügt worden sind. Aus dieser Lsg. erhält man das Pt als metallisch glänzenden festen Ueberzug. BÖTTGER. Für Cu eignet sich als Lsg. sehr gut verd.  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6$ , das einen weit helleren, weißen Ueberzug liefert als  $\text{PtCl}_4$ . R. BÖTTGER (*Ann.* 35, (1840) 351). Man löst 1 g trocknes  $\text{PtCl}_4$  in wenig W., fügt eine Lsg. von KCl hinzu, solange sich noch ein gelber Nd. bildet, gießt die Fl. behutsam ab und kocht den Nd. mit einer konz. Lsg. von KOH, bis er sich völlig gelöst hat. J. WEISS (*Die Galvanoplastik, Wien, Pest, Leipzig 1878, 179*). Dieses Bad macht man wirksamer durch einige Zusätze, hauptsächlich von festem  $\text{PtCl}_4$  und KCN und erhitzt vor dem Elektrolysieren bis nahe zum Sieden, schließt den Strom aber erst nach Entfernung des Brenners. So erhält man außerordentlich schöne und homogene Spiegel von beträchtlicher Härte, die nur schwer von Glas geritzt werden. W. RATHENAU (*D. Absorption d. Lichts in Metallen, Dissert., Berlin 1889, 18*). Man gibt zu einer Lsg. von  $\text{PtCl}_4$  so lange fein gepulvertes  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , bis kein Aufbrausen mehr wahrzunehmen ist, löst eine kleine Menge Stärkezucker darin auf und gibt endlich so viel NaCl zu, bis beim Platinieren das sich anscheidende Metall nicht mehr schwärzlich, sondern rein weiß erscheint. BÖTTGER (*J. B. Physik. Ver.* 1866/67; *Dingl.* 188, (1868) 252).

**Alkaliplatinphosphate:** Man fällt die Lsg. von 15 g gut abgedampftem und dadurch möglichst von Säure befreitem  $\text{PtCl}_4$  in 200 g W. durch Zusatz von 160 g  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , vermischt den Nd. samt Fl. mit einer filtrierten Lsg. von 750 g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  und 400 g  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  in 15 l W. und läßt die Mischung 4 Stunden lang kochen. Das stark sauer gewordene Bad läßt sich auch für dickere Pt-Ndd. anwenden. Wenn es durch längeren Gebrauch zu sauer geworden ist, neutralisiert man mit  $\text{NaOH}$  oder  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Aus einem Platinierungsbad von  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  schlägt sich das Pt minder weiß nieder. Auch ist ein stärkerer Strom nötig. ROSELEUR u. LANAUX (*Brevet; Polyt. C.-B.* 1855, 57; *Dingl.* 138, (1855) 318). Die angegebenen Gew.-Verhältnisse sind falsch. Es sind zu nehmen: 60 g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , 30 g  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  in 180 g W., 15 g  $\text{PtCl}_4$  in 60 g W. und 30 g  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  in 180 g Wasser. BÖTTGER (*Polyt. Notizbl.* 1855, Nr. 4; *Dingl.* 138, (1855) 318). Man versetzt eine Pt-Lsg. mit Lsgg. von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , kocht und fügt während des Siedens eine entsprechende Menge  $\text{NaCl}$  hinzu. W. A. THOMS (*Amer. P.* 367 731 (1887); *Engl. P.* 10 477 (1886); *Chem. Ztg.* 11, (1887) 1026). [In *C.-B.* 1887, 1215 ist diese Angabe irrtümlicherweise dem *D. R.-P.* 40 482 zugeschrieben.] Zur Erzielung eines schon ohne Politur blanken Platinüberzugs verwendet man folgendes Bad: Man gibt zu neutraler Lsg. von 28 g  $\text{PtCl}_4$  eine schwache Lsg. von 560 g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , ferner eine solche von 112 g  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  und kocht, indem man während des Siedens eine Lsg. von 28 g  $\text{NaCl}$  und eine solche von 9 bis 10 g Borax hinzusetzt. Die Lsg. soll dann  $4\frac{1}{2}$  l ausmachen. Während des Gebrauchs des Bades ergänzt man es durch Zusatz der Lsgg. von  $\text{NaCl}$  und  $\text{PtCl}_4$ . THE BRIGHT PLATINUM PLATING CO. (*D. R.-P.* 42 418 (1887)). Man löst (so erhält man Pt (Ir und Pd) in Form glänzender Ueberzüge)  $\text{PtCl}_4$  in W., versetzt mit  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , erhitzt auf  $100^\circ$  und versetzt mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$  und ähnlichen Zusätzen. S. P. THOMPSON (*Engl. P.* 8284 (1887); *Techn. J. B.* 34, (1888) 377; *C.-B. Elektrotechn.* 10, (1888) 802; *Wied. Ann. Beibl.* 13, (1889) 237). Als Elektrolyt dient ein Bad aus 240 g sirupöser  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (D. 1.7), 30 bis 45 g  $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  und 5 l W. Ammonium- und Natriumdoppelphosphat-Lsg. als Bad-Fl. erhält man durch vorsichtiges Neutralisieren des einfachen Phosphats mit  $\text{NH}_3$  oder  $\text{NaOH}$  und Zugabe von überschüssiger  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Der Nd. ist stahlartig wie der aus Oxalat-Lsgg., doch nicht so ausgesprochen. Sonstige Eigenschaften wie beim Oxalat-Niederschlag. WAHL. Man löst 25 g  $\text{PtCl}_4$  in 500 g W., versetzt mit einer Lsg. von 100 g  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  in 500 g W. und löst den Nd. samt der überstehenden Fl. in einer Lsg. von 500 g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  in 1000 g Wasser. M. BAUM (*D. R.-P.* 201 664 (1907)).

**Alkaliplatinoxalat:** Zur Platinierung eignet sich für Cu und Messing die stark alkal. Lsg. von Kaliumplatinoxalat. Sie wird erhalten durch Erhitzen von  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  in 200 T. in W. gelöster Oxalsäure und Zugabe von 300 T. in W. gelöstem  $\text{KOH}$ , sobald Lsg. erfolgt ist. Von Zeit zu Zeit muß die zu platinierende Fläche aus dem Bade herausgenommen und mit Schlämmeerde gehörig gereinigt werden. P. JEWREINOFF (*Le Technologiste; Polyt. C.-B.* 19, (1853) 509; *Dingl.* 136, (1855) 464). Einen härteren Ueberzug als mit dem Alkaliplatin-Bad erhält man aus einer Lsg. von 30 g  $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  in 120 g Oxalsäure, die mit W. auf das Vol. von 5 l gebracht ist. Durch gelegentliche Zugabe von Oxalsäure ist die Fl. sauer zu halten. Auch eine Lsg. von Alkaliplatinoxalat mit einem Gehalt von ungelöstem Platinoxalat (zur Konstanthaltung des Metallgehalts) ist anwendbar. Die Temp. soll nicht höher als  $65^\circ$  sein. Glänzender regulinischer Nd. auf Cu und Messing, von jeder gewünschten Dicke. WAHL.

**Ammoniumplatinchlorid in Natriumcitrat:** Natriumcitrat ist ein vorzügliches Lösungsmittel für  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ . Aus solcher Lsg. lassen sich andre Metalle schön und leicht platinieren. R. BÖTTGER (*Tagebl. Naturf.*,

Cassel 1878, 46; C.-B. 1878, 786). Aus diesem Bad fällt man mit Wechselstrom. Der Nd. ist an der Anode und Kathode fest und zusammenhängend und frei von H, im Gegensatz zur Anwendung von Gleichstrom. W. C. ARZEN (*Jahrb. Elektrochem.* 13, (1906) 668).

Aus das zu überziehende Metall neben Pt enthaltenden Bädern: Um Ueberzüge von Pt auf schwer schmelzbaren Unedelmetallen, wie Fe, Ni [Ni eignet sich zur Platinierung nicht, L. L'HÔTE (*Ann. chim. anal.* 10, 253; C.-B. 1905 II, 529)], Co oder deren Legierungen zu erhalten, schlägt man eine Legierung von Pt mit einem der Grundmetalle elektrolytisch nieder, glüht den Nd. bei hoher Temp. in reduzierendem Gas und bringt darauf mehrmalige elektrolytische Ndd. von reinem Pt unter jedesmaligem Glühen bei hoher Temp. (1000°) im Reduktionsmittel (H) auf. Man kann auch bei den hintereinander angewandten Bädern den Gehalt an Ni ständig fallen, den an Fe ständig wachsen lassen. M. BAUM (*D. R.-P.* 201 664 (1907); 201 665 (1907); 201 666 (1907)).

γ) Weitere Literaturnachweise. — Außer den bei α) und β) angegebenen Arbeiten finden sich hauptsächlich folgende: ANONYMI (*N. Jahrb. Pharm.* 19, 323; C.-B. 1863, 896); (*Chem. N.* 14, (1866) 179); (*Quart. J. Sc.* 6, (1869) 428); (*Scient. American*; *Deutsche Gewerbe-Ztg.* 35, (1870) Nr. 7; *Chem.-techn. Mitt. (Elsner)* 19, (1869/70) 156); (*Polyt. Notizbl.*; *Chem.-techn. Mitt. (Elsner)* 27, (1877/78) 287); (*Pharm. C.-H.* 23, 88; *J. Chem. Soc.* 42, 1145; *J. Soc. Chem. Ind.* 1, 323; C.-B. 1882, 384); (*Gén. civ.*; *Scient. American* 56, 169; *Industr.-Blätt.* 24, 207; C.-B. 1887, 971); R. C. BÖTTGER (*J. B. Physik. Ver.* 1876/77, 20; *Dingl.* 229, (1878) 395; *J. Franklin Inst.* [3] 76, (1878) 348); CHURCH (*Deutsche Gewerbe-Ztg.* 32, (1867) Nr. 43; *Polyt. Notizbl.* 22, (1867) Nr. 22; *Chem.-techn. Mitt. (Elsner)* 17, (1867/68) 173, 174); D. CLERK u. C. A. FAWSITT (*Engl. P.* 1182 (1879); *Ber.* 13, (1880) 585); J. B. A. DODÉ (*Deutsche Industrie-Ztg.* 9, (1868) Nr. 9; *Chem.-techn. Mitt. (Elsner)* 17, (1867/68) 172; *Am. P.* 219 807; *J. Am. Chem. Soc.* 1, (1879) 407); H. ELKINGTON (*London J. Arts Sci., Mai* 1841; *J. Franklin Inst.* [3] 2, (1841) 408); GUYTON DE MORVEAU (*Ann. Chim.* 77, (1811) 297; *J. des Mines* 29, (1811) 392); T. HOWSE (*Ann. Phil.* 14, (1819) 469); J. H. JOHNSON (*Ber.* 10, (1877) 1974; C.-B. 1878, 112); H. H. LAKE (*Engl. P.* 1473 (1886); *J. Soc. Chem. Ind.* 6, (1887) 293); W. A. LAMPADIUS (*J. techn. Chem.* 8, (1830) 52); H. H. LANDOIS (*Cosmos, rev. encyclop.* 1856, 309; *Dingl.* 142, (1856) 157; *J. Franklin Inst.* [3] 32, (1856) 263); R. NAMIAS (*Ind. Chim.* 6, 158; C.-B. 1904 II, 623); A. POLAIN (*Rev. Min.* 35, (1874) 595; *Dingl.* 217, (1875) 494); C. STAHLSCHEIDT, SY u. WAGNER (*J. prakt. Chem.* 98, (1866) 320; *Dingl.* 179, (1866) 162); L. M. STOFFEL (*Monit. scient.* [3] 9, (1879) 1099); J. B. THOMPSON (*Chem. N.* 29, (1872) 26; *Bull. soc. chim.* [2] 18, (1872) 518).

b) Ueberzüge auf Glas und Porzellan. α) Spiegel. — Reine ganz dünne Platinspiegel konnten nicht hergestellt werden. W. BETZ (*Ann. Phys.* [4] 18, (1905) 590; C.-B. 1906 I, 177). — Der Platinüberzug auf Glas haftet ungem ein fest. W. C. RÖNTGEN (*Pogg.* 150, (1873) 331; C.-B. 1874, 76). — 1. Man behandelt PtCl<sub>4</sub> mehrmals hintereinander mit abs. A. bei gelinder Wärme, löst die braune M. in viel A., bringt das mit einem Spiegel zu überziehende Glas in die Lsg. und erhitzt in der Flamme eines Spiritusbrenners auf Rotglut. J. W. DÖBEREINER (*Schw.* 54, (1828) 412). Vgl. J. S. C. SCHWEIGGER (*Schw.* 54, (1828) 59). — 2. Man mischt PtCl<sub>4</sub> mit Lavendelöl, wodurch man eine Suspension von fein verteiltem Pt erhält, gibt zu ihr PbO oder Bleiborat, streicht die Fl. auf Glas auf und brennt ein. J. B. A. DODÉ (*Bull. soc. chim.* [2] 3, (1865) 398; *Dingl.* 177, (1865) 79). Solche Spiegel wurden schon früher mit dem Glanzplatin der Porzellanfabriken (erhalten durch Zumischen von PtCl<sub>4</sub> zum sogenannten Wismutluster, aus Harz, Terpentinöl und Wismutweiß) hergestellt und haften an Porzellan und an Glas ziemlich fest. H. SCHWARZ (*Breslauer Gewerbebl.* 1865, Nr. 13; *Dingl.* 177, (1865) 79). Ausführliche Beschreibung des Verf. von DODÉ bei A. SALVÉTAT (*Bull. soc. d'encourag.* 1865, 526; *Dingl.* 180, (1866) 39); ähnlich bei BÖTTGER (*J. B. Physik. Ver.* 1867/68; *Dingl.* 192, (1869) 475). Ueber goldhaltige Platinierung von Glas s. DODÉ (*Bull. soc. chim.* [2] 19, (1873) 572; *Ber.* 6, (1873) 1273; *Dingl.* 211, (1874) 74; *J. Chem. Soc.* 27, (1874) 928). Dem Verf. von DODÉ ähneln auch die beiden folgenden: Man mischt zu 1 T. einer gesättigten Lsg. von Borax in Lavendelöl 10 bis 15 T. (je nach der Dicke des gewünschten Ueberzugs) trocknes PtCl<sub>4</sub>, trägt das Gemenge sorgfältig auf Glas auf, gießt etwas von der Mischung über das Glas, läßt sie sich durch Neigen gleichmäßig verbreiten, gießt den Ueberschuß ab, erhitzt in einer Muffel zur vollen Rotglut (wobei sich das Lavendelöl nicht entflammen darf) und bringt in den Kühlöfen. Durch nochmaliges Ueberziehen mit einer gesättigten Lsg. von Borax in Lavendelöl oder in A. und längeres Glühen bei möglichst hoher Temp. wird vollständige Adhärenz zwischen Glas und Metallüberzug erzielt. C. F. VASSEROT (*Report Pat. Invent.* [3] 33, (1859) 485; *Dingl.* 153, (1859) 42). Man löst 100 g Pt in Königswasser, dampft im Sandbad zur Trockne, verreibt nach und nach mit 1400 g Lavendelöl, dekantiert nach 8 Tagen, filtriert, dekantiert nach 6 Tagen nochmals, vermischt mit dem Flußmittel (mit 8 bis 10 g Lavendelöl fein zerriebenen 25 g Bleiglätte und 25 g Bleiborat), trägt auf



Glas auf, läßt völlig trocknen und erhitzt in Muffeln [Konstruktion im Original]. JOULET (*Compt. rend.* 70, 52; *Bull. soc. chim.* [2] 13, 477; *C.-B.* 1870, 86). — 3. Glänzende durchsichtige Metallspiegel auf Objektgläsern erhält man, wenn man 2 bis 3 Tropfen konz. wss. Lsg. von  $PtCl_4$  auf ein getrocknetes Objektglas bringt, langsam bis zum Zurückbleiben einer dünnen trocknen Schicht der ursprünglichen Substanz erwärmt, mit reinem lichten Nelkenöl befeuchtet und über kleiner Flamme bis zu stärkerem Ausglühen erwärmt. Statt der Reduktion mit Nelkenöl kann man auch ohne vorherige Erwärmung über die Lsg. des Pt ein mit starkem  $NH_3$  benetztes Glasstäbchen nahe an die Fl.-Schicht halten. H. BARVIK (*Ber. Böhm. Ges.* 1906, Sonderdruck, 7). — 4. Ein spiegelnder Ueberzug scheidet sich beim Abdampfen eines Gemisches von etwa 2 Mol.  $H_2PtCl_4$  und 1 Mol.  $CrCl_3$  ab. L. F. NILSON (*Nova Acta Upsal.* [3]; *J. prakt. Chem.* [2] 15, (1877) 281). — Ueber Platinspiegel s. ferner bei den Darst.-Methoden von Platinschwarz von ZDRAWKOWITZ und von Mc DERMOTT.

β) *Sonstiges.* — Um eine dünne Schicht von Pt auf Glas oder Porzellan zwecks Anflötung von Metallen herzustellen, bestreicht man die leicht erwärmte Fläche mittels einer Bürste mit einem Gemenge von  $PtCl_4$  und äth. Kamillenöl und erhitzt, sobald die stark riechenden Dämpfe verschwunden sind, auf Rotglut. CALLETET (*Pharm. C.-H.* 33, 159; *C.-B.* 1892 I, 687). Um Pt auf Glas, Porzellan usw. aufzutragen, löst man 4 T. gut getrocknetes  $PtCl_4$  in 4 T. starkem A. (95 bis 96% Tr.), gießt die Lsg. allmählich unter Umrühren in 5 T. Lavendelöl, trägt die braune Fl. auf, trocknet und brennt unter der Muffel ein. F. LÜDERSDORFF (*Dingl.* 105, (1847) 36). Zur Erzeugung von Glanzplatin auf Porzellan zerreibt man zur Trockne eingedampftes  $PtCl_4$  mit Rosmarinöl und löst dann in Lavendelöl, R. BÖTTGER (*J. prakt. Chem.* 107, (1869) 43; *Ber.* 2, (1869) 612; *Dingl.* 192, (1870) 475), oder zerreibt gleich mit Lavendelöl, reibt anhaltend mit einem Pistill (wobei sich HCl entwickelt) und brennt die M. mit einer Spiritusflamme oder einem Bunsenbrenner ein. H. SCHWARZ (*Dingl.* 197, 249; *C.-B.* 1870, 556; s. a. *Verh. Ver. Gewerbl.* 1887, 204; *Dingl.* 267, (1888) 326). Darst. von Glanzplatin. M. F. L. EHRLICH u. C. TH. STORCK (*D. R.-P.* 44044 (1887); 46542 (1887); *Ber.* 21, (1888) 878; 22, (1889) 281). Schwarzes Email von Pt: ANONYMUS (*Ann. Chim. Phys.* 20, (1822) 198; *Dingl.* 8, (1822) 506). — Für die Platinierung von Porzellan wird ein Brei von wss.  $PtCl_4$  mit destilliertem Teer verwendet von J. ZUBER (*Bull. soc. Mulhouse* 1, (1828) 220). — Mit Terpentin verriebenes Platinschwarz läßt sich auf Porzellan einbrennen. L. ELSNER (*Chem.-tech. Mitt. (Elsner)* 9, (1859/60) 124; *Chem. N.* 4, (1861) 13; *Dingl.* 160, (1861) 316). — Ueber die Anwendung von Pt in der Porzellanmalerei s. noch H. SALVÉTAT (*Ann. Chim. Phys.* [3] 25, (1849) 342; *Bull. soc. d'encourag.* 1859, 662; *Dingl.* 112, (1849) 45; 157, (1860) 65); J. H. BRIANCHON (*Technologiste, Juli* 1858; *Dingl.* 150, (1858) 216). — Darst. feiner Häutchen mittels der Pt-Farben der Frankfurter Gold- und Silberscheideanstalt, die auf Glas gestrichen und dann auf 400° erhitzt werden: G. T. BEILBY (*Proc. Roy. Soc.* 72, 226; *C.-B.* 1903 II, 783). — Ueber das Platinieren von Glas s. noch ANONYMUS (*Dingl.* 271, 528; *J. B.* 1889, 2691). Darst. und Gebrauch: W. VON ULJANIN (*Wied. Ann.* 34, 241; *J. B.* 1888, 365). Darst. von platinieren gläsernen Röhrenspitzen und Porzellan-Tiegeln: H. DULLO (*J. prakt. Chem.* 78, (1859) 367).

c) *Metallschichten durch Zerstäubung.* — [Vgl. hierzu die Abschnitte VI<sup>b</sup>, B, g] [S. 81] und F, c, γ [S. 107].] — Die Zerstäubung von Pt durch elektrische Entladung in der Leere benutzt zur Darst. von Spiegeln A. W. WRIGHT (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 13, (1877) 52; *Dingl.* 225, (1877) 402). Der günstigste Druck in der Entladungsröhre ist dabei 1,5 bis 1,75 mm. Man arbeitet in verd. H. da in Luft Oxydation erfolgt. [Einzelheiten im Original.] WRIGHT (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 14, (1877) 171). Durch Kathodenzerstäubung entstehende Metallschichten: A. KUNDT (*Wied. Ann.* 27, (1886) 59); B. DESSAU (*Wied. Ann.* 29, (1886) 353). Apparatur zur Darst. von dünnen Pt-Metallhäutchen durch kathodische Zerstäubung: J. PATTERSON (*Phil. Mag.* [6] 4, (1902) 654). Darst. dünner Blättchen durch Verflüchtigung in der Leere: L. HOULLEVIGUE (*Compt. rend.* 149, (1909) 1368; *C.-B.* 1910 I, 986).

D. *Kontaktkörper.* — Herst. platinierter Kontaktkörper mit äußerst dünner Platinschicht: M. NEUMANN (*D. R.-P.* 188503 (1906); *C.-B.* 1907 II, 1948; *D. R.-P.* 218725 (1908); *C.-B.* 1910 I, 875). Platinkontaktsubstanzen: W. MAJERT (*D. R.-P.* 134928 (1901); *C.-B.* 1902 II, 1022). Platinierung poröser Substanzen: C. WINKLER (*D. R.-P.* 4566 (1878); *J. Am. Chem. Soc.* 1, (1879) 300). Kontaktkörper für Gasselbstzünder: W. BOEHM (*D. R.-P.* 104034 (1897); 104107 (1897); *C.-B.* 1899 II, 855, 856); R. BÖTTGER (*J. B. Physik. Ver.* 1878/79, 13; *C.-B.* 1880, 719); E. BRESLAUER (*D. R.-P.* 101688 (1898); *C.-B.* 1899 I, 1120); J. F. DUKE (*D. R.-P.* 91284 (1895); *C.-B.* 1897 II, 535); J. KLAUDY u. O. EFRÉM (*D. R.-P.* 113705 (1899); *C.-B.* 1900 II, 791); E. ORLOW (*J. russ. phys. Ges.* 40, 796; *C.-B.* 1908 II, 1499); J. PERL u. Co. (*D. R.-P.* 104035 (1898); *C.-B.* 1899, II, 855); SIEMENS u. HALSKE (*D. R.-P.* 203904 (1907); *C.-B.* 1908 II, 1756). — Darst. von Platinasbest: R. HARE (*Am. J. sci. (Sill.)* 20, (1831) 160; *Dingl.* 44, (1832) 231); von sehr wirksamem: H. N. WARREN

(*Pharm. J.* 53, 798; *C.-B.* 1894 I, 853). Pt auf Asbest zur Gewinnung von Metallabsorptionen: GESELLSCH. F. ELEKTROOSMOSE (*D. R.-P.* 252 372 (1912); *C.-B.* 1912 II 1707). Platinieren von Kohle: J. STENHOUSE (*J. Chem. Soc.* 8, (1855) 105; *Ann. Chim. Phys.* [3] 45, (1855) 496; *Ann.* 96, (1855) 36); von Kohlenelektroden: FIGUIER (*J. Pharm. Chim.* [4] 11, 280; *C.-B.* 1871, 561).

E. *Fein verteiltes Platin.* a) *Platinschwamm.* — Durch Glühen von  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ . — Mattgrau, weich, porös, von der D. des dichten Pt, um so dichter, je heftiger er geglüht wurde. Durch Streichen mit einem harten Körper wird er zu metallglänzenden Blättchen. [Aeltere Angabe.] S. über die Darst. von Platinschwamm: R. BÖTTGER (*Schw.* 68, 390; *J. techn. Chem.* 18, 237; *Pharm. C.-B.* 1833, 819); J. W. DÖBEREINER (*Schw.* 47, (1826) 119; *Phil. Mag.* [2] 2, (1827) 388; *Berz. J. B.* 7, (1828) 130; *Pogg.* 64, 94; *Ann.* 53, 145; *Pharm. C.-B.* 1845, 350); M. FARADAY (*Phil. Trans.* 120, (1830) 56; *Proc. Roy. Soc.* 2, (1833) 388; *Pogg.* 18, (1830) 577; *Ann. Chim. Phys.* 45, (1830) 225); K. A. HIRSCHBERG (*Dingl.* 94, (1844) 208); K. W. G. KASTNER (*Kastn. Arch.* 20, (1830) 425; *Pharm. C.-B.* 1831, 275); J. N. PLANIÁVÁ (*Z. Physik.* 5, (1829) 9; *J. techn. Chem.* 4, (1829) 121); G. VULPIUS (*Arch. Pharm.* 205, (1875) 417; *J. Chem. Soc.* 29, (1876) 192).

b) *Platinschwarz oder Platinmohr.* — Ueber die Schreibweise „der Platinmohr“ und nicht „das Platinmoor“ vgl. B. GERDES (*Chem. Ztg.* 22, (1898) 57). — Diese Form des Pt mit ihren auffallenden Wirkg. auf O und brennbare Körper wurde von E. DAVY entdeckt und von LIEBIG als fein verteiltes Pt erkannt. JÖRGENSEN.

a) *Darstellung.* — 1. Bildet sich auf einer Scheibe aus *Platinmetall*, die gegenüber einer Cu-Scheibe unter einer Glocke in Luft oder N zur vollen Rotglut erhitzt wird. BLONDLOT (*Compt. rend.* 102, 210; *J. B.* 1886, 445). — 2. Man entzieht den *Legierungen* des Pt mit Zink, DESCOTILS (*Ann. Chim.* 65, (1807)), W. DÖBEREINER (*Ann.* 14, (1835) 17; 17, (1836) 67; s. a. *Schw.* 66, (1832) 298; *Berz. J. B.* 13, (1834) 107, 142), mit Cu und Zink, GMELIN, mit Kalium, BERZELIUS, das zweite Metall durch Säuren, die das Pt nicht angreifen, und reinigt das ungelöst bleibende schwarze Pulver hier wie bei anderer Darst. durch Auskochen mit  $\text{HNO}_3$ , KOH und Wasser. DÖBEREINER. — *Aus Platinsalzen.* — 3. Man fällt das Pt aus seinen Lsgg. durch Zink, DÖBEREINER, LIEBIG, Eisen, C. BRUNNER (*Mitth. Naturf. Ges. Bern* 1858, 83; *Pogg.* 105, 496; *Ann.* 109, 258; *Dingl.* 150 376; *J. B.* 1858, 209), oder durch ein Gemenge von  $\text{FeSO}_4$  mit NaOH. HEMPEL (*Ann.* 107, 97; *J. B.* 1858, 190). Beim Fällen mit Zn muß die Lsg. des  $\text{PtCl}_4$  freie HCl enthalten. Aus neutraler Lsg. fällt Zn das Pt in grauen zusammenhängenden Stücken. LIEBIG. Als Fe dient das aus  $\text{FeC}_2\text{O}_4$  durch Glühen und Reduzieren in H bereitete. BRUNNER. — 4. Man reduziert eine verd. Pt-Lsg. mit Kaliumformiat, A. TRIBE (*J. Chem. Soc.* [2] 12, (1874) 418); Natriumformiat, GÖBEL, W. DÖBEREINER (*Pogg.* 28, (1833) 181); Natriumtartrat, COOPER (*Quart. J. Sc.* 5, (1818) 120); bei Siedhitze durch Ammoniumtartrat, KOH oder CaO, R. PHILLIPS (*Phil. Mag.* [3] 2, (1833) 94), durch Seignettesalz, BÖTTGER (*J. B. Physik. Ver.*; *Pharm. C.-H.* 18, 218; *C.-B.* 1877, 576), durch Alkohol, DAVY, ZUCKER, DÖBEREINER, oder durch andere organische Verbb. — *Aus Platisulfid.* — 5. Man läßt feuchtes frisch gefälltes  $\text{PtS}_2$  sich an der Luft oxydieren. W. DÖBEREINER (*Schw.* 54, (1828) 114). — 6. Man kocht (aus der Lsg. von  $\text{PtCl}_4$  gefälltes)  $\text{PtS}_2$  mit  $\text{HNO}_3$  und versetzt die Lsg. mit gleichviel A., wodurch in der Kälte nach mehreren Tagen, beim Erhitzen sogleich Platinmohr niederfällt. E. DAVY (*Phil. Trans.* 110, (1820) 108; *Schw.* 31, (1820) 340). Der Nd. entwickelt beim Erhitzen  $\text{N}_2\text{O}_3$ , außer wenn er mit KOH und W. ausgekocht wurde. LIEBIG (*Pogg.* 17, (1829) 102). — 7. Man reduziert *Platochlorid* mit A., ZEISE (*Pogg.* 9, (1827) 632); versetzt das  $\text{PtCl}_2$  mit überschüssiger KOH bis zur Lsg. und hierauf h. mit Alkohol. LIEBIG. — 8. Aus sehr verd. *Platochlorid*-Lsg. fällt Pt bei der Elektrolyse, vornehmlich aus den unl. Doppel-

chloriden. C. LUCKOW (*Z. anal. Chem.* **19**, (1880) 14). — 9. Man fällt ein Gemenge von  $\text{PtCl}_4$  und  $\text{FeCl}_3$  durch  $\text{NH}_3$ , reduziert den gewaschenen und getrockneten Nd. in der Glühhitze durch H und zieht das Fe durch HCl aus. BERZELIUS. — 10. Man fällt eine wss. 0.5 g  $\text{PtCl}_4$  in 10 ccm enthaltende Lsg. von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  durch überschüssige käufliche Al-Folie und gibt nach der sehr schnellen und viel Wärme entwickelnden Rk. zum Lösen des überschüssigen Al genügend konz. HCl hinzu. Danach sieht die Lsg. gleichmäßig schwarz aus, wie eine konz. kolloide Pt-Lsg. Auf der Oberfläche der Fl. findet sich oft an den Wänden des Gefäßes ein Platinspiegel. Um das Schwarz zum Absetzen zu bringen, was sonst sehr lange Zeit dauert, erhitzt man einige Stunden auf dem Dampfbad. Die gewöhnlich (wohl infolge der Ggw. von Fe im Al) gelbe, über den ganz kleinen Flocken stehende Fl. wird durch Dekantieren entfernt, das Schwarz zur Entfernung aller metallischen Verunreinigungen zweimal mit frischen Mengen konz. HCl eine Stunde lang auf  $100^\circ$  erhitzt, mit destilliertem W. bis zum Verschwinden der Cl-Rk. gewaschen, mit destilliertem W. in einen kleinen Becher gespült, absetzen gelassen, vom überstehenden W. durch Dekantieren oder Absaugen mit einer Pipette befreit und endlich in der Leere über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Bei Verwendung von käuflichem Al-Bronzepulver ist das Schwarz mit einem dunkelbraunen amorphen Pulver (das spez. viel leichter und anscheinend eine Mischung von organischer Substanz und amorphem  $\text{SiO}_2$  ist) verunreinigt. Auch Mg oder Fe geben mit  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ -Lsg. fein verteilte Ndd. von Platinschwarz. Doch ist die Einw. nicht so heftig wie mit Al. Auch sind die Prodd. dichter und mehr kohärierend. Das mit Fe dargestellte Prod. war stark mit C verunreinigt, trotz Anwendung eines sogenannten reinen Eisens. F. A. McDERMOTT (*J. Am. Chem. Soc.* **32**, (1910) 337). — 11. Man fällt  $\text{PtCl}_4$ -Lsg. mit Zn, wäscht durch Dekantieren mit HCl und mit destilliertem W., bringt aufs Filter, wäscht mit W. völlig chlorfrei und trocknet bei gewöhnlicher Temperatur. J. H. KASTLE u. E. ELVOVE (*Am. Chem. J.* **31**, (1904) 633). — 12. Ein nur wenig aktives Schwarz erhält man, wenn man  $\text{PtCl}_4$  mit Glycerin kocht, wodurch die Fl. dunkelrot wird, und nach einigen Augenblicken einen schwarzen Nd. abscheidet, der sich zu Boden setzt, gewaschen und getrocknet wird. Zur Darst. eines aktiveren Prod. schüttelt man Lsgg. von 15 ccm Glycerin ( $25^\circ$  bis  $27^\circ$  Bé.) und 10 ccm KOH (D. 1.08) miteinander, erhitzt bis zum beginnenden Kochen, tropft 3 bis 5 ccm  $\text{PtCl}_4$ -Lsg. (verd. wie das Laboratoriumsreagens) ein, kocht einige Minuten weiter, bis sich das ausgefällte Pt zu Boden gesetzt hat, dekantiert und wäscht, indem man zunächst mit HCl und dann mit W. kocht. Man kann auch andre Mengenverhältnisse nehmen; aber die angegebenen haben den Vorteil, daß kein Platinspiegel gebildet wird, und das Metall sich schnell zu Boden setzt. Bei Anwendung von überschüssigem KOH ist die B. eines Spiegels ausgesprochen, besonders wenn man vorsichtig im Reagensglas erhitzt. M. R. ZDRAWKOWITCH (*Bull. soc. chim.* [2] **25**, (1876) 198; *Ann.* **181**, (1876) 192; *Ber.* **9**, (1876) 443). — 13. Man löst 50 g  $\text{PtCl}_4$  in wenig W. (50 bis 60 ccm), versetzt mit 70 ccm 40 bis  $45\%$  ig. Formaldehyd, löst allmählich und unter guter Kühlung in 50 ccm NaOH (50 g), filtriert nach 12 Std. vom ausgeschiedenen schwarzen Metall ab und wäscht die Salze (NaCl und Natriumformiat) aus, bis etwas von dem schwarzen Nd. [kolloid; vgl. dort] in Lsg. geht. Der abgesaugte schwarze Schlamm absorbiert noch feucht auf dem Filter lebhaft O. Die Temp. steigt auf  $36^\circ$  bis  $40^\circ$  und unter mehrstündigem Knistern brechen kleine Gasblasen an verschiedenen Stellen hervor. Die erhaltene poröse M. wird völlig frei von NaCl gewaschen, abgepreßt und über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet. O. LOEW (*Ber.* **23**, (1890) 289). [Dieselbe Vorschrift bei O. LOEW u. K. ASO (*Bull. Coll. Agric. Tokyo* **7**, 1; *C.-B.* **1906** II, 492).] Bei dieser Darst. wird nach Zugabe des Alkalis zum klaren Gemisch von  $\text{PtCl}_4$  und Formaldehyd die ganze Fl. allmählich dunkel bis tief schwarz und setzt sich nur sehr langsam ab, schneller beim Durchleiten von O. Die dem Luftzutritt ausgesetzte Oberfläche wird (durch Einw. des O der Luft) zu einer zusammenhängenden metallischen Haut, die zuweilen zerreißt und schwer niederfällt, worauf sich eine neue Haut bildet usw., sodas schließlich das fein verteilte schwarze Pulver von größeren dünnen metallischen Platinblättchen durchsetzt ist. Bei Zusatz von wenig Alkali wurde bisweilen keine Dunkel-färbung bemerkt, und erst nach Tagen schied die klare Lsg. völlig metallische Platinhaut

ab. frei von schwarzem Pulver. Bei Zugabe von großem Alkaliüberschuß fällt das gesamte Pt sofort als tiefschwarzes, von metallischen Blättchen freies, aber weniger fein verteiltes Pulver aus. Wird die tiefschwarze Pt-Fl., die 3 Wochen in H gestanden hat und nicht mehr viel Pt enthält, im Scheidetrichter mit Ae. geschüttelt, so setzt sich das gesamte Pt augenblicklich als scharf abgegrenzte Haut zwischen Ae. und wss. Fl. ab, die beide hell und völlig klar sind. Auch beim Kochen mit HCl wird die schwarze Lsg. klar, indem das Pt gelöst wird. Ferner scheidet Essigsäure aus der schwarzen Lsg. Pt ab. L. WÖHLER (*Die pseudokatalytische Sauerstoffaktivierung des Pt, Habilitationsschrift, Karlsruhe 1901*, 30). Von nach LOEW dargestelltem Schwarz geht beim Einleiten von H (bei katalytischen Hydrierungen) oft etwas Pt als Organosol in den Ae. Zur Beseitigung muß man die äth. Lsg. wiederholt abdampfen, oder die Fällung durch Schütteln mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  erzielen. R. WILLSTÄTTER u. E. W. MAYER (*Ber.* 41, (1908) 1477). Nach LOEW dargestelltes Platinschwarz läßt sich schnell auswaschen, wenn man nach der Fällung die alkal. Fl. etwa eine Viertelstunde auf  $50^\circ$  erwärmt. Darauf wäscht man durch Dekantieren mit W. in einem hohen Zylinder, bis die Cl-Rk. verschwindet und das Pt eine kolloide Lsg. zu bilden beginnt, saugt auf der Pumpe ab und bringt, ohne erst der von LOEW beschriebenen Einw. des O der Luft auszusetzen, in den Vakuumexsikkator. WILLSTÄTTER u. D. HATT (*Ber.* 45, (1912) 1472).

— 14. Von  $\text{HNO}_3$  freies  $\text{PtCl}_4$  liefert beim Erwärmen von 4 T. mit 10 bis 12 T.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Kristallen und 1 T. Zucker einen H entzündenden Platinmohr. DÖBEREINER. [Noch andere Vorschriften dieses Forschers s. *Schw.* 38, (1823) 322; 63, (1831) 476.] — 15. Man löst 100 g  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  in etwa 2 l destilliertem W., kocht, neutralisiert mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , schüttet die sd. Lsg. in eine ebenfalls sd. Lsg. von etwa 100 g Natriumformiat in 2 oder 3 l W., kocht das gefällte Pt acht- oder zehnmal mit dest. W. (Auskochen mit verd. Säuren und Alkalien ist nicht zu empfehlen), dekantiert, befreit möglichst von W. und trocknet im Dampfbad bei  $100^\circ$  oder bei gewöhnlicher Temp. über  $\text{CaCl}_2$ . L. MOND, W. RAMSAY u. J. SHIELDS (*Phil. Trans.* [A] 186, (1895) 657; *Z. physik. Chem.* 19, (1896) 29). — Aus Doppelchloriden. — 16. Man reduziert  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  bei etwas über  $100^\circ$  durch H, wobei sich HCl in großen Mengen entwickelt und ein schwarzes Pulver, ein inniges Gemenge von sehr fein verteiltem Pt und  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , hinterbleibt, wirft dieses in Chlorwasser, wiederholt diese Behandlung, durch die sehr lebhaft effervescenz mit Entw. von N hervorgerufen wird, mehrfach, wäscht mit h. W. bis zum Verschwinden der sauren Rk. und trocknet in der Leere, erst in der Kälte, dann bei Wasserbad-Temp. Das schwarze Pulver enthält weder  $\text{H}_2\text{O}$  noch  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und verändert beim Erhitzen in der Leere auf  $360^\circ$  nicht sein Gewicht. L. PIGEON (*Ann. Chim. Phys.* [7] 2, (1894) 451). — 17. Man reduziert  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  mit H, wäscht mit W. zur Entfernung des KCl aus und trocknet den Rückstand bei nicht mehr als  $105^\circ$ . J. LAWRENCE-SMITH (*Am. Chemist* 2, 291; *J. Chem. Soc.* 25, 790; *C.-B.* 1872, 273). — 18. Man setzt  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  im Gemenge mit alkoh. KOH der Einw. des Sonnenlichts aus. W. DÖBEREINER (*Ann.* 2, (1832) 1). — 19. Man zers.  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6$  durch Ameisensäure. A. GERHARDT (*N. Jahrb. Miner.* 1887, 267; *C.-B.* 1887, 1443). — 20. Alkoh. oder äth. Lsgg. von Platinbromid scheiden beim Erwärmen Platinmohr ab. W. HALBERSTADT (*Ber.* 17, (1884) 2963).

β) *Eigenschaften.* — [Katalytische Wrkgg., Oclusions- und Absorptionserscheinungen, Kontaktzündung von Gasen und chemisches Verhalten s. unter VI<sup>b</sup>. bei den betreffenden Abschnitten.] — Mattschwarzes zartes abfärbendes Pulver. DAVY. Nach (4) grauschwarzes Pulver. TRIBE. Nach (10) gleichmäßig mattschwarzes Prod., das sich zwischen den Fingern zu einem völlig unfühlbaren Pulver zerreiben läßt. McDERMOTT. Nach (15) sehr feines schwarzes Pulver, das sich wie gefälltes  $\text{SiO}_2$  umschütten läßt und vor Fett und flüchtigen Stoffen sorgfältig geschützt werden muß. MOND, RAMSAY u. SHIELDS. Ueber die Farbe von Platinschwarz vgl. a. J. P. CHARLTON (*Ann. Phil.* 18, (1821) 182, 337; *Schw.* 33, (1821) 240, 253; *Dingl.* 7, (1822) 350). Geruchlos, körnig und rauh anzufühlen. D. 15.78 bis 16.32 und 17.57. LIEBIG. D.<sup>29</sup> 21.5. MOND, RAMSAY u. SHIELDS. Erhält durch Drücken Metallglanz und weiße Farbe. LIEBIG. Aus Natrium-

platinat durch Ameisensäure gefällter Mohr ist sehr feinblättrig. DÖBEREINER. Nach (10) dargestellter, katalytisch anscheinend sehr wirksamer Mohr verliert beim Erhitzen auf Rotglut etwa 1.2% an Gew. (wohl C aus dem Al); geht dabei nicht in schwammiges Platingrau über (was mit Zn dargestellt tut), sondern ändert die Farbe nur ganz wenig, wenn er auch etwas mehr kohärent wird. McDERMOTT. Platinmohr wird bei hohen Temp. allmählich in eine dichtere und katalytisch unwirksamere Modifikation übergeführt. K. VON KÖPPEN (*Bildungsgeschwindigkeit u. Dissoz. von SO<sub>3</sub> bei Anwesenheit v. Pt*, Dissert., Braunschweig (Halle a. S.) 1903, 17). Agglomeriert sich durch Einw. von H wie Palladiumschwarz, doch nicht ebenso schnell. TRIBE. Erhitzen erhöht die Aktivität von Platinschwarz, das in Ggw. eines Accelerators wirkt. Auf 300° erhitztes ist, verglichen mit gar nicht und bis auf Rotglut erhitztem, bei weitem am meisten aktiv. KASTLE u. ELVOVE (*a. a. O.*, 635). — Gef. in nach (10) dargestelltem 96.5% Platin. McDERMOTT. Gef. in mit Zn ausgefälltem bei Anwendung von Zinkstaub und Waschen mit verd. HCl 85.5% Pt, ebenso nach 12 stündigem Stehen unter HNO<sub>3</sub> 89.45 Pt, durch Fällung mit reinem Stangen-zink und Waschen mit verd. HCl 90.46 Pt, durch Fällung mit Feilspänen von Kahlbaums reinem Stangen-zink und Waschen mit Säure 86.42 Pt. Die metallischen Verunreinigungen bestanden im wesentlichen aus Zn, das sich durch Waschen aus dem von ihm gefällten Platinschwarz anscheinend nicht völlig entfernen läßt. KASTLE u. ELVOVE (*a. a. O.*, 638).

c) *Platinirtes Platinblech*. — Man breitet auf der Oberfläche des Pt eine dünne sehr homogene Schicht einer klaren Fl. von in W. aufgeschwemmtem (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> aus, läßt trocknen und kalzinirt vorsichtig in der Flamme. Die Operation wird je nach der Dicke der gewünschten Schicht wiederholt. G. MAGNUS (*Ann. Chim. Phys.* [4] 6, (1865) 146). — Man kocht das Pt mit HNO<sub>3</sub>, taucht unabgetrocknet in PtCl<sub>4</sub>-Lsg., verbindet 5 Minuten mit dem negativen Pol einer Grove'schen Säule von 2 Elementen, deren positiver Pol mit einer zweiten in die Lsg. tauchenden Pt-Platte verbunden ist, und trocknet. Oder man legt das Pt-Blech in verd. einige Tropfen PtCl<sub>4</sub> enthaltende H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, in der sich ein mit derselben Säure gefüllter poröser Thonzylinder befindet, und bringt in diesen einen mit dem Pt-Blech verbundenen amalgamierten Zn-Streifen. Nach dem Glühen sind die Bleche nicht mehr so wirksam. A. SMEE (*Ann. Phil.* 16, (1840) 315; *Phil. Mag.* [3] 16, (1840) 319); J. C. POGGENDORFF (*Pogg.* 61, (1844) 593). S. a. SMEE (*Polyt. Notizbl.* 1856, Nr. 21; *Dingl.* 142, (1856) 157; *C.-B.* 1857, 96). Zur elektrolytischen Abscheidung von Platinmohr ist ein Zusatz von Bleiacetat zum Elektrolyten sehr günstig (1 T. PtCl<sub>4</sub>, 30 T. W. und so viel Bleiacetat, daß auf 4000 T. W. 1 T. kommt). O. LUMMER u. F. KURLBAUM (*Verh. d. physik. Ges.*, 14, (1895) 66). Die merkwürdige Verschiedenheit, mit der die eine Lsg. von PtCl<sub>4</sub> schlecht, die andre gut platinirt, ist wohl darauf zurückzuführen, daß die letztere geeignete Verunreinigungen eines anderen Metalls (Zn, Cu, Pb) enthält. F. KOHLRAUSCH (*Wied. Ann.* 60, (1897) 315). Zur Platinierung von Pt empfiehlt K. JABŁCZYŃSKI (*Anz. Akad. Krakau* 1908, 398; *Abh. Krakauer Akad.* [A] 48, (1908) 75; *Z. physik. Chem.* 64, (1908) 749; *Dissert., Freiburg (Schweiz)* 1908) eine 0.3% ig. Lsg. von käuflichem PtCl<sub>4</sub> unter Zusatz von 3 bis 5 ccm Ameisensäure auf je 100 ccm der Lsg. Ohne Zusatz der Ameisensäure fällt der Ueberzug immer grau aus. Zwischen Platinschwarz und blankem Pt läßt sich jede Uebergangsstufe herstellen: Die Farbe und Oberflächengröße der Platinierung sind abhängig von der Glüh-Temp. Um eine beliebige Oberfläche zu erhalten, erhitzt man das zuvor schwarz platinirte Blech in einem elektrisch geheizten Ofen. W. GEIBEL (*Z. Elektrochem.* 12, (1906) 817).

F. *Kolloides Platin*. a) *Darstellung der einzelnen Sole*. [Die besonderen Eigenschaften der erhaltenen Prodd. werden hier jeweilig gleich mit angegeben; allgemeine Eigenschaften siehe unter b) (S. 66 u. 67).]

a) *Durch elektrische Zerstäubung*. α<sup>1In Wasser. — 1. Ein elektrischer Lichtbogen zwischen Platindrähten unter W. zerstäubt das Metall</sup>

zu einer äußerst feinen Suspension, sodaß eine tiefdunkle Fl. entsteht, die durch das Filter geht und sich oft wochenlang nicht klärt. G. BREDIG (*Z. Elektrochem.* 14, (1898) 514). — 2. Man bildet in einer 100 bis 150 ccm fassenden mit CO<sub>2</sub>-freiem dest. W. („Leitfähigkeitswasser“ von der spez. Leitfähigkeit  $2 \times 10^{-6}$  [auf die Notwendigkeit der völligen Reinheit des W. für die Erzielung haltbarer Lsgg. weist ebenfalls hin E. MÜLLER (*Ann. Phys.* [4] 24, (1907) 4)]) gefüllten und von außen durch gestoßenes Eis geschützten Schale unterhalb des Wasserspiegels zwischen Platindrähten von 1 mm Durchmesser einen möglichst ruhigen elektrischen Lichtbogen durch etwa 8 bis 12 Amp. und 30 bis 40 Volt. Vorteilhaft scheint eine überschüssige Primärspannung von etwa 110 Volt. Wenn die Färbung der Fl. (deren Verunreinigung und Erwärmung man vermeiden muß) so dunkel geworden ist, daß man die Elektroden im Lichtbogen nur noch schwer erkennen kann, unterbricht man den Vers. und filtriert durch ein Faltenfilter von den zahlreichen größeren Platinpartikeln ab. Dasselbe Filter darf man nicht zu lange benutzen, da es sonst durch Verstopfung der Poren nur noch reines W. durchläßt. So erhält man eine tiefschwarze, völlig klare, monatelang haltbare Fl., die man von Zeit zu Zeit vorteilhaft filtriert, da sich zuweilen Flocken absetzen. U. Mk. sind gleich nach dem Filtrieren keine heterogenen Teilchen zu erkennen, die also bestimmt kleiner als die Lichtwellenlängen sind. Die heterogene Struktur wird jedoch durch die vorhandene polarisierte Fluoreszenz gezeigt. Die Anzahl l, die 1 g-Atom Pt gelöst enthält, sind (in 10 Verss.) 2600, 4200, 3600, 1300, 1600, 2500, 2500, 2000, 2200, 2000. (Diese Konz.-Angaben können bis zu 30% zu klein sein.) BREDIG u. R. MÜLLER VON BERNECK (*Z. physik. Chem.* 31, (1899) 272). S. a. BREDIG (*Anorganische Fermente*, Leipzig 1901, 30). — 3. Man läßt den Bogen bei etwa 6 Amp. und 30 Volt überspringen. Bei solchen geringeren Stromstärken ist die Ausbeute eine bessere. Die größte erhaltene Pt-Konz. beträgt 70%. Auch sind die so dargestellten Lsgg. wirksamer und haltbarer. Die Reinheit des W. ist von großer Bedeutung. Elektrolyte vermindern die Wirksamkeit der Lsgg. bedeutend; schon Aufbewahren in Thüringer Glas, wegen dessen größerer Löslichkeit. Selbst bei Fernhaltung aller Verunreinigungen aber streben die Lsgg. langsam am Erreichen des Gleichgewichts, dem nicht kolloiden Zustand, zu. Die Aenderung beträgt in 3 Wochen in günstigen Fällen nur 13 bis 18% (ausgedrückt in Abnahme der Aktivität), in ungünstigen Fällen bis 50%. Manche Lsgg. fangen nach 3 Wochen schon an auszuflocken. C. ERNST (*Z. physik. Chem.* 37, (1901) 451).

a<sup>2</sup>) *In organischen Medien.* — 1. Bei der elektrischen Dispersionsmethode in organischen Medien ist die oszillatorische Entladung der des Gleichstromlichtbogens außerordentlich überlegen, indem der C-Gehalt des erhaltenen Sols nach der ersten Methode 1.2%, nach der zweiten (nach K. DEGEN (*Beiträge z. Kenntn. kolloid. Metall-Lsgg.*, Dissert., Greifswald 1903)) 72.8% beträgt. THE SVEDBERG (*Die Methoden zur Herst. kolloid. Lsgg. anorgan. Stoffe*, Dresden 1909, 463). Durch Zerstäubung von Pt in A. als Dispersionsmittel entsteht eine kolloide Lsg. (Die disperse Phase enthielt 27% Pt, 73% C.) DEGEN. — 2. Bei Zimmertemp. liefert Pt stabile elektrische Metallzerstäubungen in Amylacetat, Aethylacetat, Amylalkohol, Isobutylalkohol, Aceton, n-Propylalkohol und W., instabile dagegen in Aethyläther, Chloroform, Aethyl- und Methylalkohol. Die [im Original angegebenen] Dielektrizitätskonstanten für diese Fl. zeigen, daß die Perrin'sche Theorie der Kolloide mit der Erfahrung nicht übereinstimmt. Selbst bei einstündigem Erhitzen auf 125° koagulieren von den so dargestellten Solen weder das mit Aethylacetat noch das mit Normalpropylalkohol. THE SVEDBERG (*Z. Chem. Ind. Koll.* 1, (1906,07) 162). Bei dieser Darst. zerstäuben in Aethyläther als Medium bei einer effektiven Stromstärke von 1.00 Amp. in 4 Minuten 0.0046 g, 1.50 Amp. in 2 Minuten [solange auch die folgenden] 0.0038 g, 1.50 Amp. 0.0065 g, 1.60 Amp. 0.0077 g, 1.75 Amp. 0.0107 g. Auf die Zers. des Mediums wirkt Pt nur wenig ein. SVEDBERG (*u. a. O.*, 259). Durch Zerstäubung mit dem sehr hohen Potential des elektrischen Funkens erhaltenes im durchgehenden Licht braunschwarzes, im reflektierten schwarzes Platinisobutylalkosol ist von unbegrenzter Stabilität. THE SVEDBERG (*Ber.* 39, (1906) 1712). Der kritische Punkt des Platinäthyläthersols (der Punkt, bei dem die Koagulation erfolgt) liegt

bei etwa  $-8^{\circ}$ . Bei Zugabe von verschiedenen Substanzen zu reinem als Zerstäubungsmedium dienenden Ae. liegen die kritischen Punkte bei Zusätzen von %:  $0.385 \text{ H}_2\text{O}$  bei  $+22.2^{\circ}$ ,  $1 \text{ n.}/_2$  Benzoesäure  $-6.0^{\circ}$ ,  $2.4$  Aethylmalonat  $-2.0^{\circ}$ , Lsg. mit NaOH gesättigt  $-1.5^{\circ}$ ,  $10 \text{ n.}/_{20}$  J-Lsg.  $-10.0^{\circ}$ ,  $0.062 \text{ HgCl}_2$   $-3.5^{\circ}$  bzw.  $-4.0^{\circ}$ ,  $1$  gesättigte  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lsg.  $-9.5^{\circ}$  bzw.  $-3.5^{\circ}$  (für Ae. von den kritischen Temp.  $-38^{\circ}$  und  $-5.5^{\circ}$ ),  $1$  Isobutylalkohol  $+26.0^{\circ}$ ,  $1$  A.  $+10.0^{\circ}$ ,  $2$  Bzl.  $-22.0^{\circ}$ ,  $2$  Chloroform  $-32^{\circ}$ ,  $5$  Amyläther  $-45^{\circ}$ ,  $2$  Pentan  $-45^{\circ}$ . [Zahlen für die Einw. der Konz. des Zusatzes ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , A., Benzoesäure) und der Konz. der kolloiden Lsg. auf die Lage des kritischen Punktes im Original.] THE SVEDBERG (*Z. Chem. Ind. Koll.* **2**, (1907/08) 144). Die „kritische Temp.“ des Platinäthyläthersols wurde auch auf mkr. Wege nachgewiesen von THE SVEDBERG u. K. INOUE (*Z. Chem. Ind. Koll.* **9**, (1911) 154). — 3. Außerordentlich stabile kolloide Lsg. auch durch Zerstäubung von Pt in Aethylmalonat. E. F. BURTON (*Phil. Mag.* [6] **11**, (1906) 442). — 4. Beim elektrischen Zerstäuben von Pt in A. erhält man meist wenig stabile, bisweilen aber ziemlich stabile Alkosole. In letzteren wandert das Pt zur Kathode. Auch in Chloroform wurden beim Zerstäuben von Pt Sole erhalten, die stabil genug waren, um zu mehrstündigen, ja mehrtägigen Verss. zu dienen. Auch hier wandert das Pt zur Kathode. [Theoretisches im Original.] J. BILLITZER (*Z. Chem. Ind. Koll.* **1**, (1906/07) 226).

$\beta^1$  Durch Reduktion mit Hydrazinhydrat.  $\beta^1$ ) Ohne Schutzkomponente. — Man versetzt eine mit frisch dest. W. angesetzte Lsg. von  $1 \text{ g PtCl}_4$  (etwa  $1:1500$ ) in einem reinen Becherglas bei gewöhnlicher Temp. unter Umrühren mit wenigen Tropfen von stark verd. Hydrazinhydrat-Lsg. (Hydrazinchlorhydrat und  $\text{H}_3\text{PO}_2$  reagieren nicht) und gießt die dunkel gewordene Lsg. sofort in den Dialysator oder einen Pergamentpapiersack, der vorher längere Zeit in dest. W. gelegen hat. — Im durchfallenden Licht völlig klare, je nach der Konz. schwarze bis braune Fl. Zers. sich durch Licht allmählich unter Abscheidung von sehr fein verteiltem Pt. Verträgt auch längeres Erhitzen nicht und ist sehr empfindlich gegen Elektrolyte. Festes Hydrosol konnte nicht dargestellt werden. A. GUTBIER (*Z. anorg. Chem.* **32**, (1902) 352).

$\beta^2$ ) Mit Schutzkomponenten.  $\beta^{2,a}$ ) Mit Gummi arabicum. — Man versetzt eine verd.  $\text{PtCl}_4$ -Lsg. (am besten  $1:1000$ ) mit dem gleichen Vol. einer vorher  $3$  Stdn. auf  $95^{\circ}$  erhitzten Lsg. von Gummi arabicum ( $1:100$ ), dann mit einigen Tropfen einer verd. wss. Hydrazinhydrat-Lsg. ( $1:2000$ ), wobei sich die Lsg. schon bei gewöhnlicher Temp. braun färbt, und dialysiert, wenn die Farbe sich auf Zusatz weiteren Hydrazins nicht mehr ändert. Man kann durch Papier ohne Zers. filtrieren und sogar bis zu einem gewissen Grade durch Eindampfen auf dem Wasserbad konz. — Außerst beständige kolloide Lsg. Gibt beim Einengen im Vakuumexsikkator über konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ein festes Hydrosol, das sich in lauwarmem W. wieder völlig auflöst. Beim Einengen durch zu starkes Eindampfen scheidet sich etwas Pt aus. Die von diesem abfiltrierte Lsg. ist unveränderlich. Wird in Lsg. durch Licht nicht zers., ist aber gegen Elektrolyte ziemlich stark empfindlich: Beim Schütteln mit  $\text{BaSO}_4$  und Tierkohle wird der kolloide Zustand zerstört. — Gef. in  $0.3837 \text{ g}$  des aus dem wss. Hydrosol mit festem  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ausgefällten Nd.  $0.3838 \text{ g Pt}$ . Es handelt sich also wirklich um kolloides Platin. G. HOFMEIER (*Ueb. anorg. Kryptoide und Kolloide, Dissert., Erlangen 1904*, 38); GUTBIER u. HOFMEIER (*J. prakt. Chem.* [2] **71**, (1905) 359).

$\beta^{2,b}$ ) Mit Lysalbin- oder Protalbinsäure. — Protalbinsäure oder lysalbinsaures Na liefert mit Salzen der Platinmetalle im wesentlichen nur die kolloiden Hydroxyde der Metalle, nicht die kolloiden Metalle selbst. KALLE u. Co. (*D. R.-P.* 157 172 (1903)). — 1. Man löst  $1 \text{ T.}$  protalbin- oder lysalbinsaures Na in  $30 \text{ T. W.}$ , versetzt mit etwas mehr NaOH als zur Bindung des Cl im  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  nötig ist, gibt konz. wss.  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ -Lsg. ( $2 \text{ g Salz}$ ) unter Rühren oder Schütteln allmählich hinzu (mehr oder weniger, je nachdem man Präparate mit viel oder wenig Pt erhalten will), reduziert die rotbraune klare Lsg. durch Hydrazinhydrat, wobei die Lsg. aufschäumt und man die Rk. durch Erhitzen auf  $30^{\circ}$  bis  $40^{\circ}$  etwas be-

schleunigen kann, läßt 24 Stdn. stehen, dialysiert die völlig schwarze undurchsichtige Lsg. gegen W., wenn die schwarze Lsg. beim Versetzen mit einem Tropfen Hydrazinhydrat und Erwärmen keine Gasentwicklung mehr gibt, also völlige Reduktion eingetreten ist, konz. auf dem Wasserbade bei mäßiger Wärme und bringt in der Leere zur Trockne. Schwarze stark glänzende spröde Lamellen. W. löst leicht und völlig zu einer schwarzen undurchsichtigen Fl., die in dünner Schicht im durchfallenden Licht klar schwarzbraun ist. Diese, beim Erwärmen noch gesteigerte Löslichkeit, bleibt dem festen Präparat dauernd erhalten und geht selbst beim Erhitzen in trockenem Zustand in der Leere auf 100° nicht verloren. Die Lsg. ist gegen Neutralsalze selbst in der Wärme beständig, wird aber durch Säuren als schwarze, kolloides Pt neben freier Protalbin- oder Lysalbinsäure enthaltende Flocken gefällt. Beim Lösen in W. und vorsichtigen Versetzen mit Essigsäure fällt ein schwarzer flockiger, feucht in verd. wss. Alkalien mit den ursprünglichen Eigenschaften ll. Nd., der im Exsikkator zu spröden Körnern von Farbe und Glanz der Pechkohle eintrocknet und sich bei gelindem Erwärmen mit sehr verd. NaOH wieder kolloid löst. Ist nach einjähriger ( $\alpha$ ) oder mehrjähriger ( $\beta$ ) Aufbewahrung jedoch größtenteils unl. in Alkalien. 0.15%ige Lsg. des Präparats  $\beta$  [siehe unten die Analysen] gibt mit HCl eine feine schwarze quantitative Fällung, die sich auf Zusatz von NaOH wieder mit der ursprünglichen Farbe löst. Trotz viermaliger Wiederholung von Fällung und Lsg. bildet sich kein Gel. Beim Vermischen mit dem fünffachen Vol. von 10% ig. NaCl-Lsg. tritt weder in der Kälte noch beim Kochen Fällung ein. Auch nach dem Versetzen mit dem fünffachen Vol. gesättigter NaCl-Lsg. bleibt die Fl. in der Kälte unverändert, während beim Erhitzen das Hydrosol als schwarzer flockiger Nd. abgeschieden wird. Ebenso ist eine 10% ige wss.  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ -Lsg. (4 Vol.) gegen die Pt-Lsg. (1 Vol.) in der Kälte und beim Kochen wirkungslos. Mit dem fünffachen Vol. von 10% ig.  $\text{CaCl}_2$ -Lsg. bleibt die Lsg. ebenfalls in der Kälte unverändert; beim beginnenden Kochen tritt Fällung ein. KALLE u. Co.; C. PAAL u. C. AMBERGER (*Ber.* 37, (1904) 126 [I]; *J. prakt. Chem.* [2] 71, (1904) 358 [II]). Die Präparate enthalten bis zu 80% Platin. KALLE u. Co. Gef. (getrocknet bei 100° in der Leere, wodurch die Löslichkeit in W. und die sonstigen Eigenschaften nicht verändert werden)  $\alpha$ : 24.77% Pt u. 11.07 Na für ein Präparat, das sofort nach der Reduktion mit Hydrazin dialysiert war;  $\beta$ : 50.08 Pt u. 3.55 Na (mit fünfständigem Stehen vor der Dialyse); in dem mit Essigsäure gefällten Prod. aus ( $\alpha$ ) 59.59%, ( $\beta$ ) 73.35% Platin. PAAL u. AMBERGER (I; II). Gef. bei Anwendung von 1.25 g lysalbinsaurem Na in 40 ccm W. 2.5 g NaOH und 5 g  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , in je 20 ccm W. gelöst: 64.06% Pt, 3.13 Na (ber. 66.6% Pt); bei 1 T. lysalbinsaurem Na auf 3 T. Pt (6 T.  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ): 71.4% Pt, 3.38 Na (ber. 75 Pt); bei Anwendung von 4 g  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  auf 0.5 g protalbinsaures Na: 78.15% Pt (ber. 80), 1.95 Natrium. PAAL u. AMBERGER (I, 130). — 2. Man löst 2 g lysalbinsaures Na in der 30-fachen Menge W., gibt etwas mehr als die zur Zers. des  $\text{PtCl}_4$  nötige Menge NaOH und hierauf 3.6 g  $\text{PtCl}_4$  (= 2 g Pt) in konz. wss. Lsg. hinzu, reduziert völlig durch Hydrazinhydrat (Einwirkungsdauer 5 Stunden), entfernt den größten Teil der anorganischen Beimengungen durch Dialyse, versetzt die filtrierte kolloide Lsg. mit Essigsäure, solange noch Fällung eines schwarzen feinflockigen Nd. stattfindet, befreit durch Waschen auf dem Filter von Mutterlauge, suspendiert die Fällung von freier Lysalbinsäure und kolloidem Pt in W., löst durch etwas NaOH, dialysiert nochmals zur Entfernung des überschüssigen NaOH und bringt durch vorsichtiges Einengen auf dem Wasserbade und schließlich im Vakuumexsikkator über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zur Trockne. Schwarz, spröde, schwach glänzend. Langsam l. in k., völlig l. in w. W. Gef. 65.45% Pt, 4.28 Natrium. PAAL u. AMBERGER (I, 129; II). — 3. Die direkte Darst. sehr hochprozentiger Präparate von kolloidem Pt [s. unten die Analysen] gelingt bei Anwendung von protalbinsaurem Alkali noch leichter als bei Anw. des lysalbinsauren, da das erstere eine noch ausgesprochenere schützende Wrkg. besitzt. Gef. 43.6% Pt, 5.1 Na; in dem mit Essigsäure daraus gefällten Prod. 48.86 Platin. PAAL u. AMBERGER (I, 131; II).

7) *Durch Reduktion mit Aldehyden.* — 1. Löst man ein Gemisch von  $\text{PtCl}_4$  mit Formaldehyd allmählich unter guter Kühlung in NaOH, läßt



12 Stdn. stehen, filtriert vom ausgeschiedenen schwarzen Nd. ab und wäscht die Salze (NaCl und Natriumformiat) aus, so beginnt bei einem Punkte sich etwas vom Nd. zu lösen, und eine tiefschwarze Fl. läuft durch das Filter, aus der sich durch Dialyse der Salzgehalt schnell entfernen läßt. In sehr dünnen Schichten völlig durchscheinende tiefschwarze Fl. Bei Luftabschluß monatelang haltbar. Hellt sich an der Luft allmählich auf unter B. von wenig schwarzem zu Boden fallendem Nd. Die Lsg. zers.  $H_2O_2$  äußerst energisch und entwickelt beim Versetzen mit A. und Schütteln mit Luft sofort Aldehydgeruch. Beim Sieden mit verd.  $H_2SO_4$  oder  $HNO_3$  wird das Pt völlig als Mohr abgeschieden. Etwas organische Materie ist in der Lsg. jedoch jedenfalls vorhanden. O. LOEW (*Ber.* 23, (1890) 289). — 2. Man kocht 75 ccm einer 0.6 g  $H_2PtCl_6$  in 1 l enthaltenden Lsg. mit 4 ccm von  $\frac{1}{5}$  n. NaOH, entfernt die Flamme, fügt 5 ccm einer Lsg. von Formaldehyd zu (durch Verd. von 1 ccm käuflichem (40%ig.) Formaldehyd auf 100 ccm), erhitzt wieder zum Sieden, versetzt abermals mit 5 ccm der Formaldehyd-Lsg. und läßt fortgesetzt kochen, wobei die ursprünglich hellgelbe Lsg. alsbald dunkler bis zur fast völligen Undurchsichtigkeit wird, verd. mit dem gleichen Vol. W. und dialysiert in einem Pergamentpapierschlauch, der vorher längere Zeit in dest. W. gelegen hat. Bedingung für das Gelingen der Darst. ist größte Sauberkeit der Gefäße, gutes dest. W. und genaue Einhaltung der Vorschrift. Das durchaus haltbare, ziemlich verd. Sol läßt sich durch Einkochen beträchtlich konz. In dicker Schicht völlig undurchsichtig; läßt das Licht in dünner mit brauner Farbe durch. A. LOTTERMOSER (*Üeb. anorg. Kolloide, Habilitationsschr., Dresden (Stuttgart)* 1901, 33). — 3. Man macht 500 ccm einer Lsg. von  $PtCl_4$  (1 g in 1 l; um eine verdünnere Lsg. zu erhalten, versetzt man mit der zwei- bis dreifachen Menge W.) mit einigen Tropfen  $K_2CO_3$  ganz schwach alkal., bringt zum Sieden, versetzt die sd. Lsg. nach Entfernung der Flamme mit 2 bis 4 ccm 33% ig. Akrolöin-Lsg., wobei die Fl. sich nach einigen Sekunden entfärbt, später braun und endlich schwarz wird, filtriert das Hydrosol durch dickes Filtrierpapier, bringt den Nd. durch Auswaschen mit dest. W. wieder in Lsg., verd. die konz. Lsg. des kolloiden Pt mit dem gleichen Vol. W. und dialysiert im Pergament-schlauch. Im Schlauch findet sich kein Nd. von metallischem Pt. Nur auf dem Pergament-papier bemerkt man einige schwarze Punkte. Ziemlich haltbare Lsg.; setzt jedoch im konz. Zustande allmählich etwas Hydrogel ab. Katalysiert  $H_2O_2$  sehr lebhaft. Verd. Lsgg. sind besser haltbar als die von Goldsol und auch besser haltbar als die nach dem elektrischen und dem Formaldehyd-Verfahren gewonnenen. N. CASTORO (*Z. anorg. Chem.* 41, (1904) 130; *Z. Chem. Ind. Koll.* 6, (1910) 284). — 4. Aus  $PtCl_4$ -Lsg. wird durch Acet- und Propylaldehyd eine bräunliche kolloide, durch Salicylaldehyd eine gelbe Lsg. erhalten. Durch Guajakol wird alkoh.  $PtCl_4$ -Lsg. momentan tiefblau gefärbt, worauf sich die Fl. nach einiger Zeit grün färbt und sich so längere Zeit hält. Man könnte wohl bei Anwendung richtiger Mengen ein haltbares Organosol bekommen. L. GARBOWSKI (*Ber.* 36, (1903) 1220). — 5. Mit protalbinsaurem oder lysalbinsaurem Na und Reduktionsmitteln, wie Formaldehyd und Hydroxylamin, erhält man aus Salzen der Platinmetalle nur in der Wärme und sehr langsam kolloide Metalle. Diese Reduktions-mittel sind nur für sehr stark verd. Lsgg. anwendbar. Aus sehr konz. wird wegen des langen Erwärmens ein größerer Teil des Metalls unl. abgeschieden. KALLE u. Co. (*D. R.-P.* 157 172 (1903)).

δ) *Durch Reduktion mit Phenolen und Phenolsäuren.* — 1. Man versetzt 50 ccm  $\frac{1}{100}$  Lsg. von  $H_2PtCl_6$  bis zur schwach alkal. Rk. mit  $Na_2CO_3$ -Lsg. und dann in der Hitze mit 7.5 ccm  $\frac{1}{10}$  Brenzkatechin-Lsg., wobei dunkelbraune Färbung eintritt, und dialysiert nach kurzem Stehen. Ausgesprochen kolloide Lsg. Läßt sich unverändert filtrieren und kochen. Beim Gefrieren tritt Gel-B. ein. Zur Aufhebung des kolloiden Zustands sind mindestens ebensoviel ccm von  $\frac{1}{10}$  n. Mineralsäuren und Basen nötig wie Tropfen von  $\frac{1}{10}$  n.  $BaCl_2$  und  $\frac{1}{10}$  n.  $ZnCl_2$ . NaCl-Lsg. wirkt gelinder.  $H_2O_2$  wird schon in

saure Lsg. durch dieses Platinlös. zers. Durch Einw. von Brenzkatechin auf eine alkoh.-alkal. Lsg. von  $H_2PtCl_6$  wird ein tiefbraunes Organosol erhalten. F. HENRICH (*Ber.* 36, (1903) 614). — 2. In alkal. (mit verd.  $K_2CO_3$ -Lsg. versetzter) 0.0001 n.  $PtCl_4$ -Lsg. (50 ccm) ruhen 2 bis 3 ccm 0.001 n. Brenzkatechin-Lsg. nach einigen Stunden eine bräunliche an Intensität allmählich zunehmende Färbung hervor, während Rosorcin in derselben Zeit bis zu 5 ccm 0.01 n. Lsg. nicht wirkt. Hydrochinon verhält sich ähnlich dem Brenzkatechin; doch ist hier die Färbung zuerst mehr rötlich. Bei geringen Mengen der Rk.-Mittel tritt auch beim Erwärmen keine Wrkg. ein. Dagegen rufen 0.5 bis 1 ccm 0.001 n. Pyrogallol nach etwa 2 Stdn. eine grünliche, 5 bis 7 ccm 0.001 n. Phloroglucin eine rötlichbraune Färbung hervor. GARBOWSKI (*a. a. O.*, 1218). — 3. 0.2 bis 0.5 ccm 0.001 n. Gallussäure-Lsg. färben 50 ccm einer 0.0001 n. neutralisierten  $PtCl_4$ -Lsg. verhältnismäßig schnell grün. Bei größeren Mengen ist die Färbung intensiver. Mit 0.001 n.  $PtCl_4$ -Lsg. und 0.01 n. Gallussäure-Lsg. erhält man anscheinend undurchsichtige fast schwarze Lsgg., die jedoch in dünner Schicht völlig durchsichtig, schön smaragdgrün sind und fast gar nicht fluoreszieren. Tannin bildet in Mengen von 0.5 bis 1 ccm olivgrüne Sol-Lsgg. 0.001 n. Protocatechusäure gibt braune Lsgg. Doch beginnt die Einw. bei 1 bis 2 ccm erst unter Erwärmen. Salicylsäure und Chinasäure wirken nicht. GARBOWSKI (*a. a. O.*, 1219).

ε) *Verschiedene Darstellungs- und Bildungsweisen.* — Kolloide Erscheinungen beobachtete bereits FULHAME (*An Essai on Combustion*, London 1794; *Ann. Chim.* 26, (1798) 58); DÖBEREINER machte 1832 Beobachtungen, die auf das Vorhandensein von kolloidem Pt hindeuten. THE SVEDBERG (*Die Methoden z. Herst. kolloid. Lsgg. anorgan. Stoffe*, Dresden 1909, 15). Auf chemischem Wege wurde auch von A. W. SCHMIDT kolloides Pt dargestellt. G. BRIDG u. R. MÜLLER von BERNECK (*Z. physik. Chem.* 31, (1899) 264). — 1. Man behandelt Pt in höchst feinpulvriger Form längere Zeit hindurch (bis es sich kolloid löst) unter mäßigem Erwärmen und kräftigem Rühren abwechselnd mit verd. Lsgg. verschiedener chemischer Reagentien, deren Reihenfolge zweckmäßig so eingerichtet wird, daß auf eine Lsg. von saurem Charakter stets eine von basischem oder neutralem folgt, und daß zwischen den einzelnen Behandlungen am besten jedesmal ein Auswaschen mit dest. W. oder A. oder Fl., in denen sich die angewandten Lsgg. lösen, liegt. [Aufzählung einer Anzahl geeigneter Lsgg. (organische und anorganische Säuren, sauer reagierende Salze, Phenole, Alkalihydroxyde,  $NH_3$ -Lsgg., organische Basen, neutrale Salz-Lsgg.) im Original.] H. KUŽEL (*D. R.-P.* 197379 (1905)). — 2. Das Hydrosol des Pt läßt sich durch Reduktion mit CO oder Gemischen von CO und  $CO_2$  bereiten. J. DONAU bei SVEDBERG (*a. a. O.*, 35). — 3. Beim Auswaschen des durch Natriumformiat erhaltenen Platinschwarzes läuft dieses bisweilen nach vollständiger Entfernung der l. Platinsalze durch, und man erhält bei fortgesetztem Auswaschen schließlich eine schwarze Fl., aus der sich das Pt selbst bei langem Stehen nicht absetzt. WINKLER bei H. SCHUTZE (*J. prakt. Chem.* [2] 32, (1885) 390). — 4. Eine mäßig verd. Lsg. von  $PtCl_4$  wird durch Zusatz von  $Na_2S_2O_4$  dunkler. Ob dabei das Platinhydrosol vorliegt, ist zweifelhaft. Eine Metallausscheidung konnte nicht herbeigeführt werden. J. MEYER (*Z. anorg. Chem.* 34, (1903) 51). — 5. Bei der Best. von K als  $K_2PtCl_6$  bei Ggw. von  $MgSO_4$  oder  $CaSO_4$  geht Pt, wenn man nach Auswaschen mit A. und Reduktion mit Mg mit HCl auswäscht und diese dann durch W. verdrängt, leicht in kolloidem Zustand in Lösung. K. REGL (*Chem. Ztg.* 30, 684; *C.-B.* 1906 II, 558). — 6. Bei Einw. von stark überschüssigem  $Na_2HPO_4$  auf  $K_2PtCl_6$  erhält man hellbraune bis gelbe unbegrenzt haltbare Lsgg., die unzers. eingedampft werden können und die gewöhnlichen Rkk. des Pt nicht mehr zeigen. Unter dem Ultramikroskop verhalten sich die Fl. wie Lsgg. von Kristalloiden. Die gelben Lsgg. entwickeln beim Erhitzen lebhaft H. Sie enthalten wahrscheinlich eine komplexe Verb. von  $PtCl_2$  mit Hypophosphit. Je kleiner das Mengenverhältnis  $NaH_2PO_2 : K_2PtCl_6$  wird, umso dunkler wird die Farbe des Reaktionsgemisches beim Erhitzen. Bei den Verhältnissen 20:1 bis 4:1 werden dunkelrotbraune, gegen Elektrolytzusätze wenig empfindliche Lsgg. erhalten, die beim Stehen allmählich Ndd. geben und farblos werden. Beim Erwärmen entwickeln auch sie lebhaft H. Lsgg. von gleicher Farbe und gleichen Eigenschaften entstehen beim Umsatz mit Natriumphosphit. Sie entwickeln bei der Temp. des Wasserbades zwar auch H, jedoch viel lang-

samer als bei Ggw. von Hypophosphit. Die rotbraunen Lsgg. lassen sich durch Gelatine (oder Gummi arabicum) haltbar machen und gleichen dann in ihrem Verhalten (besonders in ihrem Absorptionsspektrum) dem von L. WÖHLER durch Reduktion mit äth. P-Lsgg. dargestellten roten Pt [s. bei b)]. Die lebhaft entw. des H ist auf die Rk.  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{HPO}_3 + \text{H}_2$  zurückzuführen, wobei als Katalysator Verb. des zweiwertigen Pt wirken. Ist das Verhältnis von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 : \text{K}_2\text{PtCl}_4$  nahe gleich 1, so entstehen noch bei einer Konz. des Pt von wenigen tausendstel Prozent tiefschwarze, in dünnen Schichten graubraune bis braune, für sich haltbare, durch Elektrolyte aber schnell ausfällbare Fll., deren chemische Eigenschaften denen von durch Zerstäubung erhaltenen Platinsolen ganz ähnlich sind, und die nach der optischen Unters. Platinsole von sehr hohem Dispersitätsgrad sind.  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  und  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  sind zur Darst. der schwarzen Sole nicht geeignet, da sie bei gleicher Verd. nicht oder viel langsamer reduziert werden als  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ . [Einzelheiten im Original.] A. SIEVERTS mit E. PETERS (*Z. Chem. Ind. Koll.* 12, (1913) 268). — 7. Zur Gewinnung von Platinsolen sind als Reduktionsmittel nicht geeignet: Hydroxylaminchlorhydrat,  $\text{H}_3\text{PO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , Phenylhydrazinchlorhydrat,  $\text{SnCl}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Dagegen reagieren Hydrazinsulfat und Hydrazinchlorhydrat nach Neutralisation der Rk.-Fl. mit verd.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - oder  $\text{NaOH}$ -Lsg. prompt. Die so erhaltenen Hydrosole sind nach der Dialyse dem mit Hydrazinhydrat gewonnenen gleichwertig. Bei Reduktion mit Ameisensäure wird die Fl. stahlblau und dann grauschwarz, manchmal auch graubraun. Bei sofortigem Abstumpfen der Säure mit wenigen Tropfen von sehr verd.  $\text{NaOH}$  erhält man eine lichtbraune Fl., der jedoch die charakteristischen Eigenschaften der Metallhydrosole völlig fehlen. G. HOFMEIER (*Ueb. anorg. Kryptoide u. Kolloide, Dissert., Erlangen 1904*, 39); A. GUTBLIER u. G. HOFMEIER (*J. prakt. Chem.* [2] 71, (1905) 360). — 8. Kolloides Pt bildet sich für kurze Zeit bei der Darst. von Platinschwarz aus  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ -Lsg. mit Al-Folie [S. 57], wie aus dem Erscheinen des Platinspiegels hervorgeht. F. A. McDERMOTT (*J. Am. Chem. Soc.* 32, (1910) 337). — 9. Bei Reduktion einer gelatinehaltigen  $\text{PtCl}_4$ -Lsg. wurde einmal ein orangefarbiges Prod. erhalten. L. WÖHLER mit A. SPENGLER (*Z. Chem. Ind. Koll.* 7, (1910) 245). — 10. Man gibt zu einer mit Gummi arabicum versetzten Lsg. von  $\text{PtCl}_4$  minimale Mengen einer kolloiden Lsg. von Pt oder Pd und reduziert dann durch Wasserstoff. Ohne die Impfung erfolgt die B. des Kolloids nicht. A. SKITA u. W. A. MEYER (*Ber.* 45, (1912) 3580). — 11. Einw. von äth. P-Lsg. auf  $\text{PtCl}_2$ -Lsg. ( $10^{-4}$  g-Mol.) bei Ggw. von Gelatine als Schutzkolloid gibt rotes [vgl. unter b,  $\beta$ )] Kolloid. WÖHLER mit SPENGLER. — 12. Zur Darst. von reversiblen Pt-Kolloid engt man eine dialysierte kolloide Pt-Lsg., dargestellt durch Reduktion von kolloidem  $\text{Pt}(\text{OH})_2$  mit H, in der Leere ein, am besten auf dem Dampfbade, und zwar so, daß der Kolben jeweils nur bis zur Höhe des Fl.-Spiegels in das Bad eintaucht, und trocknet im Exsikkator über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Schwarze glänzende in W. ll. Lamellen. Die braunschwarze Lsg. gibt erst bei Zusatz größerer Mengen von Elektrolyten einen Farbumschlag in Graublau und dann eine Fällung. SKITA u. MEYER (*a. o.*, 3587). — Im Gegensatz zu Cu, Sn und besonders Pb zerstäubt Pt unter der Einw. der ultravioletten Strahlung einer Heraeus'schen Quarz-Quecksilberbogenlampe nicht zu einer kolloiden Lösung. THE SVEBERG (*Ber.* 42, (1909) 4376).

b) *Eigenschaften.* — [Besondere Eigenschaften der einzelnen Sole s. oben unter a) bei den Darst. der verschiedenen Prodd.] — Theoretisches über kolloide Pt-Lsgg. s. bei J. BILLITZER (*Z. physik. Chem.* 45, 307; *C.-B.* 1903 II, 1109); E. JORDIS (*Z. Elektrochem.* 10, 509; *C.-B.* 1904 II, 753); E. F. BURTON (*Phil. Mag.* [6] 11, (1906) 445).

$\alpha$ ) *Teilchengröße*. — Obere Grenze für den mittleren Durchmesser der Teilchen  $44 \mu\mu$ , R. ZSIGMONDY (*Zur Erkenntnis der Kolloide, Jena 1905, 146*); für den mittleren Radius  $0.58 \times 10^{-5}$  cm (aus der diffusen Zerstreuung des Lichts), F. EHRENFHAF (*Ber. Wien. Akad. [II<sup>a</sup>] 114, (1905) 1139*); nach Schätzungen aus der optischen Resonanz:  $0.38$  bzw.  $0.6 \times 10^{-5}$ . EHRENFHAF (*Physikal. Z. 5, (1904) 388*). Die Größe der Teilchen müßte zwischen der des Ag und der des Au liegen. E. MÜLLER (*Ann. Phys. [4] 24, (1907) 24*). Der Durchmesser der einzelnen Teilchen liegt zwischen den Grenzen  $2$  und  $6 \times 10^{-5}$  cm. BURTON (*a. a. O., 431*). In äußerst reinem W. durch den Lichtbogen (110 Volt und 8 bis 10 Amp.) zwischen 1 mm dicken Platindrähten erhaltene kolloide Lsg. hat Teilchen von etwa  $30 \mu\mu$  Durchmesser, die sich lebhaft bewegen. L. ROLLA (*Atti dei Linc. Rend. [5] 17, (1908) II, 651*). Durch elektrische Zerstäubung in Leitungswasser dargestelltes Platinsol passiert noch ein Filter, das mit 1.5% ig. Gallerte in der Leere getränkt wurde [nähere Angaben im Original], wird aber von einem mit 2.0% ig. völlig zurückgehalten. Dabei setzt sich ein Teil des Pt als Schlamm auf das Filter. Doch hängt die Größe der Teilchen wesentlich von den Herstellungsbedingungen (Spannung, Stromstärke usw.) ab: Ein Sol wurde selbst von einem dichten Schleicher u. Schüll'schen Filter vollkommen zurückgehalten. H. BECHHOLD (*Z. physik. Chem. 60, (1907) 275*).

$\beta$ ) *Optisches*. — In fein verteiltem Zustande ist das kolloide Pt rot. Dieses rote kolloide Pt ist der färbende Faktor bei der Rk. von  $\text{SnCl}_2$  mit Pt-Lsgg. Es ist im „Platinpurpur“ (einer Adsorptionsverbindung von kolloidem Pt und kolloider Zinnsäure [s. unter Pt und Sn]) enthalten. Das braune kolloide Pt stellt eine weniger fein verteilte Form dar. [Zahlreiche Einzelheiten im Original.] WÖHLER mit SPENGLER. Kolloide Pt-Lsgg., die in W. oder A. durch Zerstäubung dargestellt sind, sind auch in ziemlicher Verd. für Ultraviolett völlig undurchsichtig. MÜLLER (*a. a. O., 8*). Vgl. dagegen EHRENFHAF (*Ann. Phys. [4] 11, (1903) 489*). Farbenvariationen bei variierendem Dispersitätsgrad des dispersen Systems von kolloiden Pt-Verbb.: W. OSTWALD (*Kolloidchem. Beih. 2, 409; C.-B. 1911 II, 1407*). Das Weißlichwerden von kolloiden Platinteilchen unter dem Ultramikroskop bedeutet den ultramikroskopisch wahrnehmbaren Uebergang vom kolloiden zum suspensoiden Zustand. (Uebergang zur Koagulation.) C. THOMAE (*Z. Chem. Ind. Koll. 9, 19; C.-B. 1911 II, 1402*). In frisch dargestellten kolloiden Pt-Lsgg. liegt das Maximum der Polarisation des zerstreuten Lichts gegen den einfallenden Strahl unter  $112^\circ$ . Beim Altern der Lsgg. oder beim Zusatz von sehr verd. Säuren steigt die Polarisation stark an. [Ausführliche Zahlenangaben und Kurven im Original.] MÜLLER (*a. a. O., 18*). Ueber das Spektrum von nach BREDIG dargestelltem Platinsol s. O. SCARPA (*Z. Chem. Ind. Koll. 2, Suppl. 2, 50; C.-B. 1908 I, 1444*). Ueber den Extinktionskoeffizienten einer kolloiden Pt-Lsg. s. MÜLLER (*a. a. O., 6*).

$\gamma$ ) *Osmotischer Maximaldruck*. — Geringer als 2 cm Wasser. DUCLAUX (*Compt. rend. 148, 295; C.-B. 1909 I, 1302*).

$\delta$ ) *Beweglichkeit*. — Die Geschwindigkeit der kolloiden Teilchen im elektrischen Felde beträgt in  $\text{cm}/\text{Sek.}$  für ein Feld mit dem Potentialabfall von 1 Volt auf 1 cm  $24.0 \times 10^{-5}$ , L. ROLLA (*a. a. O., 652*);  $20.3 \times 10^{-5}$ ; für eine kolloide Lsg. in Aethylmalonat  $2.3 \times 10^{-5}$ . BURTON (*a. a. O., 439*). Untere Grenze der Geschwindigkeit  $7.6 \times 10^8 \text{ cm}/\text{Sek.}$ . THE SVEDBERG (*Z. Elektrochem. 12, (1906) 859*). Es ist wenig Aussicht, diese Geschwindigkeit direkt beobachten zu können. A. EINSTEIN (*Z. Elektrochem. 13, 41; C.-B. 1907 I, 1090*). Wanderung und Wanderungsgeschwindigkeit in einem vertikalen Rohr unter dem Einfluß des elektrischen

Stroms: W. R. WHITNEY u. J. C. BLAKE (*J. Am. Chem. Soc.* 26, 1339; *C.-B.* 1904 II, 1686). Bei Ueberführungsverss. mit kolloider Platinlösung (dargestellt nach BREDIG) beobachtet man nach 15 bzw. 60 Minuten an der Kathode eine farblose schmale Schicht bzw. einen wasserklaren Kathodenraum des Ueberführungsrohres, an der Anode etwas dunklere Tönung als in der Hauptmenge, bzw. an der Elektrode geringe Platinabscheidung. W. BILTZ (*Ber.* 37, (1904) 1099).

ε) *Chemisches.* — Kolloide gewöhnlich rehbraune Platin-Lsgg. werden beim Durchleiten von reinem H schwarzbraun. L. LIEBERMANN (*Ber.* 37, (1904) 1520). Die von BREDIG (*Z. angew. Chem.* 1898, 954) beim Gefrieren eines Platinsols beobachtete Ausfällung des Metalls findet sich auch nach raschem Abkühlen der Lsg. auf etwa  $-70^{\circ}$  wieder. O. BOBERTAG, K. FEIST u. H. W. FISCHER (*Ber.* 41, (1908) 3675). Auf die Ausfällung aus der kolloiden Lsg. durch Elektrolyte ist nur die Natur und Wertigkeit der Kationen von Einfluß, und zwar wirken Säuren mit einwertigem Kation stärker als solche Basen; doch kommen chemische Einflüsse hinzu. [Zahlen für verschiedene Elektrolyte im Original.] H. FREUNDLICH (*Z. physik. Chem.* 44, (1903) 152; vgl. a. *Z. physik. Chem.* 73, (1910) 385). 1 bis 2 ccm (nach BREDIG dargestellte) kolloide Pt-Lsg. gibt mit einer Spur  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  eine Flockung, in der Hitze völlige braunschwarze Fällung; mit  $\text{Al}(\text{OH})_3$  analoge Erscheinungen; mit Spuren  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  eine Trübung; mit 3 Tropfen  $\text{Th}(\text{OH})_4$  eine flockige Fällung; mit einer Spur  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  eine Fällung, mit überschüssigem keine; mit 1 bis 2 Tropfen  $\text{Ce}(\text{OH})_4$ , besonders in der Hitze, vollständige Fällung. BILTZ (*a. a. O.*, 1101). Eine kolloide Pt-Lsg. fällt bei Zusatz einiger Tropfen ganz verd. HCl in ein bis zwei Stdn. aus. MÜLLER (*a. a. O.*, 5). Sie wird von 4% ig.  $\text{HgCl}_2$ -Lsg. nicht koaguliert; beim Erwärmen des Gemisches aber fällt kolloides Pt aus. Mit KCN und HCN in verd. und konz., k. und h. Lsgg. reagiert das Platinsol sehr deutlich, indem die Fl. die Farbe ändert und das Pt den kolloiden Zustand nicht mehr beibehält. Auch mit den Halogenen reagiert die kolloide Lsg., energisch mit naszierendem Cl oder Chlorwasser unter B. von Chlorid, langsam mit J. Organische Substanzen in nicht dissoziierten Lsgg. koagulieren in  $n/10$ , n. und noch konzentrierteren Lsgg. bis zur Sättigung bei gewöhnlicher Temp. nicht (so Methyl- und Aethylalkohol, Glucose, Saccharose usw.). Elektrolyte rufen die Koagulation hervor: so HCl,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ , der Konz.  $n/10$  mit 2 ccm, n. CsCl mit 1 ccm, n. RbCl mit 1,5 ccm (unvollständig), n. KCl, NaCl, LiCl nicht vollständig, 2 n. KCl mit 3 ccm,  $n/10$   $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$  mit 1 ccm,  $n/10$   $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  mit 5 Tropfen. Keine Koagulation rufen hervor Lsgg. von CsCl, RbCl, KCl, NaCl, LiCl, der entsprechenden Bromide, Jodide, Nitrate und Sulfate der Konz.  $n/10$ . N. PAPPADA (*Z. Chem. Ind. Koll.* 9, (1911) 274; *Gazz. chim. ital.* 42, (1912) I, 311). Phenylmagnesiumbromid gibt prächtig gefärbtes kolloides Aethersol. K. A. HOFMANN u. V. WÖLFL (*Ber.* 40, (1907) 2429). Gegenseitige Ausflockung von kolloidem Pt und organischen Kolloiden bzw.  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ : O. TEAGUE u. B. H. BUXTON (*Z. physik. Chem.* 62, (1908) 292). — Kolloide Platin-Lsgg. enthalten (mit KJ-Stärke-Lsg., p-Phenylendiamin, Indigo-Lsg. nachweisbaren) aktiven Sauerstoff. L. LIEBERMANN (*Ber.* 37, (1904) 1519).

**VI. Eigenschaften.** — *Uebersicht:* VI<sup>a</sup>. Atom, Molekül, Wertigkeit, Charakter, S. 67. — VI<sup>b</sup>. Physikalische Eigenschaften, S. 70. — VI<sup>c</sup>. Chemisches Verhalten, S. 129. — Einzelne Uebersichten, so weit nötig, im Text.

**VI<sup>a</sup>. Atom, Molekül, Wertigkeit, Charakter.** A. *Atom.* — Das At.-Gew. für 1914 ist 195.2 (O = 16). INTERNATIONALE ATOMGEWICHTSKOMMISSION (*Ber.* 47, (1914) 10 und an andern Orten). — Sieht man von älteren, nach unvollkommenen Methoden ausgeführten Best. von BERZELIUS (1813), VAUQUELIN (1817) und E. DAVY (1817) ab, so enthalten die folgenden Angaben die bisher durchgeführten

Unters. zur Best. der Konstante (in chronologischer Reihenfolge): Aus dem Gehalt von  $\text{PtCl}_2$  an Pt folgt 193.16. BERZELIUS (*Pogg.* 8, (1826) 177). Aus  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  (durch Glühen in H und Auswaschen des KCl) 196.705 (aus dem Verhältnis Pt : KCl, Cl = 35.365, K = 39.032), 196.98 (aus dem Pt-Gehalt des Salzes) und 197.234 (aus dem Gew.-Verlust bei der Reduktion, als  $\text{Cl}_2$  angenommen). BERZELIUS (*Pogg.* 13, (1828) 469). Auch T. ANDREWS (*Rep. Brit. Assoc.* 1852 II, 33; *Chem. Gaz.* 10, 379; *J. prakt. Chem.* 57, 377; *J. B.* 1852, 425) bestimmte das Verhältnis zwischen Cl, Pt und  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  in dem bei  $105^\circ$  in der Leere getrockneten  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  und fand [mit welchen Zahlen für Chlor und Kalium?, JÖRGENSEN (*ds. Handb.* 6. Aufl., III, 1067)] 197.86, 197.68, 198.12. Der Vers., das At.-Gew. durch Reduktion von  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  in H zu bestimmen, wurde aufgegeben, da das Salz noch W. enthielt. J. S. STAS (*Unters. üb. d. Gesetze der chem. Proport., übersetzt von Aronstein, 1867, 265*). Der W.-Gehalt hätte am Verhältnis Pt : KCl nichts geändert. K. SEUBERT (*Ann.* 207, (1881) 5). Aus  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  [Näheres über seine Darst. und die des  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  s. dort] ergibt sich das At.-Gew. durch Best. des Pt-Gehalts (bezogen auf H = 1) zu 194.68495, 194.03928, 194.66507 und 195.03374, durch Best. des Cl-Gehalts zu 195.33013; aus  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  wurde erhalten 194.3910 (durch Best. des Pt), 194.49368 (durch Best. von Pt : KCl), 194.63088 (durch Best. von Pt :  $\text{Cl}_2$ ). Im Mittel von sämtlichen Vers. (jede der obigen Zahlen ist ein Mittelwert) ergibt sich Pt = 194.62003 (Minimum 194.00258, Maximum 195.05760). Nach dieser Zahl wird auf Grund von eingehender Kritik [s. diese im Original] der Wert 194.46124 (H = 1) als At.-Gew. des Pt angenommen. SEUBERT (*a. a. O.*, 33). Aus der Zers. von  $\text{PtCl}_2$ , die BERZELIUS (*Pogg.* 8, (1826) 179) ausführte, erhält man 194.177 als At.-Gew. des Pt, aus den mit der Verb.  $\text{PtBr}_4$  von V. MEYER u. H. ZÜBLIN (*Ber.* 13, (1880) 404) erhaltenen Zahlenwerten fast genau 194.46, aus einer von MAGNUS mit  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  ausgeführten Analyse ebenfalls einen ähnlichen niedrigen Wert. SEUBERT (*a. a. O.*, 47). Durch Best. des At.-Gew. des Pt in  $\text{PtBr}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{PtBr}_6$ ,  $\text{K}_2\text{PtBr}_6$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  und  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  ergeben sich als Mittelwerte der Mittelwerte: durch Zers. durch Glühen in H (im ganzen 59 Analysen), ber. aus dem Pt-Gehalt 194.54246, aus dem Verhältnis KBr oder KCl : Pt 194.77061, durch Zers. auf elektrolytischem Wege (38 Analysen) ber. aus dem Platingehalt 194.36073, aus dem Verhältnis KBr oder KCl : Pt 194.62987. Die Durchschnittszahl sämtlicher Vers. ist 194.57592. W. HALBERSTADT (*Ber.* 17, (1884) 2975). Auf Grund kritischer Ueberlegungen ist die Zahl SEUBERT's abzuändern in 195.42, als untere Grenze. Durch Kombination dieses Wertes mit dem Ergebnis eigener Vers., die als obere Grenze 195.50 ergaben [wegen der Einzelheiten des Verf., das auf der Analyse von  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  beruht, muß auf das Original verwiesen werden] erhält man die Zahl 195.46 oder besser 195.5. W. DITTMAR u. J. M'ARTHUR (*Trans. Edinb. Soc.* 33, (1888) 591). In Erwiderung der Kritik von DITTMAR u. M'ARTHUR wies SEUBERT (*Ber.* 21, (1888) 2179) darauf hin, daß die enge Uebereinstimmung seiner Werte die in der Kritik angenommenen Verunreinigungen im verarbeiteten Material wohl ausschließt. Die Best. des At.-Gew. ergibt als Endmittel 195.23; im einzelnen: für  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  195.21 (Pt : 4AgCl), 195.24 (Pt : 2AgCl), 195.22 (Pt : 4Ag), 195.23 (Pt : 2Ag); für  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  195.22 (Pt : 6AgCl), 195.22 (Pt : 6Ag); für  $\text{K}_2\text{PtBr}_6$  195.23 (Pt : 4AgBr), 195.22 (Pt : 2AgBr), 195.22 (Pt : 4Ag), 195.23 (Pt : 2Ag); für  $(\text{NH}_4)_2\text{PtBr}_6$  195.22 (Pt : 6AgBr), 195.21 (Pt : 6Ag). E. H. ARCHIBALD (*Proc. Edinb. Soc.* 29, (1908/09) 721; *Z. anorg. Chem.* 60, (1910) 197). Die Analyse von mit möglichster Sorgfalt dargestelltem  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  ergab 194.49. Es ist möglich, aber sehr unwahrscheinlich, daß dieses niedrige Ergebnis durch Verunreinigung des Salzes mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  verursacht ist. F. SCHULZ (*Ueb. d. At.-Gew. des Pt, Dissert., Erlangen 1912, 55*). — Referate und Neuberechnungen des At.-Gew. s. bei F. W. CLARKE (*Phil. Mag.* [5] 12, (1881) 101; *Am. Chem. J.* 3, (1881) 263; *Chem. N.* 50, (1884) 62; *Chem. Ztg.* 8, (1884) 1288, 1358; *J. Am. Chem. Soc.* 18, (1896) 197); G. D. HINRICHS (*Monit. scient.* [4] 20 I, 419; 22 I, 155; *C.-B.* 1906 II, 197; 1908 I, 1240); L. MEYER u. K. SEUBERT (*Die At.-Gew. d. Elemente, Leipzig 1883, 244*; *Chem. N.* 48, (1883) 211; *Z. anal. Chem.* 22, (1883) 639; *C.-B.* 1884, 17); W. A. NOYES (*Ber.* 24, 238; *C.-B.* 1891 I, 485); J. D. VAN DER PLAATS (*Ann. Chim. Phys.* [6] 7, 499; *Rec. trav. chim. Pays-Bas* 5, 123; *C.-B.* 1886, 562); TH. W. RICHARDS (*Am. Chem. J.* 20, 543; *C.-B.* 1898 II, 530); K. SEUBERT (*Ann.* 261, (1891) 272); W. M. WATTS (*Chem. N.* 19, (1869) 302; *Z. anal. Chem.* 9, (1870) 155).

### B. Molekül. — Ueber den Molekularzustand des Pt in Legierungen (mit Bi, Cd, Pb)

s. C. T. HEYCOCK u. F. H. NEVILLE (*Chem. N.* 62, (1890) 280; *J. Chem. Soc.* 61, 388; *C.-B.* 1891 I, 129; *Chem. N.* 66, (1892) 289).

C. *Wertigkeit*. — Pt erscheint in der Hitze zweiwertig, bei gewöhnlicher Temp. dagegen vierwertig. J. F. HEYES (*Phil. Mag.* [5] 25, 297; *J. B.* 1888, 80). Aus elektrolytischen Verss. ber. sich die Wertigkeit des Pt zu 2 bis 3. F. KOHLRAUSCH (*Wied. Ann.* 63, (1897) 423; *Z. Elektrochem.* 4, (1897/98) 413). Es sind charakteristische Verb. von 4 Wertigkeitsstufen des Pt bekannt, mit zweckmäßiger Benennung nach der Werner'schen Nomenklatur:  $H_2PtCl_4$  (Tetrachlorplatonsäure),  $H_2PtCl_5$  (Pentachlorplatonsäure),  $H_2PtCl_6$  (Hexachlorplatonsäure),  $H_2PtO_4$  (Platonsäure). L. WÖHLER u. F. MARTIN (*Ber.* 42, (1909) 4102). Verss. über Kathodenzerstäubung des Pt lieferten teilweise Ergebnisse, nach denen Pt als dreiwertig gelten muß. L. HOLBORN u. L. AUSTIN (*Abh. Phys.-Techn. Reichsanst.* 4, (1904) 109). Sechswertig ist Pt in den Platonitriten und den Platochloriddoppelsalzen  $K_2 : Pt : (NO_2)_4$  und  $K_2 : Pt : Cl_4$ ; achtwertig in den daraus durch Addition zweier negativer Atome entstehenden Verbindungen. MICHAELIS-GRAHAM-OTTO (*Lehrb. Chem.*, 5. Aufl., Braunschweig 1889, IV<sup>b</sup>, 1177). Pt ist achtwertig in  $Pt(SCN)_8$ , V. MARCANO (*Bull. soc. chim.* [2] 33, (1880) 252); vielleicht in Phosgenplatochlorid

( $PtCl_2, 2COCl_2$ ), zufolge der Konstitutionsformel 
$$\begin{array}{c} CO - CO \\ \diagdown \quad / \\ Cl_3 \equiv Pt \equiv Cl_3 \end{array}$$
 W. PULLINGER (*Ber.*

24, (1891) 2292). Ueber die Wertigkeit des Pt in Platinbasen s. C. W. BLOMSTRAND (*Ber.* 4, (1871) 639). Abhängigkeit der Valenz gegen Sauerstoff von der Temp.: W. BILTZ (*Nachr. Götting.* 1908; *C.-B.* 1909 I, 488).

D. *Charakter*. — Aufbau aus Elementen mit niedrigem At.-Gewicht: F. SANFORD (*J. Am. Chem. Soc.* 33, 1349; *C.-B.* 1911 II, 1404). — Verhältnis des Eigengewichts zum At.-Gewicht: G. OSANN (*Kastn. Arch.* 12, (1827) 487). — Beziehungen zwischen chemischer M. und Bildungswärme: M. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] 21, (1880) 386; *Compt. rend.* 90, (1880) 1511; 91, (1880) 17). — Beziehung der Affinität zu Atomvolumen, Atomgewicht und spez. Gewicht: E. DONATH u. J. MAYRHOFER (*Ber.* 16, 1588; *J. B.* 1883, 26). — Beziehung der elastischen Eigenschaften zu einigen physikalischen Konstanten: J. JOHNSTON (*J. Am. Chem. Soc.* 34, (1912) 788; *Z. anorg. Chem.* 76, (1912) 361). — Auf Grund von Diffusions-Verss. scheinen die Platinmetalle molekular mehr komplex zu sein als Au und Silber. W. C. ROBERTS-AUSTEN (*Phil. Trans.* [A] 187, (1896) 402). — Ueber den Zusammenhang der Platinmetalle mit den Eisenmetallen (Fe, Co, Ni) s. C. A. MARTIUS (*Ueb. d. Cyanverbindungen der Platinmetalle, Dissert.*, Göttingen 1860; *Ann.* 117, (1861) 381). — Affinitätsverhältnisse von Pt-Verbindungen: F. GRAMP (*Ber.* 7, 1723; *J. B.* 1874, 49). — Pt zeigt in Form des Oxyds zu Alkalioxyden nur geringes Bindungsvermögen. Als Halogenid aber ist es ein typischer Halogenosalzbildner. P. PFEIFFER (*Z. anorg. Chem.* 31, (1902) 191). — Farbenbeziehungen der Elemente zueinander und Gruppeneinteilung auf Grund dieser Beziehungen: C. M. LEA (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 49, 357; *Z. anorg. Chem.* 9, 312; *C.-B.* 1895 II, 6). — Stellung zu andern Elementen [hauptsächlich Angaben über das periodische System, Einzelheiten in [ ] hinter der betreffenden Literaturstelle]: R. ABEGG (*Ber.* 38, 1386; *C.-B.* 1905 I, 1454) [Stellung der Gruppe der Platinmetalle im periodischen System]; E. QU. ADAMS (*J. Am. Chem. Soc.* 23, 684; *C.-B.* 1911 II, 333); U. ALVISI (*Atti dei Linc.* [5] 2, (1893) I, 191); BAILEY u. TH. LAMB (*J. Chem. Soc.* 61, 745; *Chem. N.* 66, 35; *C.-B.* 1892 II, 350) [Beziehungen der Platinmetalle untereinander]; H. BASSETT (*Chem. N.* 65, 3; *C.-B.* 1892 I, 262); E. BAUR (*Z. physik. Chem.* 76, 569; *C.-B.* 1911 I, 1775) [Logarithmen-At.-Vol.-Kurve]; TH. BAILEY (*J. Am. Chem. Soc.* 20, (1898) 935; *C.-B.* 1899 I, 403) [At.-Vol. als periodische Funktion]; BÉGUAYER DE CHANCOURTOIS (*Acad. sci. Paris*, 7. und 21. April, 5. Mai 1862; 16. März 1863) bei LECOQ DE BOISBAUDRAN u. A. DE LAPPARENT (*Compt. rend.* 112, (1891) 77); W. BILTZ (*Z. Elektrochem.* 17, 670; *C.-B.* 1911 II, 926) [periodische Abhängigkeit von Schwingungszahl und Gew. der Atome]; A. VAN DEN BROEK (*Physikal. Z.* 12, 490; *C.-B.* 1911 II, 502) [das MENDELEJEFF'sche kubische periodische System]; TH. CARNELLEY (*Chem. N.* 38, (1878) 261; *Ber.* 12, (1879) 439) [Temp.-Ausdehnungskurve]; DERLEY (*J. Chem. Soc.* 63, 852; *Chem. N.* 67, 157; *C.-B.* 1893 I, 811) [Volumwärme und Volumatome]; DELAUNEY (*Compt. rend.* 123, 600; *C.-B.* 1896 II, 989) [Einteilung sämtlicher Elemente in 4 Klassen]; J. DELAUNEY u. M. GARNIER (*Monit. scient.* [4] 23 I, 27; *C.-B.* 1909 I, 615); ERRERA (*Bull. Acad. Belg.* 1900, 160); GIBBES bei VENABLE (*J. Am. Chem. Soc.* 17, (1895) 947); A. J. HOPKINS (*J. Am. Chem. Soc.* 33, 1005; *C.-B.* 1911 II, 1404) [Stellung zu andern Elementen mit Bezug auf das Verhältnis von At.-Gew. zur Sättigungszahl, auf das Reciproke der Valenz, auf die Valenz];

besondere Angemessenheit dieses Systems für die Schwermetalle]; J. L. HOWE (*Chem. N.* 82, 15, 30, 37, 52; *C.-B.* 1900 II, 553); J. KOENIGSBERGER (*Z. Elektrochem.* 15, (1908) 97); LECOQ DE BOISBAUDRAN u. DE LAPPARENT; S. M. LOSANITSCH (*Serb. Akad. Wissensch.* 1906; *C.-B.* 1906 II, 842); J. MONCKMANN (*Chem. N.* 95, 5; *C.-B.* 1907 I, 685) [At.-Vol.-Kurve]; R. LORENZ (*Z. anorg. Chem.* 12, 329; *C.-B.* 1896 II, 698) [Stellung nach der Zwillingregel]; F. H. LORING (*Chem. N.* 100, (1909) 281; 101, (1910) 12; *C.-B.* 1910 I, 884, 1478); MENDELEJEFF (*Ber.* 13, 1796; *C.-B.* 1890, 801); J. A. R. NEWLANDS (*Chem. N.* 10, (1864) 59); W. PRYER (*Das genet. Syst. der chem. Elemente*, Berlin 1893; NW [so im *C.-B.*] 6, (1891) 523; 7, 4; *C.-B.* 1892 I, 369; *Ber.* 29, 1040; *C.-B.* 1896 I, 1185); DAN RADULESCU (*Bull. soc. Bucarest* 21, 59; *C.-B.* 1912 II, 1418); J. W. RETGERS (*Z. physik. Chem.* 16, 577; *C.-B.* 1895 I, 1152); G. RUDORF (*Chem. Ztg.* 30, 595; *C.-B.* 1906 II, 655); J. R. RYDBERG (*Z. anorg. Chem.* 14, (1897) 66) [Zwillingregel]; W. SANDER (*Elektrochem. Z.* 6, 133; *C.-B.* 1899 II, 955); K. SCHERINGA (*Chem. Weekbl.* 8, (1911) 868; *C.-B.* 1912 I, 106); K. SCHIRMEISEN (*Z. physik. Chem.* 33, 223; *C.-B.* 1900 I, 1193); E. SCHULZE (*Z. Kryst.* 26, 189; *C.-B.* 1896 II, 310) [Ordnung der Mineralien nach dem periodischen System]; E. VON STACKELBERG (*Z. physik. Chem.* 77, 75; *C.-B.* 1911 II, 820); TAMMANN (*Z. anorg. Chem.* 49, (1906) 113; *Z. Elektrochem.* 14, 789; *C.-B.* 1909 I, 54); J. THOMSEN (*Z. anorg. Chem.* 9, 190; *C.-B.* 1895 II, 341); B. N. TSCHITSCHERIN (*J. russ. phys. Ges.* [I] 20, Beilage zu Heft 3, 1; *C.-B.* 1891 I, 125); F. P. VENABLE (*J. Am. Chem. Soc.* 17, 75; *C.-B.* 1895 I, 674); A. VOSMAER (*Chem. Weekbl.* 7, 483; *C.-B.* 1910 II, 266); J. WALKER (*Chem. N.* 63, 251; *C.-B.* 1891 II, 8); G. WENDT (*D. Chem. Ztg.* 1895, Nr. 26; *C.-B.* 1895 II, 339); A. WERNER (*Ber.* 38, 914; *C.-B.* 1905 I, 1065); ZENGHELS (*Chem. Ztg.* 30, 294; *C.-B.* 1906 I, 1474).

VI<sup>b</sup>. **Physikalische Eigenschaften.** — *Übersicht:* A. Mechanische Eigenschaften, S. 70. — B. Thermische Eigenschaften, S. 76. — C. Optische Eigenschaften, S. 84. — D. Besondere Strahlen, S. 92. — E. Magnetische Eigenschaften, S. 96. — F. Elektrische Eigenschaften, S. 96.

A. *Mechanische Eigenschaften.* a) *Struktur.* — Regulär, oktaedrisch. [S. hierzu die Angaben in Abschnitt V, A, S. 48]. Beim Erhitzen von Pt im zugeschm. Rohr mit einer konz. Lsg. von HCl auf 150° wird es gelöst und dann reduziert, sodaß sich mkr. Kristalle an den Wänden der Röhren anlagern. Wahrscheinlich befindet sich das Pt demnach selbst bei dieser Temp. einige Zeit hindurch im fl. Zustande, um alsdann in die kristallinische Form überzugehen. W. SPRING (*Z. anorg. Chem.* 1, (1892) 244; *J. Chem. Soc.* 64, (1893) 168). Bruch dicht. F. MYLIUS u. R. DIETZ (*Ber.* 31, (1898) 3188). — Ueber die Porosität von Pt s. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE u. L. TROOST (*Compt. rend.* 56, 977; *C.-B.* 1863, 1048; *J. B.* 1863, 23).

b) *Spezifisches Gewicht.* — D.<sub>4</sub> (von reinem stark gehämmerten) 21.463 (im Minimum). O. O. J. BROCH, H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE u. J. S. STAS (*Procès verbaux des séances de 1878 du comité international des poids et mesures*, Paris 1879, 149). D.<sub>4</sub> (von reinem) [umgerechnet aus den Werten der Darsteller der betreffenden Proben des Metalls, die in ( ) beigefügt sind] (von DEVILLE) 21.372 bzw. 21.457, (von PELIGOT) 21.46 bis 21.47, (von STAS) 21.463 bzw. 21.442, (von MATTHEY (gef. 4989.0 mg Pt, 0.3 Ir, 6.0 Rh, 1.4 Fe, 3.3 Verlust)) 21.444 bzw. (gef. 4982.3 mg Pt, 5.0 Rh, 0.7 Fe, 1.0 Cu, 11.0 Verlust) 21.464. Aus diesen Zahlen ergibt sich als bester Wert: D.<sub>4</sub> 21.49. BROCH (*Procès verbaux des séances de 1877 du comité international des poids et mesures*, Paris 1878, 210). D. (von reinem Pt, in dem Verunreinigungen nicht mehr nachgewiesen werden konnten) 21.4. MYLIUS u. DIETZ. D. von reinem geschm. (nicht gehärtetem) 21.15. DEVILLE u. H. DEBRAY. D.<sub>17-6</sub><sup>17-6</sup> (von reinem) 21.504 (höchster erhaltener Wert); andere Verss. ergaben zwischen 21.48 und 21.50 liegende Werte. Durch Feilen nimmt die D. der untersuchten Stücke ab, da sich die in ihnen enthaltenen Hohlräume durch den Druck schließen und sich dann nicht mehr mit W. füllen können. DEVILLE u. DEBRAY (*Compt. rend.* 81, (1875) 842; *Ber.* 8, (1875) 1591; *Bull. soc. chim.* [2] 26, (1876) 157). D.<sub>4</sub> von Werkplatin (HERAEUS) für geglähten Draht 21.4316 bzw. 21.4327, für das gleiche k. zu Draht gezogen 21.4152 bzw. 21.4133. [Ausführliche Zahlentabellen im Original.] Die Differenz ist für reines Pt etwas kleiner, jedoch vorhanden; für geglähten Draht 21.4403, k. gezogenen 21.4336. G. W. A. KAHLBAUM u. E. STURM (*Z. anorg.*



*Chem.* 46, (1905) 242). D.  $^{20}_{20}$  21.4 für geschmiedetes und gewalztes oder zu Draht gezogenes Pt; für abgedrehte Zylinder 21.1 bis 21.3. [Abgekürzte Zahlen. Die ausführlichen Angaben des Originals beziehen sich auf den Einfluß von mechanischer Behandlung und von Glühen auf die D. des Pt.] KAHLBAUM (*Ann. Phys.* [4] 14, (1904) 585). D.  $^{18}_{18}$  21.323. W. A. TILDEN (*Chem. N.* 78, (1898) 18). — *Ältere Angaben* über D. des Pt: für schwach gehämmertes 20.85, für stark gehämmertes 20.98 und 21.06, BORDA bei FOURCROY (*Syst. des conn. chim.* IV, 405); 24.0, CHABANEAU (*Ann. Chim.* 25, (1798) 4); 27, MUSSCHENBROECK (*Partes quaedam gravissimae electae ut Introductio in Philos. natur.* II, 542); für geschm. 19.5, gehämmertes 20.3, Draht 21.0, BRISSON; für Draht 21.7, KLAPROTH; für gehämmertes 20.9, CLARKE; 21.3, FARADAY [sämtlich bei R. F. MARCHAND (*J. prakt. Chem.* 33, (1844) 386)]; für geschm. 17.7, D. PRECHTL (*Gilb.* 58, (1818) 115); für Draht 21.16, geschmiedetes 21.25, aus geschmiedetem gezogenen Draht 21.4, feinsten Draht (durch Vergleichung des Gew. mit einem gleichen Golddraht) 21.53, WOLLASTON (*Pogg.* 16, (1829) 165); 21.47 bis 21.53, für Blech bis 22 [wohl nicht nach eigenen Beobachtungen, MARCHAND], BERTHIER (*Essais par la voie sèche* II, 926) bei MARCHAND; bei  $13\frac{1}{3}^{\circ}$  Ré. (auf einer 0.001 Gran angehenden Wage) 23.5, CLOUD (*Gilb.* 72, (1822) 254); 21.45 (gef. an einem Würfel von 1 Pfd. Gew. aus der Fabrik von BRÉANT), BERZELIUS (*Lehrb.*, 3. Aufl., III, 231); für Schwamm 21.47, THOMSON (*Syst. of Chem.*, 7. Aufl., I, 660); 21.061. SICKINGEN (*Verss. üb. d. Platina, Mannheim*, 1782). Bei den bisher angeführten Bestt. fehlen Korrekturen für Temp. und Barometerstand. MARCHAND. D.  $^{\circ}_{4}$  (bei 760 mm Druck in der Leere) 21.1878, SCHUMACHER (*Ueb. d. Berechn. d. bei Wägungen vorkomm. Reduktionen*, Hamburg 1838, 31); 21.212, SCHUMACHER (*Jahrbuch* [so bei MARCHAND ohne nähere Angabe] 1836, 237); 20.644. OLUFSEN bei MARCHAND. D.  $^{\circ}_{4}$  (in der Leere) eines Platinzylinders von etwa 31 mm Höhe und Durchmesser 21.2668 und 21.2686, eines Platinalgewichts von 100 g aus amerikanischem Erz 21.3092; an russischem Pt (Münzen): D.  $^{14}_{14}$  19.07 (und Werte zwischen 19.105 und 19.876), ebenso bei  $13.5^{\circ}$  an einem Platingewicht von 100 g aus amerikanischem Erz. Die D. von geschm. Pt ist meist unter 21. Vor dem Knallgase geschm. Kugeln zeigen nach dem Hämmern 21.3. Wahrscheinlich entstehen in größeren Kugeln Hohlräume, die dann die D. erniedrigen. MARCHAND.

D.  $^{24}_{4}$  von *Platinchwamm* 21.16, E. H. ARCHIBALD (*Proc. Edinb. Soc.* 29, (1908/09) VIII; *Z. anorg. Chem.* 60, (1910) 191); D $^{17.5}_{17.5}$  desselben 16.6340. G. ROSE (*Pogg.* 75, (1848) 404 [II]). D. von *Platinmohr* 17.572, 15.780, 16.319, LIEBIG (*Pogg.* 17, (1829) 104); D.  $^{15.7}_{15.7}$  von durch Fällung mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und Zucker in einer Lsg. von  $\text{PtCl}_4$  erhaltenem Mohr 26.1488. G. ROSE (*Pogg.* 73, (1848) 14). D.  $^{17.5}_{17.5}$  von auf verschiedene Weise dargestelltem Mohr 20.9815, 20.7737, 22.8926, 22.0345. ROSE (II). D. von durch Erhitzen des Oxyds erhaltenem Pulver 17.890. L. PLAYFAIR u. J. P. JOULE (*Mem. Proc. Chem. Soc.* 17, 72). — *Aenderung des spezifischen Gewichts mit der Torsion*: D.  $^{20}_{4}$  von Werkplatin nach dem Tordieren 21.4112 (3 Bestt.), nach dem Glühen 21.4284 (3 Bestt.), ebenso für reines Pt 21.3985 (2 Bestt.) bzw. 21.4312 (2 Bestt.). KAHLBAUM u. STURM (*a. a. O.*, 294). S. a. KAHLBAUM (*Ann. Phys.* [4] 14, 578; *C.-B.* 1904 II, 578). D.  $^{12}$  bis  $^{13}$  von gehämmertem und ausgezogenem vor der Verlängerung 21.166 bis 21.275 bzw. nach dem Reißen 20.987, ebenso für gehämmertes, ausgezogenes und angelassenes 20.753 bis 21.207 bzw. 21.029. G. WERTHEIM (*Compt. rend.* 19, (1844) 229; *Ann. Chim. Phys.* [3] 12, (1844) 385; *Pogg. Ergänz.* 2, (1848) 55). Ueber Aenderung der D. durch Bearbeitung des Pt s. a. W. SCHLETT (*Ann. Phys.* [4] 26, (1908) 201). — Fehlerquelle bei der Best. des spez. Gew.: G. OSANN (*Pogg.* 73, (1848) 605). — Durch Kompression aus Schwamm hergestelltes enthält zahlreiche kleine Hohlräume, die beim Glühen als heller leuchtende Stellen [Näheres im Original] sichtbar werden. Die Ursachen dieser Hohlräume sind gelöste Gase. BROCH, DEVILLE u. STAS (*a. a. O.*, 140). — Beziehung zwischen D., At.-Gew., Schmp. und Rotationsmodul: A. SAYNO (*Rend. Ist. Lomb.* [2] 25, (1892) 637).

c) *Härte*. — Härte nach Mohs' Skala 4 bis 5, TH. TURNER (*Chem. N.* 55, 179; *C.-B.* 1887, 887); 4 bis 4.5 (*Encyclopaedia Britannica* 16, 380) bei J. R. RYDBERG (*Z. physik. Chem.* 33, (1900) 354); 4.3. RYDBERG. Ist so weich wie, DEVILLE u. DEBRAY, weicher als Kupfer. ROSCOE-SCHORLEMMER (*Ausführl. Lehrb. Chem.*, 2. Aufl., 1888). Nimmt man als Maß der Härte die Zeit, die ein gleichmäßig rotierender Stahlstempel braucht, um bis zu einer bestimmten Tiefe einzudringen, so erhält man den Wert 0.1107 (für Cu 0.1360), während sich als Quotient

aus D. und At.-Gew. 0.1090 ergibt. S. BOTTONE (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 6, (1873) 457; *Chem. N.* 27, (1873) 216; *Pogg.* 150, (1873) 644). Das relative Gew., das einen stumpfen Stahlkegel in 30 Minuten bis zur Tiefe von 3.5 mm einzudrücken vermag, ist für Pt (Pb = 16, Gußeisen = 1000) 375. CALVERT u. JOHNSON (*Pogg.* 108, (1859) 575). Geschm. Pt ist sehr weich, streckbar und duktil. Aeußerst leicht ritzbar, nimmt poliert selbst den Abdruck von auf seine Oberfläche gepreßten Geweben an. Ein geglühtes oder nicht geglühtes 0.002 m dickes, 0.05 m breites und 1 m langes Blech, das an seinem einen Ende festgehalten wird, senkt sich sofort, indem es sich nahe dem festen Punkt biegt und eine permanente Kurve bildet. Eine geglühte Stange von 0.005 m Durchmesser und 0.75 m Länge biegt sich, wenn man sie an beiden Enden festhält, wie Pb und Ag. Die Deformation bleibt bestehen. Geschm. Pt wird durch Hämmern, Walzen und Strecken sehr merklich hart. Geeignetes Glühen macht es wieder weich. Es nimmt gewöhnliche und Spiegel-Politur an. [Wegen weiterer Angaben vgl. das Original.] BROCH, DEVILLE u. STAS (*a. a. O.*, 140). — Ueber die Härte des Pt als Funktion des At.-Gew. s. RYDBERG. — Pt zeigt die Erscheinung des Erhärtens und Erweichens sehr deutlich. G. T. BELBY (*Phil. Mag.* [6] 8, 258; *C.-B.* 1904 II, 758).

d) *Duktilität und Zugfestigkeit.* — Nach Au und Ag das duktilste Metall; läßt sich zu besonders feinem Draht ausziehen; für sich bis zu  $\frac{25}{1040}$  mm Dicke, aber in die Mitte eines Silberdrahts eingeschlossen bis zu  $\frac{1}{200}$  und selbst bis zu  $\frac{1}{1200}$  mm Dicke, nur daß in letzterem Falle der Draht in längeren Stücken nicht zusammenhängend ist. WOLLASTON (*Ann. Phil.* 1, (1813) 224; *Gilb.* 52, (1816) 284). Läßt sich zu sehr feinen Blättern schlagen. KLINGENSTEIN (*Kastn. Arch.* 14, (1828) 162). Ein geringer Gehalt an Ir vermehrt die Härte und vermindert die Duktilität. [Näheres bei Ir und Pt.] Man kann durch Auflösen der Cu-Schicht von ganz dünn mit Pt plattierten Blechen zusammenhängende Platinfolien darstellen, die nur den 3- bis 10-tausendsten Teil einer Linie dick sind. C. BROMEIS (*Dingl.* 116, (1850) 288). — Besitzt eine größere Festigkeit als Au, eine geringere als Cu. Für einen Draht von 0.410 mm Durchmesser ergibt sich die mittlere Zugfestigkeit in g/qmm bei 0° zu 22.625, 100° zu 19.284, 200° zu 17.277. A. BAUDRIMONT (*Compt. rend.* 31, (1850) 115; *Ann. Chim. Phys.* [3] 30, (1850) 310; *Ann.* 76, (1850) 123; *Pogg.* 82, (1851) 156). Auch die abs. Festigkeit liegt zwischen der des Au und der des Kupfers. K. KARMARSCH (*Mitt. hannov. Gewerbever.* 1859, 139; *C.-B.* 1859, 723). S. a. KARMARSCH (*Jahrb. Polyt. Inst. Wien* 18, (1834) 54; *Pharm. C.-B.* 1834, 337). Die langsame Dehnung unter Einw. von konstantem Zug ergibt nach P. PHILLIPS (*Phil. Mag.* [6] 9, (1905) 527) für einen 0.0506 cm dicken, 5 Minuten mit 8.5 Amp. angelassenen Draht (bei L = Last auf 1 qcm Querschnitt in kg) für b in der Gleichung  $x = a + b \log t$  [Kurve im Original]:

L	500	654	771	854	952	1050	1141	1247	1354	1455	1560
b × 10 <sup>4</sup>	0	1.525	2.265	3.22	5.39	6.73	11.35	26.40	46.40	138.0	Bruch

Bei den abs. Temp. T° ist die Zugfestigkeit in kg/qcm nach F. A. u. C. L. LINDEMANN (*Nernst-Festschrift, Berlin 1912*, 264):

T°	20.4	81	290
	8600	7250	5080

— Beim Herstellen von feinem Platindraht können schon kleine auf der Oberfläche haftende Staubkörnchen den Bruch des Drahtes beim Durchgang durch das Ziehisen veranlassen. Bei Fernhaltung jeden Staubs gelingt es leicht, Drähte von  $\frac{1}{47}$  mm Durchmesser herzustellen. A. GAUFFE (*Compt. rend.* 85, (1877) 625; *Dingl.* 240, (1881) 216). Die Brüchigkeit der für zahnärztliche Zwecke benutzten Platindrähte liegt wahrscheinlich an der Ggw. von nichtmetallischen Verunreinigungen, C oder Phosphor. [Einzelheiten im Original.] W. N. HARTLEY (*Phil. Mag.* [6] 4, (1902) 86).

e) *Kompressibilität.* — Mittlere Vol.-Änderung durch 0.987 Atm. zwischen 98.7 Atm. und 5 × 98.7 Atm. 0.20 und 0.22. TH. W. RICHARDS (*Z. Elektrochem.* 13, (1907) 519; *Z. physik. Chem.* 61, (1908) 192). Kubische Kompressibilität 0.40, E. GRÜNEISEN (*Ann. Phys.* [4] 26, (1908) 398); als Stab 0.40, als Rohr 0.39. GRÜNEISEN (*Ann. Phys.* [4] 33, (1910) 1264 [IV]). Lineare Kompressibilität in Million Vol. auf 1 Atm. Druck: 0.1835 (D. 21.5).

J. Y. BUCHANAN (*Proc. Roy. Soc.* 73, 296; *C.-B.* 1904 I, 1642). Die Kompressibilität  $\kappa \times 10^6$  beträgt [Kurve im Original] bei verschiedenen Temp. nach GRÜNEISEN (IV, 1264; s. a. S. 75):

$t^\circ$	-189	+16.8	133	164
$\kappa \times 10^6$	0.374	0.392	0.401	0.404

— Kompressionsmodul  $\times 10^{12}$ : 25 200. GRÜNEISEN (*Ann. Phys.* [4] 25, (1908) 845 [III]). — Der Einfluß von Druck ist [Näheres im Original] auf die Elektronendichte  $\frac{dN}{N} 10^7$  (bei  $58^\circ$ ) + 2.14, die elektrische Leitfähigkeit  $\frac{d(NI)}{NI} 10^7$  + 19, die freie Weglänge + 16.9, die Anzahl der Elektronen im  $g \left( \frac{dv}{v} + \frac{dN}{N} \right) 10^7$  - 1.9. E. WAGNER (*Ann. Phys.* [4] 27, (1908) 994).

f) *Elastizität*. — Der Elastizitätskoeffizient ( $\frac{kg}{qmm}$ ) beträgt 17 080 für Pt als Stab, 16 770 als Rohr. GRÜNEISEN (IV, 1264). Nach verschiedenen Methoden [Näheres im Original] erhielt GRÜNEISEN (*Ann. Phys.* [4] 22, (1907) [II]) die folgenden Werte [hinter jeder Zahl die Seite des Originals in ( )] 17170 (811), 17021 (817), 17080 (836). KOHLRAUSCH bei GRÜNEISEN (II, 838) gibt den Wert 17000 an. Bei  $18^\circ$  beträgt der Elastizitätskoeffizient 17020. GRÜNEISEN (III, 845). Als Funktion des Mol.-Gew. und der spez. Wärme ber. sich der Elastizitätskoeffizient zu 12860 bzw. 10980, je nach Annahme der D. des Pt zu 23.54 bzw. 21.5. O. FOERSTER (*Z. Math. Phys.* 1896, 263). — *Ältere Angaben*: Der Elastizitätskoeffizient beträgt 16275 kg. E. EDLUND (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 22, (1865) 295; *Pogg.* 126, (1865) 565; *Ann. Chim. Phys.* [4] 8, (1866) 257). Elastizitätskoeffizienten (E) und Schallgeschwindigkeiten (S) [die der Luft als Einheit] von verschiedenen Platindrähten [ $a_1$  bzw.  $a_2$  dünner ausgezogener bzw. angelassener,  $b_1$  bzw.  $b_2$  mittlerer ausgezogener bzw. angelassener,  $c_1$  bzw.  $c_2$  bzw.  $c_3$  dicker ausgezogener bzw. angelassener bzw. gerissener Draht] nach G. WERTHEIM (*Compt. rend.* 19, (1844) 229; *Ann. Chim. Phys.* [3] 12, (1844) 385; *Pogg. Ergänz.* 2, (1848) 60) bei  $15^\circ$  bis  $20^\circ$ :

D.	$a_1$	$a_2$	$b_1$	$b_2$	$c_1$	$c_2$	$c_3$
	21.166	20.753	21.275	21.083	21.259	21.207	20.987
E	$\alpha$	16 176	14 292	17 165	15 611	16 159	15 560
	$\beta$	15 928	14 373	17 153	15 355	15 814	15 683
	$\gamma$			17 044	15 518		16 748
S	$\alpha$	8.241	7.823	8.467	8.111	8.218	8.074
	$\beta$	8.177	7.845	8.456	8.045	6.130	8.106
	$\gamma$			8.437	8.087		8.421

[Die unter  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  angegebenen Werte beziehen sich auf die Bestimmungsart der Werte aus Längs-, Querschwingungen und Verlängerungen.] Der reciproque Wert des Elastizitätskoeffizienten beträgt aus Transversalschwingungen abgeleitet: 0.000000358438, aus Biegemessungen 0.0000000358600. A. T. KUPFFER (*Compt. rend. annuel de l'Observ. phys. central de Russie* 1852, 1; *Bull. Acad. Pétersb.* 12, (1854) 129; *J. B.* 1853, 119, 121). Ueber die Elastizität von Pt s. a. N. GESEHUS (*J. russ. phys. Ges.* 8, (1876) 311, 356; *Chem. N.* 36, (1877) 39). — Die thermische Aenderung des Elastizitätskoeffizienten beträgt  $0.978 \times 10^{-4}$ . A. WASSMUTH (*Physikal. Z.* 6, (1905) 755). Bei verschiedenen Temp. betragen E und S [s. oben] für angelassenes Metall (D. 21.083) bei  $10^\circ$  bis  $15^\circ$  15518 und 8.087, bei  $100^\circ$  14178 und 7.740, bei  $200^\circ$  12964 und 7.412; für nicht angelassenes Metall (D. 20.513) bei  $+10^\circ$  15647 und 8.233, bei  $-15^\circ$  16224 und 8.399. WERTHEIM. Veränderung der elastischen Eigenschaften des Pt mit der Temp.: M. CANTONE (*N. Cimento* [4] 4, (1896) 270, 354). Elastizitätskoeffizient von Draht in Abhängigkeit von Temp. und mechanischer Beanspruchung [Zahlenangaben und Kurve im Original]: M. ASCOLI (*Atti dei Linc. Memor.* [5] 4, (1887) 420). Beziehung zwischen Elastizitätsmodul und Wärmeausdehnung: H. SIEGLERSCHMIDT (*Ann. Phys.* [4] 35, 775; *C.-B.* 1911 II, 745). — Verhältnis des adiabatischen zum isothermen Elastizitätskoeffizienten: 1.0014. GRÜNEISEN (II, 843). — Verhältnis von Querkontraktion zu Längsdilatation 0.368, 0.387, GRÜNEISEN (III, 845), für einen Stab oder ein Rohr 0.39. GRÜNEISEN (IV, 1264). — Torsionsmodul bei  $18^\circ$  ( $\frac{kg}{qmm}$ ) 6220.

GRÜNEISEN (III, 845). Ein dünner hart gezogener, die Nadel eines Galvanometers tragender Platindraht erfährt bei wechselnder Temp. der Umgebung Torsionsänderungen. R. H. M. BOSANQUET (*Phil. Mag.* [5] 24, (1887) 160). Ein permanent gedrehter Platindraht erfährt durch Temp.-Erhöhung von 15° auf 100° eine (im Vergleich zur ursprünglichen) geringe Vermehrung der Torsion. Durch stärkere Belastung wird die Wrkg. erhöht. H. TOMLINSON (*Phil. Mag.* [5] 24, 253; *J. B.* 1887, 226). Torsionselastizität bei verschiedenen Temp.: G. PISATI (*Gazz. chim. ital.* 6, (1876) 57; 7 (1877) 61, 173). Ueber die Torsionselastizität von Pt vgl. a. KUPFFER (*Compt. rend. annuel de l'Observ. phys. central de Russie* 1854, 1; *J. B.* 1855, 69). — Elastizitätsgrenze bzw. Verlängerungsmaximum für ausgezogenes bei 15° bis 20° 26 bzw. 0.0009, für angelassenes bei 15° bis 20° 14.5 bzw. 0.0023, bei 100° 13 bzw. 0.003, bei 200° 11.12 bzw. 0.005. Widerstand beim langsamen bzw. plötzlichen Reißen bei 15° bis 20° für ausgezogenes 34.10 bzw. 35.0, für angelassenes 23.50 bzw. 25.8, 27.7; Widerstand für angelassenes 23.50 bzw. 25.8, 27.7; Widerstand für angelassenes Pt beim Reißen bei 100° 22.60, bei 200° 19.70. WERTHEIM (*a. a. O.*, 56, 58). — Die elastische Nachwirkung nimmt beim Pt mit wachsender Temp. zu, wenn auch nur in sehr geringem Grade. [Näheres im Original.] E. REHKUH (*Wied. Ann.* 35, (1888) 494).

g) *Schallgeschwindigkeit*. — Beträgt in Pt 2700 m in der Sekunde. O. D. CHWOLSON (*Lehrb. d. Physik, Braunschweig* 1904, II, 39). S. a. die Angaben von WERTHEIM unter f).

h) *Innere Reibung*. — Die Unters. der Dämpfungen von Torsionsschwingungen gibt bei verschiedenen Temp. ( Draht von 23.0 cm Länge, 0.8117 mm Durchmesser) die folgenden Dämpfungskoeffizienten  $C_0$  (reduziert auf  $\infty$  kleine Amplituden) und zweite Elastizitätskoeffizienten N:

t°	100	50	0	-80	-195
$C_0$	2.976	3.457	4.596	4.276	3.024
N	5.769				6.098

Die Dämpfungskoeffizienten sind zu klein, um mit Sicherheit auf ein Gesetz für die Veränderlichkeit der inneren Reibung mit der Temp. zu schließen. Doch wurde  $C_0$  bei 9 Fäden mit verschiedenen Durchmessern bei 0° und -80° stets größer gef. als bei +100° und -195°. Anscheinend identische Platindrähte, nach wechselweisem gleichen Glühen, haben oft sehr verschiedene Koeffizienten  $C_0$ . C. E. GUYE u. H. SCHAPPER (*Compt. rend.* 150, (1910) 963). Ueber die Viskosität von Pt s. a. C. BARUS (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 36, 178; *Phil. Mag.* [5] 26, 183; *J. B.* 1888, 258) und GUYE u. S. MINTZ (*Arch. phys. nat.* [4] 26, 136; *C.-B.* 1908 II, 1225).

i) *Kapillarität*. — Der Kapillaritätskoeffizient beträgt für festes Pt: hart ausgezogen 3025 g, ausgeglüht 2388 g, für fl. 169.04 mg. G. QUINCKE (*Ber. Berl. Akad.* 1868, 132, 350; *Pogg.* 134, (1868) 360, 367). — Methylbromid gibt mit Pt einen konkaven Meniskus. P. PALLADINO (*Giorn. Farm. Chim.* 58, 5; *C.-B.* 1909 I, 973). — Einfluß einer Wand aus Pt auf die Kapillarität von W. und Benzol: S. L. BIGELOW u. F. W. HUNTER (*J. Phys. Chem.* 15, 367; *C.-B.* 1911 II, 741). — Ein Platinblech von 18 qcm Oberfläche zeigte selbst bei einer nur 0.23° unterhalb des Taupunktes liegenden Temp. keinen merklichen Wasserbeschlag. E. WARBURG u. T. IHMORI (*Wied. Ann.* 27, (1886) 505). Benetzbarkeit von Platin: F. DEGEN (*Pogg.* 38, (1836) 449).

k) *Diffusionserscheinungen*. a) *Diffusion von Wasserstoff durch Platin*. — Pt (Röhren von geschmiedetem und 2 mm dicke Röhren von gegossenem) wird in der Glühhitze von H durchdrungen. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE u. L. TROOST (*Compt. rend.* 56, (1863) 977; 57, (1863) 894, 965; *J. B.* 1863, 23; *Ann.* 130, (1864) 254; *Compt. rend.* 59, (1864) 102). Das von DEVILLE u. TROOST verwendete Pt war bei niederer Temp. völlig undurchdringlich für H. Bei heller Rotglut gehen in der Minute (in eine Leere hinein) durch ein 1.1 mm dickes Platinblech 489.2 ccm H (durch Kautschuk von 0.014 mm Dicke 127.2 ccm bei 20°). TH. GRAHAM (*Phil. Trans.* 156, (1866) 399; *Pogg.* 129, (1866) 580). Die Diffusion von H durch h. Pt [Versuchsanordnung im Original] erfolgt langsamer. Bei Weißglut sind 3 bis 5 Minuten nötig, damit der Druck innerhalb eines 100 ccm fassenden Raumes um 1 mm steigt. Außer dem H-Spektrum wurde nur das sogenannte Verbindungsspektrum erhalten, dessen Ursache noch nicht

aufgeklärt ist. W. W. RANDALL (*Am. Chem. J.* 19, 682; *C.-B.* 1897 II, 612). — Eindringen des an Pt elektrolytisch entwickelten H in das Metall: CROVA (*Mondes* 5, (1864) 210). H. HELMHOLTZ mit E. ROOT (*Ber. Berl. Akad.* 1876, 217; *Pogg.* 159, 416; *C.-B.* 1876, 217) wiesen nach, daß der bei der Elektrolyse okkludierte H sich im Pt durch eine Art Diffusion zu verbreiten vermag. Bestätigt wurden diese Verss. von M. THOMA (*Z. physik. Chem.* 3, 69; *C.-B.* 1889 I, 410). W. NERNST u. A. LESSING (*Nachr. Götting.* 1902, 146; *C.-B.* 1902 II, 241) fanden bei Wiederholung dieser Verss., daß es sich bei der Wanderung galvanischer Polarisation (H und O) durch Pt nicht um wirkliche Diffusionserscheinungen handelt; vielmehr erfolgt der Stromdurchtritt durch Poren, die in dünner Platinfolie vorhanden sind. S. a. L. ARONS (*Wied. Ann.* 46, (1892) 169; 58, (1896) 680). Die Eindringtiefe für elektrolytisch entwickelten H nimmt an jedem Metall einen bestimmten Wert an, der beim Pt am geringsten ist:  $4 \times 10^{-6}$  mm. J. N. PRING (*Z. Elektrochem.* 19, 255; *C.-B.* 1913 I, 1565). — Die Diffusion von H durch glühendes Pt erfolgt nicht proportional dem jeweiligen Druck des Gases; sondern wird mit abnehmendem Druck größer, als es bei Proportionalität sein sollte. Höchst wahrscheinlich treten nur die At. des H durch das Pt hindurch. Die Größe der Diffusion ist von der Temp. stark abhängig. A. WINKELMANN (*Ann. Phys.* [4] 8, (1902) 404; vgl. a. Bemerkungen zur Arbeit von RICHARDSON, NICOL u. PARNELL [s. u.]; 19, (1906) 1045). Die Diffusionsgeschwindigkeit nimmt mit Steigerung der Temp. schnell zu, der Temp.-Koeffizient schnell ab. Bei konstanter ist die Diffusionsgeschwindigkeit der Quadratwurzel des Drucks proportional, welches Ergebnis theoretisch von Angaben WINKELMANN'S abweicht, praktisch aber bei den von WINKELMANN verwendeten Drucken (über 10 cm) mit seinen Ergebnissen übereinstimmt. Es läßt sich eine Formel aufstellen, welche die Diffusionsgeschwindigkeit als Funktion der Wanddicke, des Diffusionskoeffizienten der At., der Dissoziationskonstante des H innerhalb des Pt, der Löslichkeit des mol. H im Pt und der äußeren Konz. des Gases darstellt, und die durch die Beobachtungen bestätigt wird. Die Verss. stützen die Annahme, daß die durch h. Pt in einer Atm. von H erzeugte Ionisierung auf Zusammenstößen zwischen den im Pt gelösten H-Atomen beruht. O. W. RICHARDSON, J. NICOL u. T. PARNELL (*Phil. Mag.* [6] 8, 1; *C.-B.* 1904 II, 401). Theoretisches auch bei RICHARDSON (*Phil. Mag.* [6] 7, 266; *C.-B.* 1904 I, 916). Die Einwände gegen die Annahme einer Dissoziation des H von S. N. ST. SCHMIDT (*Ann. Phys.* [4] 13, 747; *C.-B.* 1904 I, 1128) weisen RICHARDSON (*Proc. Cambridge Phil. Soc.* 13 I, 27; *C.-B.* 1905 I, 1210) und WINKELMANN (*Ann. Phys.* [4] 16, 773; *C.-B.* 1905 I, 1362) als unbegründet zurück. Ueber den Dissoziationszustand des durch Pt diffundierenden H s. a. S. GUGGENHEIMER (*Physikal. Z.* 6, 579; *C.-B.* 1905 II, 1080). Bei der Diffusion von H durch Pt werden wahrscheinlich intermediäre Pt-H-Verbb. gebildet. K. VOGEL VON FALCKENSTEIN (*Z. physik. Chem.* 68, (1910) 271). — Die Diffusion von H aus der oberen (der Oxydations-) Flamme des Bunsenbrenners durch Pt hindurch läßt sich nachweisen. [Versuchsordnung im Original.] Die Menge des diffundierenden H beträgt in der Stunde einige Zehntel mg. Insofern nun der diffundierte H besonders starke reduzierende Wrkg. zeigt [Näheres im Original], kann bei Anwesenheit von Substanzen, deren Reduktions-Prodd. das Pt angreifen, ein Platintiegel auch beim Erhitzen in der oberen Bunsenflamme zerstört werden. W. C. HERAEUS (*Z. angew. Chem.* 20, (1907) 1893). — Die Diffusion von H in Pt ist sicherlich schon bei 576° gut meßbar. A. SIEVERTS (*Z. physik. Chem.* 60, (1907) 199). — Die Eigenschaft des Pt, in glühendem Zustande H diffundieren zu lassen, wurde zur Best. von Gasgleichgewichten verwendet von L. LÖWENSTEIN (*Z. physik. Chem.* 54, (1906) 726). — Infolge der Durchlässigkeit von Pt für H bei höheren Temp. ist die Atm. in einem Platintiegel beim Glühen stets reduzierend. H. N. MORSE u. W. M. BURTON (*Am. Chem. J.* 10, (1888) 148; *Chem. N.* 57, (1888) 175; *J. Chem. Soc.* 54, (1888) 652).

β) *Sonstiges.* — Im Gegensatz zu H durchdringen O, N, Cl, HCl, CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, Wasserdampf, H<sub>2</sub>S und NH<sub>3</sub> das glühende Pt nicht. Die letzteren beiden werden bei dieser Temp. zers., sodaß in Folge davon H diffundiert. Für N scheint das Pt bei Ggw. von H in geringem Grade durchdringbar zu sein. GRAHAM. O und andere Gase diffun-

dieren in Pt nicht. SIEVERTS. O, N und CH<sub>4</sub> dringen nicht durch h. Pt, auch nicht im Gemenge mit Wasserstoff. RANDALL. Die Diffusionsgeschwindigkeit von O in Pt ist äußerst gering. K. BENNEWITZ (*Z. physik. Chem.* 72, (1910) 218); NERNST u. WERSHOFEN bei BENNEWITZ. — Ein Diffusionsvermögen von Ar oder He durch Pt existiert nicht, auch nicht beim Erhitzen auf 900° bis 950°. W. RAMSAY u. M. W. TRAVERS (*Proc. Roy. Soc.* 61, 267; *C.-B.* 1897 II, 14). — Ueber die Diffusion von Gasen durch Pt s. a. C. MATTEUCCI (*Compt. rend.* 57, (1863) 251; *Instit.* 31, (1863) 253; *Bull. soc. chim.* [2] 5, (1866) 546; *J. B.* 1863, 23; *C.-B.* 1864, 225); über die Diffusionsgeschwindigkeit für Ionen bei hohen Temp. G. MOREAU (*Compt. rend.* 149, 118; *C.-B.* 1909 II, 1193). — C (Lampenruß) diffundiert nicht durch Platin. A. COLSON (*Compt. rend.* 93, (1881) 1074). — Während Pt für Hg undurchdringbar ist, W. KETTEMBEIL (*Studien über elektrolyt. Amalgam-B. u. Verss. zur Metalltrennung durch Amalgam-B., Dissert., Göttingen (Leipzig) 1903*), A. COEHN u. W. KETTEMBEIL (*Z. anorg. Chem.* 38, (1904) 216), diffundieren Amalgame durch Pt und bringen es zum Aufquellen. WILSMORE (*Z. Elektrochem.* 10, (1904) 685). — Pt diffundiert schneller in Bi als in Pb. Die Diffusionskonstante k (in qcm) beträgt bei 492° für die Diffusion des Pt durch Pb in 1 Tage 1.69, in 1 Sekunde  $1.96 \times 10^{-6}$ . [Näheres im Original.] W. C. ROBERTS-AUSTEN (*Phil. Trans.* [A] 187, (1896) 400; *Proc. Roy. Soc.* 59, (1895/96) 283; *Min. Ind.* 5, (1897) 686).

B. *Thermische Eigenschaften.* a) *Spezifische Wärme.* — Spez. Wärme bei 50° abs. 0.0135. J. DEWAR (*Proc. Roy. Soc.* [A] 89, (1913) 158). Mittlere spez. Wärme von -188° bis -20°: 0.0279, von -190° bis +17°: 0.0279, TH. W. RICHARDS u. F. G. JACKSON (*Z. physik. Chem.* 70, (1910) 447); bei den Temp. t° nach W. A. TILDEN (*Proc. Roy. Soc.* 71, (1903) 220; s. a. *Phil. Trans.* [A] 201, (1903) 37; 203, (1904) 139):

t° -182 bis +15	+15 bis 100	+15 bis 435	0 bis 1000	0 bis 1177
0.0292	0.0315	0.0338	0.0377	0.0388;

von +17° bis 100°: 0.0326, W. JAEGER u. H. DIESSELHORST (*Abh. Phys.-Techn. Reichsanst.* 3, (1900) 269); von 15° bis 100°: 0.03147 (Mittel aus 3 Bestt.), TILDEN (*Chem. N.* 78, (1898) 18; *Proc. Roy. Soc.* 66, 244; *C.-B.* 1900 I, 1059); von 100° bis 18°: 0.0324, +18° bis -79°: 0.0311, +18° bis -186°: 0.0293, -79° bis -186°: 0.0277, U. BEHN (*Wied. Ann.* 66, (1898) 242); bei 0° bis +100°: 323, +8° bis 100°: 327, R. BUNSEN bei M. THIESEN (*Ber. d. physik. Ges.* 6, (1908) 412); bei +17° bis +92°: 317, GAEDE bei THIESEN; bei 17.8° bis 18.2°: 0.0325, H. KOPP (*Ann. Suppl.* 3, (1864) 74); bei 12° bis 99°: 0.03243, REGNAULT bei J. W. RICHARDS (*J. Franklin Inst.* 136, (1893) 184); von 0° bis 100°: 0.0335, 0° bis 300°: 0.0355. DULONG u. PETIT bei RICHARDS. Ohne Temp.-Angabe: 0.03, IRVINE bei RICHARDS, 0.0314. DULONG u. PETIT. — Zur Berechnung der spez. Wärme bei verschiedenen Temp. sind die folgenden Formeln angegeben worden: 0.0317 + 0.000012 t, J. VIOLLE (*Compt. rend.* 85, (1877) 543; *Bull. soc. chim.* [2] 30, (1878) 167; *Phil. Mag.* [5] 4, (1877) 318); 0.03198 +  $3.4 \times 10^{-6} t$ . W. P. WHITE (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] 28, (1909) 342). Aus den Daten von VIOLLE, POUILLET [s. unten], BYSTRÖM [s. unten] und WEINHOLD ergibt sich:  $k_t = 0.03208 + 0.00000544 t + 0.0_{10}16 t^2$ . HOLMAN bei J. C. HOADLEY (*J. Franklin Inst.* [3] 84, 91; *Wied. Ann. Beibl.* 6, (1882) 864). Aus den Daten von DULONG u. PETIT folgt  $k_t = 0.0325 + 0.00001 t$ , aus denen von POUILLET: 0.03308 + 0.0000042 t. RICHARDS. [POUILLET selbst gibt nach L. KUNZ (*Ann. Phys.* [4] 14, (1909) 325) 0.0324 + 0.000004 t an.] Die Formel 0.0317 + 0.000006 t gilt bis 1200°. VIOLLE bei RICHARDS. Bis 250° gilt: 0.032386 + 0.00000094 t + 0.000000188 t<sup>2</sup>. Oberhalb 250° steigt die spez. Wärme dann plötzlich stärker an und beträgt bei 300°: 0.034750, während sich nach der Formel

ergeben müßte 0.034360. BYSTRÖM bei RICHARDS. Für die mittlere spez. Wärme gelten die Formeln: von 0° bis 100°  $c_m = 0.030595 + 0.0000141 t$ , von 0° bis 300°:  $0.030456 + 0.00002972 t + 0.0000000561 t^2$ . W. SCHLETT (*Ann. Phys.* [4] 26, (1908) 208). — Veränderlichkeit der spez. Wärme mit der Temp. auch bei THIESEN. — Einzelne Zahlenangaben für verschiedene Temp.: Mittlere Wärmekapazität, bezogen auf die des W. = 1 bei den Temp. t° nach C. S. M. POUILLET (*Compt. rend.* 3, (1836) 782; *Pogg.* 39, (1836) 573):

t°	100	200	300	400	500	600	700	800
c	0.03350	0.03392	0.03434	0.03476	0.03518	0.03560	0.03602	0.03644
t°	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600
c	0.03686	0.03728	0.03770	0.03812	0.03854	0.03896	0.03938	0.03980;

nach J. VIOLLE (*Compt. rend.* 85, (1877) 545):

t°	100	500	1000	1200
c	0.0329	0.0377	0.0437	0.0461

Spez. Wärme s bei den Temp. t° nach KUNZ (*a. a. O.*, 324) (zum Vergleich unter s<sub>1</sub> die Zahlen von VIOLLE):

t°	930	946	960	1018
s	0.0359	0.0377	0.0377	0.0378
s <sub>1</sub>	0.0373	0.0374	0.0375	0.0378

Nach WHITE sind die wahren spez. Wärmen [mittlere für die Temp.-Intervalle bis zu den folgenden Temp. im Original, wo auch Kurven]:

t°	500	700	900	1100	1300	1500
w	0.0356	0.0368	0.0380	0.0390	0.0400	0.0407

Wahre spez. Wärmen nach BEHN (*a. a. O.*, 266):

t°	+18	0	-79	-186
w	0.0321	0.0318	0.0297	0.0259

S. a. GRÜNEISEN unter d). — Die Ergebnisse für die spez. Wärme von Pt von WEINHOLD sind zu sehr untereinander verschieden, als daß sie von Wert sein könnten. RICHARDS. — Spez. Wärme von Pt, das Spuren von Ir und anderen Platinmetallen enthielt, bei 15° (im Mittel aus 6 Best.) 0.032238. A. BARTOLI u. E. STRACCIATI (*Gazz. chim. ital.* 25 I, 389; *C.-B.* 1895 II, 274). Pt, das Ir enthält, hat die spez. Wärmen 0.03369 bei 600°, 0.03430 bei 750°. W. PLATO (*Z. physik. Chem.* 55, (1906) 736). — Spez. Wärme bei konstantem Vol. 0.0259. Die Temp. des Pt steigt oder fällt um 100°, wenn es um  $\frac{1}{67}$  komprimiert oder dilatiert wird. W. WEBER (*Pogg.* 20, (1830) 208, 211). Die spez. Wärmen bei konstantem Vol. ( $c_v$ ) sind in willkürlichen Einheiten bei den Temp. t° nach O. M. CORBINO (*Atti dei Linc. Rend.* [5] 22, I, 684; *C.-B.* 1913 II, 342; *Physikal. Z.* 14, (1913) 921):

t°	510	740	956	1210	1525
c <sub>v</sub>	215	219	225	233	244

Verhältnis der spez. Wärmen bei konstantem Druck und konstantem Vol. bei 18° 1.019. E. GRÜNEISEN (*Ann. Phys.* [4] 26, (1908) 401). Die relative Aenderung der spez. Wärme mit dem Druck ist  $0.19 \frac{\text{qcm}}{\text{kg}}$  (wo die Einheit von c<sub>p</sub> die spez. Wärme des W. bei Zimmertemp., die Einheit des Drucks  $1 \frac{\text{kg}}{\text{qcm}}$ ). E. GRÜNEISEN (*Ann. Phys.* [4] 33, (1910) 77). Ueber die Aenderung der spez. Wärme durch Bearbeitung s. SCHLETT (*a. a. O.*, 201); über eine Beziehung zwischen spez. Wärme, elektrischem Widerstand und Ausdehnungskoeffizienten S. BIDWELL (*Proc. Roy. Soc.* 37, (1884) 25).

b) Atomwärme. — 6.05, W. A. TILDEN (*Chem. N.* 78, (1898) 18); von +100° bis +18°: 6.3, +18° bis -79°: 6.1, -79° bis -186°: 5.4, BEHN (*a. a. O.*, 242); von -188° bis +20°: 5.45, von +20° bis 100°: 6.3, RICHARDS u. JACKSON; bei 500°: 6.47, bei 1500°: 7.37, CORBINO; bei 50° abs. 2.63. J. DEWAR (*Proc. Roy. Soc.* [A] 89, (1913) 158).

c) *Wärmeleitfähigkeit.* — Mittlere Leitfähigkeit zwischen  $10^0$  und  $97^0$ : 0.1861 (in e. g. s-Einheiten für einen Durchmesser von 2.00 mm). J. H. GRAY (*Phil. Trans.* [A] 186, (1895) 185; *Proc. Roy. Soc.* 56, (1894) 202). Wärmeleitfähigkeit (Mittelwert aus 2 Best.) 12.15 (bezogen auf  $Ag = 1000:3^0$ ), F. CRACE CALVERT u. R. JOHNSON (*Compt. rend.* 47, (1858) 1069; *Phil. Trans.* 148, (1858) 354); bei  $18.25^0$ : 11.17. G. POLONI (*Rend. Ist. Lomb.* [2] 15, (1882) 386; *Wied. Ann. Beibl.* 7, (1883) 37). Das Wärmeleitungsvermögen beträgt zwischen  $0^0$  und  $800^0$   $w_t = w_0 (1 + (3.64 \times 10^{-3}) t - (4.0 \times 10^{-7}) t^2)$ . E. HAGEN u. H. RUBENS (*Ber. Berl. Akad.* 1910, 467; *C.-B.* 1910 II, 4). Bezogen auf die des  $Au = 1000$  ist die Wärmeleitfähigkeit 981.0, C. DESPRETZ (*Ann. Chim. Phys.* 36, (1827) 422; *Pogg.* 12, (1828) 282); bezogen auf  $Ag = 100$  in der Luftleere 11.7 bzw. 9.4, in Luft 9.2 bzw. 8.4 (verschiedene Best.). Als bester Wert wird 8.4 angesehen. G. WIEDEMANN (*Pogg.* 89, (1853) 530). [Bei WIEDEMANN sind ferner nach anderen noch die folgenden Werte angegeben: 10.5, RIESS; 7.93, BACQUEREL; 10.3, LENZ.] — Pt leitet die an einem Ende einströmende Wärme weder so weit, noch in dem Grade fort wie Ag, Au und Cu, wird aber andererseits unter denselben Umständen sehr viel schneller und intensiver hellglühend als die erwähnten Metalle. N. W. FISCHER (*Pogg.* 19, (1830) 512). Beim Erhitzen bis  $100^0$  verhalten sich die Wärmeüberschüsse von Cu, Fe und Pt wie 12:7:6, bis  $220^0$  wie 43:32:30. Bei dicken Drähten zeigen Fe und Pt ein entgegengesetztes Verhältnis bei der höheren Temp. gegenüber dem bei niedriger, indem die Verhältniszahlen wie oben sind 20:5:4 und 26:8:9. FISCHER (*Pogg.* 52, (1841) 635).

d) *Ausdehnung durch die Wärme.* — Wahrer linearer Ausdehnungskoeffizient ( $\alpha = (1/l_0) (dl/dt)$ , wo  $l_0$  eine lineare Dimension bei der Temp.  $0^0$  bedeutet) und wahre spez. Wärme  $c_p$  (in g-cal.) bei verschiedenen Temp. nach E. GRÜNEISEN (*Ann. Phys.* [4] 26, (1908) 214):

$t^0$	-150	-100	0	100	875
$\alpha \times 16^6$	7.4	7.9	8.9	9.2	11.2
$c_p$	0.0275	0.0295	0.0318	0.0332	0.042
$\alpha/c_p \times 10^6$	269	268	280	277	267

Die Ausdehnung des Pt zwischen  $-182^0$  und Zimmer-Temp. erfolgt nach der Formel  $l_t = l_0 (1 + 9.053 \times 10^{-6} t + 0.00494 \times 10^{-6} t^2)$ , KAMERLINGH ONNES u. CLAY (*Comm. from the Phys. Lab. Leiden* Nr. 95b, (1906) 27; *Verlag Akad. Amst.* 15, (1906) 151; *Proc. Amsterd. Acad.* 9, (1906) 199); zwischen  $-190^0$  und  $+100^0$  (bestimmt nach der Fizeau'schen Methode) nach  $l_t = l_0 (1 + 8.749 \times 10^{-6} t + 0.003141 \times 10^{-6} t^2 - 0.00000694 \times 10^{-6} t^3)$ , K. SCHEEL (*Verh. d. physik. Ges.* 9, (1907) 3); zwischen  $-183^0$  und  $+16^0$  (bestimmt mit dem Komparator und nach der Fizeau'schen Methode) nach  $l_t = l_0 (1 + 8.911 \times 10^{-6} t + 0.00491 \times 10^{-6} t^2)$ . K. SCHEEL u. W. HEUSE (*Verh. d. physik. Ges.* 9, (1907) 449; *Physikal. Z.* 8, (1907) 760). Ausdehnungskoeffizient  $\alpha: 10^{-8}$  (867.85 + 0.39 t) bzw.  $10^{-8}$  (863.1 + 0.53 t) bzw.  $10^{-8}$  (869.21 + 0.37 t), FIZEAU bei O. O. J. BROCH (*Procès verbaux des séances de 1877 du comité international des poids et mesures, Paris* 1878, 241);  $10^{-8}$  (863.4 + 0.384 t). BROCH. Der Ausdehnungskoeffizient beträgt bei  $10^0$  1/3, für Ir enthaltendes Pt 105. H. LE CHATELIER (*Compt. rend.* 108, (1889) 1097). Ausdehnungskoeffizient bei  $40^0$ : 0.00000899. A. H. L. FIZEAU (*Compt. rend.* 68, (1869) 1125). Mittlerer Ausdehnungskoeffizient zwischen  $30^0$  und  $1700^0$  0.00001011 und 0.0000957. Der Ausdehnungskoeffizient nimmt bis  $150^0$  schnell, späterhin langsam zu. TH. SELIWANOFF (*J. russ. phys. Ges.* 23, (1891) 152; *Z. physik. Chem.* 9, (1892) 91). Vgl. dazu die Bemerkungen des Verfassers über die Gemeinsamkeit der Arbeit mit V. MEYER usw. in *Z. physik. Chem.* 9, (1892) 519. — Die Ausdehnung eines Platinstabs der Länge 483.52 mm bei  $0^0$  beträgt (in  $\lambda$ ) die nach der unten folgenden Formel ber. Werte) bei  $250^0$  1.114 (1.113),  $500^0$  2.309 (2.304),  $750^0$  3.570 (3.571),  $1000^0$  4.909 (4.914) mm. Danach berechnet sich die Formel für die Ausdehnung der Länge 1 zu  $\lambda = \{8889 t + 1.274 t^2\} 10^{-9}$ . L. HOLBORN u. A. DAY (*Ann. Phys.* [4] 2, (1900) 509). Lineare Ausdehnung in mm eines 1 m langen Stabes zwischen  $16^0$  und  $t^0$  nach F. HENNING (*Ann. Phys.* [4] 22, (1907) 638):

$t^0$	-191	+250	+500	+750	+1000
	-1.649	2.158	4.623	7.254	10.051



Linearausdehnung von gehämmertem Pt zwischen  $0^{\circ}$  und  $100^{\circ}$  0.000881. F. C. CALVERT u. R. JOHNSON (*Rep. Brit. Assoc.* 28, (1858) 46; *J. B.* 1859, 10). S. a. CALVERT u. G. C. LOWE (*Proc. Roy. Soc.* 10, 315; *Phil. Mag.* [4] 20, 230; *J. B.* 1860, 114; *Chem. N.* 3, 357; *J. B.* 1861, 17). Die Ausdehnung beträgt für  $10^{\circ}$  Erwärmung 0.000091425 (Mittel aus 5 Best. mit einem mittleren Fehler von 0.000003042). M. G. VON PAUCKER (*Bull. Acad. Pétersb.* 10, 209; *J. B.* 1852, 2). — Formel für die kubische Ausdehnung:  $V_t = V_0 (1 + 10^{-4} \times 0.2554 t + 10^{-6} \times 0.0104 t^2)$ , für die lineare  $L_t = L_0 (1 + 10^{-4} \times 0.0851 t + 10^{-6} \times 0.0035 t^2)$ . A. MATTHIESSEN (*Phil. Trans.* 156, (1866) 861; *Proc. Roy. Soc.* 15, (1867) 220; *Pogg.* 130, (1867) 60). Kubische Ausdehnung zwischen  $+2^{\circ}$  und  $+38^{\circ}$ : 2686. BENOIT bei M. THIESEN (*Ber. d. physik. Ges.* 6, (1908) 412). — Die Unregelmäßigkeiten der Ausdehnung von Metallen bei hohen Temp. treten beim Pt am wenigsten auf. LE CHATELIER. — Ausdehnungswärme: H. BUFF (*Pogg.* 145, (1872) 626; *Phil. Mag.* [4] 44, (1872) 544). — Der mittlere lineare Ausdehnungskoeffizient ist unter dem Einfluß des Druckes bei  $-190^{\circ}$  bis  $+17^{\circ}$  bzw. bei  $+17^{\circ}$  bis  $100^{\circ}$  beim Uebergang vom Druck 1 auf  $1000 \text{ kg/qcm}$  8.01 und 7.981 bzw. 9.00 und 8.976. GRÜNEISEN (*Ann. Phys.* [4] 33, (1910) 76). — Thermische Ausdehnung und Prüfung der Exponentialformel von THIESEN (*Verh. d. physik. Ges.* 10, (1908) 410) an ihr bei GRÜNEISEN (*a. a. O.*, 35). — Ueber die Ausdehnung als Funktion des At.-Gew. s. H. F. WIEBE (*Ber.* 11, 610; *C.-B.* 1878, 385). — Beziehung (im Verhältnis zu anderen Elementen) zwischen Schmp. und Ausdehnungskoeffizient: TH. CARNELLEY (*Ber.* 12, (1879) 439); LÉMERAY (*Compt. rend.* 131, (1900) 1291; *C.-B.* 1901 I, 244).

e) Schmelzpunkt. a) Zahlenangaben. — Schmilzt bei  $1789^{\circ}$ , L. HOLBORN u. VALENTINER (*Ann. Phys.* [4] 22, (1907) 1); an der Luft bei  $1755^{\circ}$ , A. L. DAY u. R. B. SOSMAN (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] 29, (1910) 161);  $1753^{\circ}$ , C. W. WÄIDNER u. G. K. BURGESS (*Bull. Bur. Stand.* 3, (1907) 205, 208); im elektrischen Vakuumofen bei 2 mm Druck auf Kohle bei  $1745^{\circ}$  bis  $1755^{\circ}$ , O. RUFF mit O. GOECKE (*Ber.* 43, (1910) 1571), O. GOECKE (*Der elektr. Vakuumofen, Dissert., Danzig 1911*), O. RUFF u. O. GOECKE (*Z. angew. Chem.* 24, 1459; *C.-B.* 1911 II, 1412); bei  $1745^{\circ}$ , W. NERNST u. H. VON WARTENBERG (*Verh. d. physik. Ges.* 8, (1906) 48);  $1710^{\circ}$  (best. mit einem Thermolement; ber. aus der schwarzen Temp. nach WIEN  $1729^{\circ}$ , nach KIRCHHOFF  $1718^{\circ}$ ), HOLBORN u. F. HENNING (*Ber. Berl. Akad.* 12, (1905) 331);  $1710 \pm 5^{\circ}$ , J. A. HARKER (*Proc. Roy. Soc.* [A] 76, 235; *C.-B.* 1905 II, 371). Die Berechnung des Schmp. ergibt als maximalen Wert  $1775^{\circ}$ . J. W. RICHARDS (*J. Franklin Inst.* 136, (1893) 186). Die Differenz der Schmp. von Pt und Pd beträgt  $204^{\circ}$ , NERNST u. VON WARTENBERG;  $207^{\circ}$ . HOLBORN u. VALENTINER; WÄIDNER u. BURGESS (*a. a. O.*, 163). Schmp. (Messung der Temp. mit dem optischen Pyrometer) eines horizontalen Drahtes beim Durchleiten des elektrischen Stroms bei  $1690^{\circ}$  (Mittelwert), bei vertikalem Draht  $1710^{\circ}$ . Im Meker-Gebläse Brenner schm. Pt äußerst leicht, im Mittel bei  $1740^{\circ}$ ; im Gebläse erhält man Werte zwischen  $1700^{\circ}$  und  $1750^{\circ}$ , je nachdem man die Oxydations- oder Reduktionsflamme anwendet. Die Verschiedenheiten der angegebenen Schmp. beruhen wohl auf der Natur des Gas-Mittels, in dem die Schmelzung stattfindet. C. FÉRY u. C. CHÉNEVEAU (*Compt. rend.* 148, (1909) 403). Die Verschiedenheiten in den Angaben über den Schmp. des Pt, soweit er durch die Strahlungsmethode bestimmt ist, beruhen zum großen Teil auf der Ungewißheit über den Wert der Konstanten  $C_2$  in der Wien'schen Gleichung  $J = C_1 \lambda^{-5} e - \frac{C_2}{\lambda^9}$ . Aus

den von NERNST u. VON WARTENBERG bzw. HOLBORN u. VALENTINER bzw. WÄIDNER u. BURGESS erhaltenen Daten [s. oben] erhält man bei gleicher Anwendung von  $1450^{\circ}$  für  $C_2$ :  $1751^{\circ}$  bzw.  $1770^{\circ}$  bzw.  $1753^{\circ}$ . WÄIDNER u. BURGESS (*Compt. rend.* 148, (1909) 1178). — Aeltere Angaben über den Schmp. des Pt:  $1460^{\circ}$  bis  $1480^{\circ}$ , E. BECQUEREL (*Compt. rend.* 57, 855; *Ann. Chim. Phys.* [3] 68, 49; *Instit.* 31, 269; *J. B.* 1863, 25);  $1560^{\circ}$  bis  $1580^{\circ}$ , BECQUEREL (*Compt. rend.* 55, (1862) 826);  $1700^{\circ}$ , PICTET (*Phil. Mag.* [5] 7, (1879) 446);  $1725^{\circ}$ , SEGER (*5. General-Vers. d. Ver. D. Fabrikant. f. feuerf. Prodd.; Berg- u. hüttenm. Ztg.* 44, (1885) 181);  $1757^{\circ}$ , BARUS (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 48, (1894) 332; *Messungen hoher Temp.*, Leipzig 1892);  $1760^{\circ}$ , W. HOLMAN, R. R. LAWRENCE u. L. BARR (*Phil. Mag.* [5] 42, (1896) 47);  $1775^{\circ}$ , ERHARD u. SCHERTEL (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 38, (1879) 127), J. VIOLLE (*Compt. rend.* 89, (1879) 703; *Bull. soc. chim.* [2] 35, (1881) 434);  $1779^{\circ}$  (aus der Formel für die spez.

Wärme  $\gamma_t = 0.0317 + 0.000012t$  (doch dürfte der wahre Schmp. einige Grade tiefer liegen, da das Ansteigen der spez. Wärme mit der Temp. in der Nähe des Schmp. ohne Zweifel schneller wird), VIOLLE (*Compt. rend.* 85, (1877) 546); 1780°, HOLBORN u. W. WIEN (*Wied. Ann.* 56, (1895) 376); 1900°, DEVILLE (*Compt. rend.* 56, (1863) 195); 2000°, DEVILLE u. DEBRAY nach WATT (*Dictionary of Chemistry* III, 74) bei TH. CARNELLEY (*Melting and boiling point tables*, London 1885, 10); 2000°, PICTET (*Compt. rend.* 88, (1879) 1317), QUINKE bei CARNELLEY, MARSHALL-WATTS (*Phil. Mag.* [4] 45, (1873) 89; *J. Chem. Soc.* 26, (1873) 461); unter 2100°, DEWAR (*Phil. Mag.* [4] 44, (1872) 465; *J. Chem. Soc.* 26, (1873) 239); 22000°, VAN DER WEYDE nach KNIGHT (*Dictionary of Mechanics*, London) bei CARNELLEY; 25330°, MOTT (*Chemist's Manual*, New York 1877) bei CARNELLEY; 25340°. PLATTNER nach WATT (*Dictionary of Chemistry* III, 955) bei CARNELLEY. Beginnt unter 2950° Fahrenheit zu schmelzen. HOADLEY (*Chem. N.* 47, (1883) 171; *J. Chem. Soc.* 44, (1883) 770).

β) Sonstiges. — Ganz dünner Platindraht ( $\frac{1}{40}$  mm Dicke) schm. in der Kerzenflamme. Der auf dem Pt niedergeschlagene C erniedrigt den Schmp. des Pt nicht wesentlich. W. N. HARTLEY (*J. Chem. Soc.* 69, 846; *Chem. N.* 73, 229; *C.-B.* 1896 II, 4). Pt (50 g) schm. in einem Tiegel von Gaskohle, der in einem hessischen Tiegel steht, schon im Gaskohlenfeuer einer Esse, deren Schornstein 30 m hoch und 1.2 m weit ist. H. VIOLETTE (*Compt. rend.* 75, 1027; *Ann. Chim. Phys.* [4] 27, 469; *C.-B.* 1872, 785). Das Pt enthielt vielleicht Spuren von C, Si oder S, die den Schmp. wesentlich erniedrigt haben würden. DUMAS (*Compt. rend.* 75, 1027; *C.-B.* 1872, 786). Vgl. H. DEVILLE (*Ann. Chim. Phys.* [3] 46 (1856) 199). Schm. im Fokus der Düse eines mit Holzkohlen geheizten Hochofens. C. AUBEL (*Dingl.* 165, (1862) 278; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* 21, (1862) 392). Die Schmelzung erfolgte wohl nur infolge der Legierung mit Kohlenstoff. Reines Pt von nur 0.5 mm Stärke kann selbst durch das zum Platinschmelzen gebräuchliche Knallgasgebläse nicht geschm. werden, wenn man einerseits ein Gemisch von gleichen Vol. O und Luft und andererseits Leuchtgas, ersteres unter einem Druck von 6 bis 8 cm Hg, anwendet. W. HERAEUS (*Dingl.* 167, (1863) 132; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* 22, (1863) 256). Replik dagegen: C. AUBEL (*Dingl.* 168, (1863) 28; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* 22, (1863) 272). Schm. für sich als äußerst dünner Draht schon in der Leuchtgasflamme, aber, obwohl es unter den Platinmetallen am leichtesten schmelzbar ist, DEVILLE u. DEBRAY, bei größeren Massen auch im heftigsten Essenfeuer nicht. Nach FARADAY u. STODART (*Ann. Chim. Phys.* 21, (1822) 623) schmilzt es hierbei unvollkommen. Während ein dünner Draht im Bunsenbrenner schm., erstarrt die dabei entstehende Perle. CH. FÉRY (*Compt. rend.* 137, (1903) 909; *C.-B.* 1904 I, 142). Ist in Form einer feinen Spitze in der Lötrohrflamme schmelzbar, wenn man dem Strahlungswärmeverlust vorbeugt. W. SKEY (*Trans. New Zealand Inst.* 2, (1869) 155; *Chem. N.* 22, (1870) 268; *C.-B.* 1871, 87). Ist [Näheres im Original] im Kohlengasgebläse schmelzbar. V. MEYER (*Ber.* 29, 850; *C.-B.* 1896 I, 1189). Mittels eines guten Schmiedegebläses schm. Pt im Kalktiegel in einem SEFSTRÖM'schen Ofen, in dem kleine stark gebrannte Koksstücke verbrannt werden. DEVILLE. Im O-Leuchtgasgebläse lassen sich große Massen Pt schm. und bis zum Verdampfen erhitzen. DEVILLE u. DEBRAY. Das Schmelzen gelingt auch in der durch O angefachten A- oder NH<sub>3</sub>-Flamme. Schon 1836 schmolz HARE (*Am. J. sci. (Sill.)* [2] 4, (1847) 39) 28 Unzen Pt auf einer Kalkunterlage vor dem Knallgasgebläse. REICH (*J. prakt. Chem.* 33, (1844) 477) schmolz mittels eines kleinen CO-O-Gebläses unter dem gewöhnlichen Druck eines Gasometers 1.25 g Pt auf einer Unterlage von Magnesit. Schm. im Brennpunkt eines Brennglases von 3 Fuß Durchmesser in wenigen Sekunden. BRETTTEL (*Breslau. Gewerbebl.* 1860, Nr. 16; *Dingl.* 157, (1860) 399). — Pt geht vor dem dem Flüssigwerden in einen breiigen Zustand über. J. VIOLETTE (*Compt. rend.* 85, (1877) 546). — Die Schmelzpunktserniedrigung durch 1 Atm. Drucküberschuß ber. sich zu 0.084°. Um das Metall bei 27° zu schm., wäre ein Druck von 46000 Atm. nötig. J. JOHNSTON (*Z. anorg. Chem.* 76, (1912) 365; *J. Am. Chem. Soc.* 34, (1912) 788). — Größere, 500 bis 600 g betragende Mengen geschm. Pt spratzen bei schnellem, nicht bei langsamem Erkalten. DEVILLE u. DEBRAY. Auch kleinere Mengen spratzen bei 0.5 cm Sauerstoffdruck und entsprechend weiterer Ausströmungsöffnung. HERAEUS. — Aeltere Angaben über Schmelzen von Pt durch den elektrischen Strom: J. G. CHILDREN (*Phil. Trans.* 105, (1815) 374; *Ann. Chim.* 96, (1815) 120; *Gilb.* 52, (1816) 353); P. RIESS (*Abh. Berl. Akad.* 1845, 89; *Ber. Berl. Akad.* 1845, 185; *Pogg.* 65, (1845) 481); C. DESPRETZ (*Compt.*

rend. 20, (1849) 545; *Ann. Min.* [4] 19, (1851) 333). — Beziehung zwischen Schmp. und At.-Vol.: W. CROSSLEY (*Chem. N.* 2, (1860) 88); diesen beiden und dem elektrischen Widerstand: STEIN (*Physikal. Z.* 13, (1912) 287).

f) *Latente Schmelzwärme.* — Sie beträgt 27.18. J. VIOLLE (*Compt. rend.* 85, (1877) 546). Dividiert man die gesamte Wärme, die nötig ist, um Pt von  $-273^{\circ}$  auf seinen Schmp. zu erwärmen (83.40 Cal.) durch 3, so erhält man den Wert für die latente Schmelzwärme des Metalls 27.80, während PIONCHON beobachtete 27.18. J. W. RICHARDS (*J. Franklin Inst.* 136, (1893) 119; vgl. a. *Chem. N.* 75, (1897) 278). Bei einer im Hg-Bogen aus Draht zusammengeschnittenen Pt-M. leuchtete das Pt im Augenblick des Erstarrens plötzlich kurz und sehr hell auf, wohl infolge der frei werdenden Schmelzwärme. L. ARONS (*Wied. Ann.* 58, (1896) 82). — Wegen theoretischer Beziehungen der latenten Schmelzwärme zu der anderer Elemente s. N. F. DERR (*Chem. N.* 71, 314; *C.-B.* 1895 II, 345).

g) *Sieden, Verflüchtigung, Zerstäubung.* — [Ueber Kathodenzerstäubung s. bei elektrischen Eigenschaften.] — 400 g lassen sich im elektrischen Ofen mit 450 Amp. und 60 Volt in einigen Minuten zum Sieden bringen. H. MOISSAN (*Compt. rend.* 116, (1893) 1431; *Bull. soc. chim.* [3] 11, (1894) 825; *Ann. Chim. Phys.* [7] 9, (1896) 136). Im elektrischen Ofen werden 50 g Pt inmitten von geschm. CaO zum Sieden gebracht. MOISSAN (*Compt. rend.* 134, (1902) 136). Beim Erhitzen von 150 g Pt im Kohlentiegel im elektrischen Ofen mit 500 Amp. und 110 Volt während 5 (5 $\frac{1}{2}$ ) Minuten werden 12 (19) g verflüchtigt. Das Sieden tritt unter den verschiedensten Bedingungen mit großer Regelmäßigkeit auf. Das fl. Metall dest. ebenso leicht wie W. bei  $100^{\circ}$ . Nach dem Erkalten schließt das im Tiegel verbliebene Pt Graphit ein. [Ueber die erhaltenen Kristalle s. S. 49.] MOISSAN (*Compt. rend.* 142, (1906) 192; *Bull. soc. chim.* [3] 35, (1906) 272). Läßt sich in der Leere schon bei  $540^{\circ}$ , also in Glasgefäßen, verdampfen, dagegen nicht bei  $538^{\circ}$  (trotz 8-stündigen Erhitzens). [Einzelheiten der Verss. im Original.] A. KNOCKE (*Ber.* 42, (1909) 208). Sublimation unterhalb des Schmp.: A. GUNTZ u. H. BASSETT jr. (*Bull. soc. chim.* [3] 33 (1905) 1306; *C.-B.* 1906 I, 440). — Der Dampfdruck bei  $200^{\circ}$  und 25 mm Druck beträgt 0.000 000 26 mm. Diese Zahl ergibt sich aus der Menge des bei  $200^{\circ}$  aus einem mit Pt gesättigten Amalgam mit dem Hg übergelassenen Pt. Weiter erhält man aus dieser Zahl die Anzahl Atome Pt in je einem ccm Raum oder Gas, die sich mit dem Pt im Gleichgewicht befinden, bei  $200^{\circ}$  zu etwa 5 Billionen. G. A. HULETT (*Phys. Rev.* 33, (1911) 310). — Ist das beständige und unveränderlichste aller bekannten Metalle. Verliert bei mehrstündigem Erhitzen vor dem Gebläse nicht an Gew. [Zahlen im Original.] Verflüchtigt sich auch nicht sicher beim Schmelzen in Sauerstoff. BROCH, SAINTE-CLAIRE DEVILLE u. STAS (*Procès verbaux des séances de 1878 du comité intern. des poids et mesures, Paris 1879*, 139). Ist selbst bei den höchsten erreichbaren Temp. nicht flüchtig. F. MYLIUS u. F. FOERSTER (*Ber.* 25, (1892) 675). Die Flüchtigkeit beträgt, die des Au = 100 gesetzt, 44.00. [Einzelheiten im Original.] W. CROOKES (*Chem. A.* 63, (1891) 287). Ist auch bei längerem Erhitzen auf etwa  $900^{\circ}$  nicht flüchtig. Nach zweistündigem Erhitzen auf  $1300^{\circ}$  im elektrischen Widerstandsoten Gew.-Verlust von 0.019 %, der nach 30-stündigem Erhitzen auf 0.245 % anwächst und auf Sublimation zurückzuführen ist. Sir W. CROOKES (*Proc. Roy. Soc.* [A] 86, 461; *C.-B.* 1912 II, 232). Ist im Knallgasgebläse nicht flüchtig. W. N. HARTLEY (*Chem. N.* 67, (1893) 279). In der nicht reduzierenden Bunsenflamme bedeckt sich Pt mit einer grauen Schicht, ohne aber an Gew. zu verlieren oder zuzunehmen. Die graue Schicht ist also wohl auf eine mol. Aenderung des Pt zurückzuführen. ERDMANN (*J. prakt. Chem.* 79, (1860) 117). S. hierzu CROOKES (*Select Methods in chemical Analysis*, 2. Aufl., 681). Die Konstanz des Gew. wurde bestätigt von R. W. HALL (*J. Am. Chem. Soc.* 22, (1900) 495). Dagegen erhielt in einer Bunsenflamme, die genügend reduzierte, um etwas C auf dem

Pt niederzuschlagen, in 30 Minuten einen 10 mg Pt enthaltenden 22 mg schweren Beschlag RÉMONT (*Bull. soc. chim.* [2] 35, (1881) 486). — Verflüchtigt sich im Kalkofen bei etwas höherer Temp. als seinem Schmp. mit bemerkenswerter Leichtigkeit. Nach der Menge des verflüchtigten Metalls ist in manchen Fällen ein Sieden anzunehmen. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE (*Ann. Chim. Phys.* [3] 46, (1856) 199). Verflüchtigt sich aus dem Platinluster auf glasiertem Porzellan im freien Gutofenfeuer während des Porzellanbrandes. Bei derselben Temp. schm. Platinmohr in einem kleinen Porzellantiegel zu kleinen metallisch glänzenden Kügelchen. L. ELSNER (*Chem.-techn. Mitt. (Elsner)* 7, (1857/58) 36; *J. prakt. Chem.* 99, (1866) 258). Verflüchtigt sich (aus  $\text{PtCl}_4$ ) schon in der Muffel bei sehr allmählichem Erhitzen. [Ueber die dabei gebildeten Kristalle s. S. 49.] L. PIGEON (*Ann. Chim. Phys.* [7] 2, (1894) 442). Der Gew.-Verlust an Pt-Tiegeln (0,016 g in 12 Stunden) bei anhaltendem Glühen [weitere Angaben s. bei Verwendung] liegt an der B. und Verflüchtigung von Platinkarbid, das sich um so leichter bildet, je rauer die Oberfläche ist. F. STOLBA (*Dingl.* 198, 177; *C.-B.* 1870, 737). — Vorgewärmtes verdampft in reinem O bei der so erzeugten hohen Temp. teilweise. C. ZENGHELIS (*Z. physik. Chem.* 46, 287; *C.-B.* 1904 I, 425). Ist in Cl bei Gelbglut durchaus flüchtig. L. J. TROOST u. P. HAUTEFEUILLE (*Compt. rend.* 84, (1877) 947; *Ber.* 10, (1877) 1172); F. SEELHEIM (*Ber.* 12, (1879) 2067; *J. Am. Chem. Soc.* 1, (1879) 479; *Bull. soc. chim.* [2] 34, (1880) 351). Dabei spielt die Zeit eine große Rolle: Nach einstündigem Erhitzen auf 1750° im äußerst lebhaften trocknen Cl-Strom wurde 1% Pt verflüchtigt. V. MEYER (*Ber.* 12, (1879) 2203).

Pt gibt schon bei 500° materielle Teilchen ab [Versuchsordnung im Original], allerdings in so geringer Menge, daß ein Gewichtsverlust selbst nach tagelangem Erhitzen auf diese Temp. nicht nachweisbar ist. Erst bei 1000° bis 1100° läßt er sich mit der Wage feststellen. Die Tatsache, daß dieser Verlust in O nahezu dem Gasdrucke proportional ist, deutet auf die B. eines endothermen Oxyds hin. Verss. mit einer „Gaskammer mit konstantem Vol.“, bei denen die Verluste des Pt und des O bestimmt wurden, ergaben Resultate, die dem Verhältnis Pt:20 (bei Luft 2Pt:O) nahe kamen. Der Betrag der Zerstäubung nimmt mit dem Druck des umgebenden O ab. [Weitere Einzelheiten und Erscheinungen, die die Oxydbildungs-Theorie stützen, im Original.] J. H. T. ROBERTS (*Phil. Mag.* [6] 25, 270; *C.-B.* 1913 I, 1098). — Wird beim Durchleiten von Elektrizität durch die Erwärmung zerstäubt. P. RIESS (*Abh. Berl. Akad.* 1845, 89; *Ber. Berl. Akad.* 1845, 185; *Pogg.* 65, (1845) 481). Verliert beim Durchleiten von Elektrizität in der Leere an Gewicht. T. A. EDISON (*Proc. Amer. Assoc.* 1879, 173; *Chem. N.* 40, 152; *J. B.* 1879, 1090). Dünner Pt-Draht verliert beim Durchleiten eines starken elektrischen Stroms durch ihn an Dicke und Gew., während sich die Glaskugel, in der er sich befindet, mit farbigen bzw. metallischen Flecken bedeckt. NAHRWOLDT (*Wied. Ann.* 31, (1887) 467). Der Belag des Glases verschwindet in sehr stark evakuierten Röhren. Notwendige Bedingung für das Zerstäuben ist das Entweichen okkludierten Gases: Glühendes von okkludiertem Gas befreites Pt zerstäubt nicht mehr. Dagegen tritt die Zerstäubung sofort wieder ein, wenn dem Metall eine neue Gasbeladung erteilt ist. [Tabellen mit Angaben des Charakters des erhaltenen Beschlages im Original.] A. BERLINER (*Wied. Ann.* 33, (1888) 291). Die Stärke der Zerstäubung eines elektrisch zum Glühen gebrachten Platindrahtes in atmosphärischer Luft von Atm.-Druck nimmt um so mehr ab, je länger geglüht wird (bei 6 maligem Glühen nimmt der Glühverlust ab von 0,68% beim ersten bis 0,11% beim sechsten Vers.). Die Zerstäubung ist in trockner und feuchter Luft gleich stark, und ihre Stärke bleibt ungeändert, wenn der Draht von einem zur Erde abgeleiteten Messingrohr umgeben wird. Die Zerstäubung nimmt mit abnehmendem

Luftdruck ab (bei zweistündigem Glühen bei 760 mm 1.65% Verlust, 1.25 mm 0.64%). In H findet sie nicht statt, auch nicht bei heller Weißglut; in N nicht, oder nur sehr schwach (nach 2 Stunden in N von 760 mm 0.002% Verlust, in N von 3 mm kein Verlust). Das Zerstäuben in der Luft ist durch deren Gehalt an O bedingt. W. STEWART (*Wied. Ann.* 66, (1898) 90). In Wasserdampf oder in CO<sub>2</sub> ist bis 1300° eine Zerstäubung nicht wahrzunehmen. J. LANGMUIR (*J. Am. Chem. Soc.* 28, (1906) 1379). Beim elektrischen Erhitzen von Platindrähten in einem Glasrohr bis fast zum Schmelzen der Drähte nimmt das Gew. ab beim Durchleiten oxydierender Gase, während es bei Anwendung indifferenten oder reduzierender fast konstant bleibt. Es bildet sich wahrscheinlich ein in der Hitze flüchtiges Platinoxid, das sich beim Abkühlen zers. Der Spiegel, der sich im Glasrohr absetzt, besteht aus Pt. R. W. HALL (*J. Am. Chem. Soc.* 22, 494; *C.-B.* 1900 II, 717). — Bei 900° verliert Platinfolie (gewöhnliches, etwas Ir enthaltendes Pt) von etwa 530 qcm Oberfläche im elektrischen Ofen nach 2stündigem Erhitzen 1.6 mg, nach weiteren 2 Stunden 1.4 mg, nach weiteren 2 Stunden 0.9 mg; nach 2stündigem Erhitzen auf 1020° 1.5 mg. Das Aussehen der Folie ist nun rauh, wie das von mit Königswasser behandeltem Pt. Nach Behandlung mit Königswasser oder Polieren mit Bimsstein steigt die Zerstäubung wieder: Verlust in 2 Stunden bei 1020°: 5.6 mg. Der Glühverlust von reinem Draht (38 cm lang und 1 mm Durchmesser) (0.001% Fe, kaum Spuren von Ir) durch einen Strom von 5.15 Amp. beträgt nach je 1/2 Stunde 0.55 mg, 0.27 mg, 0.5 mg, nach Behandlung mit Königswasser 0.8 mg. Mit den im Pt vorhandenen Verunreinigungen hat demnach die Verflüchtigung kaum etwas zu tun. Sie beginnt bei etwa 800° bemerklich zu werden, beträgt bei 900° im Maximum in der Stunde etwa 0.25 mg auf 100 qcm Oberfläche, bei 1000° 1 mg. In der Leere oder in einer sauerstofffreien Atm. tritt sie nicht ein. Wahrscheinlich gibt es endothermische Verb. der Platinmetalle mit O, die bei höheren Temp. beständig sind, bei niederen dagegen sich zers. Das Spratzen von geschm. Pt beim Abkühlen mag wohl auch auf der Ggw. solcher Verb. und ihrer Zers. unter Freiwerden von O in der Lsg. beruhen. [Weitere Einzelheiten im Original.] G. A. HULETT u. H. W. BERGER (*J. Am. Chem. Soc.* 26, (1904) 1513). Die Gew.-Abnahme von 0.1 bzw. 0.2 mm dicken, 5 mm breiten, 78 mm langen Metallstreifen beträgt nach einstäündigem Glühen in der Luft bei 1670° 7.0 mg bzw. 6.3 mg, bei 1550° 2.2 mg. Ein ausgesprochen zeitlicher Gang in der Abnahme ist nicht wahrzunehmen. Bei Atm.-Druck ist die Zerstäubung in O fünfmal größer als in Luft. Sie nimmt in verd. Luft auf die Hälfte ab und ist in N sehr gering (überhaupt wohl nur infolge der im N enthaltenen 1.7% O vorhanden). Beim Glühen in hoher H-Leere wurde keine Zerstäubung gefunden. [Zahlenangaben im Original.] L. HOLBORN, F. HENNING u. L. AUSTIN (*Abh. Phys.-Techn. Reichsanst.* 4, (1904) 88); HOLBORN u. HENNING (*Ber. Berl. Akad.* 1902, 936; 1903, 245). Zerstäubt bei Gelbglut in vorbei geblasenem O stark und schmilzt durch. F. FISCHER u. H. MARX (*Ber.* 39, (1906) 2562). Die Zerstäubung von glühendem Pt nimmt durch Ggw. selbst sehr geringer Mengen von O im umgebenden Gase auffällig zu. Doch ist diese Zunahme bei der Kathodenzerstäubung [Näheres s. S. 108] nicht wahrnehmbar: Von einer Platin Kathode zerstäuben unter gleichen Bedingungen in He 0.1 mg, in He mit 14% Luft 0.1 mg, He mit 10% O 0.2 mg, O 1.9 mg, N 1.2 mg. V. KOHLSCHÜTTER u. TH. GOLDSCHMIDT (*Z. Elektrochem.* 14, (1908) 226); GOLDSCHMIDT (*Dissert., Straßburg* 1908). Ueber glühendes Pt gegangene völlig ausgetrocknete Luft erhält einen großen Spannungskoeffizienten, welche Eigenschaft durch längeres Stehen wieder verloren geht. Diese Erscheinung wird dadurch erklärt, daß von Pt so kleine Teilchen, daß sie sich längere Zeit schwebend erhalten können, abgeschleudert werden, sich durch Adsorption mit verdichteten Gasschichten überziehen und diese beim Erhitzen zum Teil loslassen. H. KAYSER (*Wied. Ann.* 34, 607; *J. B.* 1888, 175). — Pt, das durch den elektrischen Strom zu blendender Weißglut

erhitzt wird, zerstäubt in NO sehr stark, intensiver als in Luft. F. EMICH (*Ber. Wien. Akad.* [II<sup>b</sup>] 101, (1892) 100). — Platinelektroden zerstäuben bei B. eines Lichtbogens in Cl, Br oder J enthaltender Luft sehr stark. W. MUTHMANN u. H. HOFER (*Ber.* 36, (1903) 442). — Die Eigentümlichkeit der Pt-Metalle, in stark erhitztem festen Zustande Teilchen abzugeben, scheint in erster Linie wohl durch den hohen Schmp. bedingt zu sein. HOLBORN, HENNING u. AUSTIN. — Legierungen des Pt mit andern Metallen werden sich vermutlich schwerer als reines Pt zerstäuben lassen. H. FREUNDLICH (*Z. physik. Chem.* 44, (1903) 153). — Luft, der man durch Befreiung von Staub die Fähigkeit genommen hat, aus W.-Dampf Wolken zu bilden, erlangt diese Fähigkeit, wenn man in ihr einen Platindraht durch den elektrischen Strom zum Glühen erhitzt, wieder. O. LODGE (*Nat.* 31, (1885) 268).

h) *Verschiedenes.* — Die kritische Temp. des Pt beträgt (ber. aus Hg = 1000°) 7000°. C. M. GULDBERG (*Förh. Vid. Selsk. Christiania* 1887, 4; *Z. physik. Chem.* 1, (1887) 234). — Zustandsgleichung für Platin: M. THIESEN (*Ber. d. physik. Ges.* 6, (1908) 604; *Verh. d. physik. Ges.* 10, (1908) 414). — Eigentümliche Erwärmung dünner Platindrähte: LE BEL (*Compt. rend.* 152, 129; *Ann. Phys. Beibl.* 35, (1911) 1262). — Ueber die Reflexion von Wärme an poliertem Pt s. P. DESSAINS (*Compt. rend.* 74, 1102, 1185; *Phil. Mag.* [4] 43, 544; 44, 77; *J. E.* 1872, 103). — Die Dissoziationswärme wird bei Pt sehr klein sein. J. KOENIGSBERGER u. K. SCHILLING (*Physikal. Z.* 9, (1908) 348). — Wärmeverlust durch Strahlung einer geschwärzten Platte bei 100° gegenüber einer Umgebung von gewöhnlicher Temp.  $\delta = 5.67 \times 10^{-12}$  Watt/qcm Grad<sup>4</sup>. G. A. SHAKESPEAR (*Proc. Roy. Soc.* [A] 86, 180; *C.-B.* 1912 I, 1171). — Die absolute Wärmestrahlung beträgt für einen blanken Platindraht bei 408°:  $378.8 \times 10^{-4}$  cal. für 1 Sekunde/qcm, bei 505°:  $726.1 \times 10^{-4}$  cal., bei einer Temp. der Umgebung von etwa 15°. J. T. BOTTOMLEY (*Proc. Roy. Soc.* 42, 357, s. a. 433; *J. B.* 1887, 209, s. a. 336). Ueber die von einer Platinoberfläche bei hohen Temp. zerstreute Wärme s. J. E. PETAVEL (*Phil. Trans.* [A] 197, (1901) 229). — Während andere Metalle (so Pb, Au, Sn) bei sorgfältiger Anpassung der Berührungsflächen aneinander auch unabhängig vom Luftdruck haften, fehlt diese Erscheinung an Pt (nach 4stündiger Erhitzung auf 400°) fast völlig. W. SPRING (*Z. physik. Chem.* 15, (1894) 69; *J. Chem. Soc.* 68, (1895) 37). — Läßt sich bei Weißglut schweißen. [Ältere Angabe.] [Vgl. den Abschnitt über mechanische Verarbeitung des Pt, S. 44.]

C. *Optische Eigenschaften.* a) *Farbe.* — Grauweiß. Das durch Schmelzen gefeinte ist weißer als gewöhnliches. DEVILLE u. DEBRAY. Das durchgehende Licht in dünnen Metallschichten hat eine grauliche Farbe. H. L. BARVIR (*Ber. Böhm. Ges.* 1906; *N. Jahrb. Miner.* 1908 I, 170). Dünne durch Kathodenzerstäubung dargestellte Platinschichten sehen im durchscheinenden Lichte graublau aus. A. PARTZSCH u. W. HALLWACHS (*Ann. Phys.* [4] 41, (1913) 256). Ist in dünner Schicht für durchscheinendes Licht grau, mit einem schwachen Stich ins Bläuliche. Erhält bei dickerer Schicht einen Stich ins Bräunliche, Sepiafarbige, wird dann bräunlichgelb, endlich tiefgelb und selbst, in den dicksten Schichten, orangegelb. A. W. WRIGHT (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 13, (1877) 52; 14, (1877) 175). Durch Verdampfen von Platinelektroden in trockner Luft erzeugte Platinteilchen haben eine dunkelbraune Farbe (wie die kolloide Lsg.). F. EHRENFHART (*Physikal. Z.* 11, (1910) 619). — Dichroismus konnte nicht beobachtet werden. A. KUNDT (*Wied. Ann.* 27, (1886) 71).

b) *Reflexion.* — [S. a. Abschnitt i.)] — Die optischen Konstanten des Pt, gemessen an einem durch Kathodenzerstäubung dargestellten Spiegel, ( $\varphi$  = Haupteinfallswinkel,  $\lambda$  = Wellenlänge,  $\psi$  = Hauptazimut,  $\alpha$  = Absorptionsindex,  $n$  = Brechungsindex,  $n \times$  = Absorptionskoeffizient,  $R$  = Reflexionsvermögen in %,  $R'$  = dasselbe nach RUBENS) betragen nach K. FÖRSTERLING u. V. FRÉDERICKSZ (*Ann. Phys.* [4] 40, (1913) 228):

$\varphi$	$\lambda$	$\psi$	$\alpha$	$n$	$n \times$	R	R'
82°	1.00	30.7°	1.83	3.42	6.3	77	70.4
84°	1.52	30.2	1.76	4.71	8.3	81	76
85°	1.97	29.4	1.65	5.92	9.8	83	80
86°	3.29	29.2	1.62	7.50	12.2	86	
86°30'	3.41	28.7	1.56	8.82	13.8	88	
87°	4.65	27.3	1.41	10.9	15.5	89	91

Das Reflexionsvermögen beträgt für gelbes Licht ( $\lambda = 579 \mu\mu$ ) 71.3% (bestimmt mit der Voigt-Drude'schen Spiegelmethode aus den Hauptwinkeln der Reflexion linear polarisierten Lichts). H. VON WARTENBERG (*Verh. d. physik. Ges.* 12, 105; *C.-B.* 1910 I, 1098). Reflexionsvermögen in % der auffallenden Strahlung ( $\lambda$  in  $\mu\mu$ ) nach E. HAGEN u. H. RUBENS (*Ann. Phys.* [4] 1, (1902) 16; *Verh. d. physik. Ges.* 3, (1901) 173; *Z. Instrum.* 22, (1902) 42) [Kurve im Original]:

$\lambda$	251	288	305	326	357	385	420	450	500*
%	33.8	38.8	39.8	41.4	43.4	45.4	51.8	54.7	58.4*
$\lambda$	550	600	650	700	800	900	1000	1200	1250
%	61.1	64.2	66.3	69.0	70.3	73.6	75.5	77.7	79.0

[Der mit \*) bezeichnete Wert stammt aus einer früheren Arbeit beider Autoren (*Z. Instrum.* 19, (1899) 293; *Verh. d. physik. Ges.* 17, (1898) 143; *Ann. Phys.* [4] 1, (1900) 373), in der als Wert für  $\lambda$  450:55.8%, für  $\lambda$  700:70.1% angegeben ist, während für  $\lambda$  550, 600 und 650 dieselben Zahlen wie oben gef. wurden.] Reflexionsvermögen für Sonnenlicht 62, für Lampenlicht 68, DE LA PROVOSTAYE u. DESAINS (*Ann. Chim. Phys.* [3] 30, (1850) 276); ber. 71. P. DRUDE (*Wied. Ann.* 39, (1890) 548). Poliertes Pt reflektiert das Spektrum in der Mitte schwach, stark gegen die beiden Enden zu, doch nicht so intensiv wie Quecksilber. W. A. MILLER (*Phil. Trans.* [A] 152, (1863) 875). Reflexionsvermögen 0.13, für eine Legierung von 40 T. Fe und 20 T. Pt 0.45. W. WIEN (*Wied. Ann.* 35, (1888) 59). Für elektrolytisch bzw. durch Zerstäubung dargestellte Platinflächen beträgt bei den Wellenlängen  $\lambda$  (in  $\mu$ ) das Reflexionsvermögen ( $R_1$  bzw.  $R_2$ ) nach E. HAGEN u. H. RUBENS (*Ann. Phys.* [4] 11, (1903) 884; *Ber. Berl. Akad.* 1903, 269; *Verh. d. physik. Ges.* 5, (1903) 113) [Kurve im Original]:

$\lambda$	0.65	1.0	1.5	2.0	3.0	4.0	5.0
$R_1$	66.8	72.9	77.7	80.6	88.8	91.5	93.5
$R_2$	63.8	70.4	75.3	79.8	88.5	91.6	90.8
$\lambda$	7.0	8.0	9.0	10.0	11.0	12.0	14.0
$R_1$	95.5	95.1	95.4	95.9	95.6	96.5	96.4
$R_2$	93.0	92.5	92.5	93.1	92.7	94.9	94.7

Der Reflexionskoeffizient aus Quarz an Pt nimmt mit von Null an wachsender Schicht zunächst ab, um bei etwa  $3 \mu\mu$  ein Minimum und bei etwa  $7 \mu\mu$  den Anfangswert wieder zu erreichen. [Einzelheiten im Original.] A. PARTZSCH u. W. HALLWACHS (*Ann. Phys.* [4] 41, (1913) 271). — Eine Platinschicht von der Dicke  $0.23 \times 10^{-6}$  cm reflektiert nicht mehr gut. J. MOOSER (*Wied. Ann.* 42, (1891) 662). — Reflexionsvermögen von *Platinschwarz* in % ( $\mu =$  Wellenlänge des angewendeten Lichts,  $a_1$  bzw.  $a_2$  wahres,  $b_1$  bzw.  $b_2$  scheinbares Reflexionsvermögen für in 15 Min. bzw. in 3 Minuten gefälltes Platinschwarz) nach T. ROYDS (*Phil. Mag.* [6] 21, (1911) 172; auch, doch mit teilweise anderen Zahlen, in *Physikal. Z.* 11, (1910) 318):

$\mu$	0.8	8.7	25.5	51(1)	51(2)
$a_1$	0.17	0.59	0.93	0.79	1.1
$a_2$	1.30	5.70	7.08	6.8	7.4
$b_1$	0.54	0.98	1.35	1.21	1.5
$b_2$	1.34	5.80	7.50	7.2	7.8

[(1) Steinsalzreststrahlen mit metallischer, (2) mit Steinsalz-Klappe.]

Das Reflexionsvermögen einer dick beruhten platinieren Fläche liegt zwischen 0.82 und 1.25%. ÅNGSTRÖM (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förhandl.* 55, (1898) 283). Selbst von der besten Platinmohrfläche werden bei 100° 18% der Strahlung reflektiert. C. FÉRY (*Compt. rend.* 148, (1909) 779).

[Zahlen und Kurven im Original.] — Mit  $\text{CuCl}_2$  aus Platinschwamm erhaltene Kristalle [s. S. 50] haben ein außerordentlich vollkommenes Reflexionsvermögen. F. LIMMER (*Chem. Ztg.* **31**, (1907) 1025). — Ueber selektive Reflexion s. H. RUBENS (*Dissert., Berlin; C.-B.* **1889** I, 661). Phasenänderung des Lichts bei der Reflexion an Platinspiegeln: H. KATH (*Dissert., 1897; Wied. Ann.* **62**, (1897) 350). Phasenwechsel des von einer dünnen Platinschicht reflektierten Lichts: J. PATTERSON (*Phil. Mag.* [6] **4**, (1902) 673). — Zahlen zur Bernoulli'schen Beziehung zwischen optischer Konstante und Eigenpotential von Platin: FRÉDERICKSZ (*Physikal. Z.* **12**, (1911) 346).

c) *Absorption.* — S. a. die Daten von FÖRSTERLING u. FRÉDERICKSZ unter b) und von MEIER unter f). — Der Absorptionskoeffizient beträgt für  $\lambda = 579 \mu\mu$  4.4. H. VON WARTENBERG (*Ber. d. physik. Ges.* **8**, (1910) I, 118). Absorptionskonstante (der Bunsen'sche Extinktionskoeffizient) a und Extinktionskoeffizient g für Licht der Wellenlänge  $\lambda$  (in  $\mu$ ):

$\lambda$	2.5	2.0	1.5	1.2	1.0	0.8	0.7	0.65
a	28.4	30.2	32.4	33.4	35.2	36.6	37.4	37.8
g	13.0	11.1	8.93	7.35	6.47	5.96	4.81	4.51
$\lambda$	0.60	0.55	0.50	0.45	0.42	0.385	0.357	0.326
a	37.8	37.6	38.4	37.2	38.8	38.6	38.9	39.2
g	4.16	3.79	3.52	3.07	2.99	2.76	2.56	2.34

Danach absorbiert Pt sehr stark und fast alle Wellenlängen gleichmäßig. [Kurve im Original.] E. HAGEN u. H. RUBENS (*Ann. Phys.* [4] **8**, (1902) 447). Absorptionskoeffizient von Platinschwarz: 0.82 (Mittelwert aus Messungen zwischen  $1250^\circ$  und  $1432^\circ$  abs. Temp.). Es ist also für absolute Strahlungsmessungen dem Lampenruß nicht überlegen. CH. FÉRY u. M. DRECCQ (*Compt. rend.* **155**, (1912) 1239; *C.-B.* **1913** I, 497). Ber. wurde der Extinktionskoeffizient nach HAGEN u. RUBENS (*a. a. O.*, 453) für  $\lambda = 0.630 \mu$ : 4.54,  $0.589 \mu$  (D): 4.26 von P. DRUDE;  $0.656 \mu$ : 4.2,  $0.589 \mu$ : 3.7,  $0.527 \mu$ : 3.3,  $0.486 \mu$ : 3.1,  $0.429 \mu$ : 2.9 von G. QUINCKE. [Die von W. MEIER (*Dissert., Göttingen; Ann. Phys.* [4] **31**, (1910) 1027) gef. Werte s. unter f.) Extinktionskoeffizienten k (Mittelwerte aus 5 Messungen) für Licht der Wellenlängen  $\mu\mu$ , untersucht an Platinspiegeln mit Dickendifferenzen von 25.0 bis  $57.5 \text{ mm}^{-6}$  (die Farbe des durchgehenden Lichts ist grau) nach W. RATHENAU (*Die Absorption des Lichts in Metallen, Dissert., Berlin 1889*, 18):

$\mu\mu$	0.65	0.60	0.55	0.50	0.45
k	2.03	1.84	1.62	1.44	1.43

Von in Pt (Schichtdicke  $10^{-6}$  mm) eindringendem Licht des leuchtenden bzw. des nicht leuchtenden Bunsenbrenners der Intensität 1 werden absorbiert 0.64 bzw. 0.58, durch eine Legierung von 40 T. Fe und 20 T. Pt 0.81 bzw. 0.75. W. WIEN (*Wied. Ann.* **35**, (1888) 60). Für eine bestimmte Wellenlänge im sichtbaren Gebiet ist das Verhältnis der Teilstrahlung des blanken Pt zu der des schwarzen Körpers, beide auf dieselbe Temp. bezogen, d. h. das Absorptionsvermögen, von der Temp. innerhalb der Vers.-Fehler unabhängig. Im roten Licht emittiert Pt etwa  $\frac{1}{3}$  der schwarzen Strahlung (abgeleitet aus Beobachtungen zwischen  $700^\circ$  und  $1600^\circ$ ). L. HOLBORN u. F. HENNING (*Ber. Berl. Akad.* **1905**, 311; *C.-B.* **1905** I, 1211). In einer Reihe kathodisch niedergeschlagener Platinschichten von 1 bis  $50 \mu\mu$  Dicke bleibt bei Lichtdurchgang „von hinten“ 40% mehr Licht in der Schicht stecken als bei solchem „von vorn“. A. PARTZSCH u. W. HALLWACHS (*Ann. Phys.* [4] **41**, (1913) 270). — Lichtabsorption und Photoeffekt sind proportional. R. POHL (*Verh. d. physik. Ges.* **11**, (1909) 609; *C.-B.* **1910** I, 331). — Pt hat keine auswählende Absorption für ultraviolettes Licht. J. TROWBRIDGE u. W. C. SABINE (*Proc. Am. Acad.* **23**, (1888) 299; *Phil. Mag.* [5] **26**, (1888) 316; *J. Chem. Soc.* **56**, (1889) 1; *C.-B.* **1889** I, 362).

d) *Lichtdurchlässigkeit.* — S. die Angaben von WIEN oben. — Die Durchlässigkeit von sehr dünnen Platinblättchen für Licht wächst mit zunehmender Temp., und zwar ist die Zunahme der Transparenz für die stärker brechbaren Strahlen größer. [Theoretisches über den durch diese Tatsache ausgesprochenen Zusammenhang zwischen Licht und Elektrizität und Zahlen-



angaben im Original.] G. B. RIZZO (*Atti di Torino* 28, (1893) 823; *N. Cimento* [3] 35, (1894) 30). Während Pt im sichtbaren und ultravioletten Spektralgebiet sehr viel undurchlässiger ist als Au und Ag, übertrifft es diese Metalle im Ultrarot an Durchlässigkeit. E. HAGEN u. H. RUBENS (*Ann. Phys.* [4] 8, (1902) 432). — Vgl. über die Lichtdurchlässigkeit des Pt noch K. W. G. KASTNER (*Kastn. Arch.* 10, (1827) 490, Fußnote); G. GOVI (*Compt. rend.* 85, (1877) 699; *Chem. N.* 36, (1877) 204; *Dingl.* 229, (1878) 565); E. VAN AUBEL (*Bull. Acad. Belg.* [3] 11, 408; 12, 665; *J. B.* 1886, 288; 1888, 2728).

e) *Lichtgeschwindigkeit*. — Sie beträgt in Pt (die in Ag = 100): 15,3. A. KUNDT (*Ber. Berl. Akad.* 1888, 1387; *Wied. Ann.* 34, (1888) 469).

f) *Brechungsexponent*. — S. a. die Daten von FÖRSTERLING u. FRÉDERICKSZ unter b). — Brechungsindex  $n$  und Absorptionsindex  $\kappa$  (bestimmt an einem Platinspiegel durch Ausmessung der vektoriellen Verschiebung eines Interferenzpunktgitters) für Licht der Wellenlängen  $\lambda$ :

$\lambda$	257,3	274,9	298,1	325,5	361,1	398,2	441,3	467,8	508	589,3	668
$n$	1.171	1.294	1.278	1.275	1.375	1.735	1.938	2.093	2.285	2.629	2.913
$\kappa$	1.411	1.513	1.672	1.720	1.766	1.714	1.632	1.571	1.481	1.345	1.257

Nach Neuplatinierung des Spiegels wurden dieselben Werte erhalten. Es kommen also für die schlechte Übereinstimmung mit den DRUDE'schen Zahlen Konstitutionsdifferenzen in Frage. [Bestimmung der Konstanten für freie und gebundene Elektronen im Original.] W. MEIER (*Dissert., Göttingen; Ann. Phys.* [4] 31, (1910) 1027). Brechungsexponent (bestimmt nach der Prismenmethode) (positive Ablenkung) 1,76 für rotes, 1,44 für blaues und 1,64 für weißes Licht. A. KUNDT (*Ber. Berl. Akad.* 1888, 255; *Wied. Ann.* 34, (1888) 478). Diese Werte dürften von den entsprechenden wahren nur wenig abweichen. H. BARVIŘ (*Ber. Böhm. Ges.* 1906, 3). Nach der Ablenkungsmethode erhält man für den Brechungsexponenten  $n$  an drei verschiedenen Platinprismen für rotes Licht ( $\lambda = 620$ ) 2,05, 2,05, 2,07, für gelbes Licht (589) 1,80, 1,88, 1,75, für blaues Licht (450) 1,56, 1,50, 1,47. Das dritte Prisma gibt für die drei Lichtarten nach der Interferenzmethode 1,94, 1,60, 1,49. Mit Hilfe der Newton'schen Ringe erhält man  $n > 1,63$ . P. A. ROSS (*Phys. Rev.* 33, (1911) 552, 555, 556). Für  $n$  ergibt sich 1,9493 (nach der Methode des reflektierten Lichts). EISENLOHR (*Pogg.* 119, (1863) 383). Brechungsexponent für gelbes Licht 2,06 (für ein Metall mit etwas Gehalt an Ir 2,15), für rotes Licht 2,16. P. DRUDE (*Wied. Ann.* 39, (1890) 537). [Vgl. oben MEIER.] Nach der Methode  $n = \text{wahre Dicke} / \text{scheinbare Dicke}$  erhält man einen recht hohen Wert, etwa 4. BARVIŘ (*a. a. O.*, 10). Für gelbes Licht ( $\lambda = 579 \mu\mu$ ) ist  $n = 2,03$ . H. VON WARTENBERG (*Ber. d. physik. Ges.* 8, I, (1910) 118). — Aus den Beobachtungen von QUINCKE (*Pogg. Jubelband* 1874, 336) folgt für  $n$  rot 2,05,  $n$  blau 1,55; aus denen von S. HAUGHTON (*Phil. Trans.* 153, (1863) 87)  $n = 1,3$ . W. VOIGT (*Wied. Ann.* 23, (1884) 143, 144, 142). Aus den Daten von GLADSTONE (*Phil. Mag.* [4] 39, (1870) 231) für die Lichtbrechung verschiedener Lsgg. ber. sich  $n$  (spez. Refraktionsenergie  $\times D + 1$ ) zu 3,84. BARVIŘ (*a. a. O.*, 6). Ber. auf Grund des Refraktionsäquivalents, ist der Brechungsexponent für die A-Linie des Sonnenspektrums 3,87. E. VAN AUBEL (*Z. physik. Chem.* 30, (1899) 566). Der Brechungsexponent  $n$  (aus Reflexionsvermögen und Extinktionskoeffizient ber.) wächst von  $\lambda$  0,45 bis  $\lambda$  0,7  $\mu$  von 2,1 stetig auf 3,1 und erreicht im Ultrarot bei 1,200  $\mu$  den Maximalwert 4,5. E. HAGEN u. H. RUBENS (*a. a. O.*, 454). — *Atomrefraktion*: in  $\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$  11,9 bis 16,7,  $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{Cl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$  16,1 bis 21,0,  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  24,7,  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6$  37,7, N. KURNAKOFF (*J. prakt. Chem.* [2] 52, (1895) 518); in  $\text{PtCl}_4$  26,01. J. H. GLADSTONE (*Phil. Trans.* 160, (1870) I, 15, 26); zitiert nach KURNAKOFF. S. a. GLADSTONE (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 20, (1885) 57), wo die Zahl 24,7 für Pt als Brechungsäquivalent (spez. Brechung  $\times$  At.-Gew.) angegeben ist. — Doppelbrechung an durch Kathodenzerstäubung dargestellten Spiegeln: A. KUNDT (*Wied. Ann.* 27, (1886) 62). Beim Dehnen von Platinspiegeln erhaltene Doppelbrechung: F. KÄEMPF (*Dissert., Leipzig* 1904; *Ber. sächs. Akad.*

29. Febr. 1904; *Ann. Phys.* [4] 16, (1905) 308). Diese Doppelbrechung kann nicht als Folge einer mechanischen Deformation aufgefaßt werden. Vielmehr erfahren die optischen Konstanten von elektrolytisch niedergeschlagenem Pt bei temporärer mechanischer Dehnung bis zur Festigkeitsgrenze keine mit Hilfe der Defraktionsmethode nachweisbare Aenderung. [Werte für Phasendifferenz und Amplitudenverhältnis des durchfallenden Lichts im Original.] H. REINFELT (*Ann. Phys.* [4] 28, (1909) 649).

g) *Polarisation*. — Das von glühendem Pt schief emittierte Licht ist teilweise senkrecht zu seiner Emissionsebene polarisiert. ARAGO (*Oeuvres complètes, deutsche Uebers.*, 1860, VII, 335). Messung des Prozentgehaltes des von glühendem Pt senkrecht zur Emissionsebene polarisierten Lichts bei DE LA PROVOSTAYE u. DESSAIS (*Ann. Chim. Phys.* [3] 32, (1851) 112). Von ihm selbst nicht für sehr genau gehaltene Messungen des Polarisationszustands des von glühendem Pt ausgesandten Lichtes stellte auch W. MÖLLER (*Wied. Ann.* 24, (1885) 266) an. Angabe eigener Daten [Kurven im Original] und Vergleich mit früheren bei W. v. ULJANIN (*Wied. Ann.* 62, (1897) 540). Polarisationswinkel für die vom Pt reflektierten Wärmestrahlen  $80.50^\circ$ ; für gelbe Strahlen (NaCl-Flamme)  $73.75^\circ$ . Daraus berechnete Brechungsverhältnisse  $n_w$  und  $n_o$ : 5.976 und 3.431. H. KNOBLAUCH (*Wied. Ann.* 24, (1885) 260). — Ueber die Polarisation des Lichts von einer glühenden Pt-Oberfläche in Beziehung zur optischen Temp.-Messung durch diese als schwarzen Körper vgl. C. W. WÄLDNER u. G. K. BURGESS (*Bull. Bur. Stand.* 1, (1904/05) 251). — Durch Best. der optischen Konstanten des glühenden Pt aus der Polarisation der seitlich emittierten Strahlung [Versuchsanordnung im Original] erhält man eine Kurve, die sich mit den von HAGEN u. RUBENS aus Reflexions- und Absorptionsbeobachtungen abgeleiteten Werten des Brechungsexponenten und Reflexionskoeffizienten gut darstellen läßt ( $n = 2.6$  bis  $3.1$ ; Reflexionskoeffizient etwa 67%). Zwischen  $800^\circ$  und  $1500^\circ$  ändern sich diese Konstanten nicht merklich. [Kritik älterer Verss. im Original.] M. LAUE u. F. F. MARTENS (*Physikal. Z.* 8, (1907) 853; *Ber. d. phys. Ges.* 5, 522; *C.-B.* 1908 I, 211). Prüfung und Berechnung der optischen Konstanten des Pt aus der Polarisation des Lichts [s. oben unter b)]; K. FÖRSTERLING (*Nachr. Götting.* 1911, 449; *C.-B.* 1912 I, 111). — Ueber die Polarisation des Pt s. ferner A. LALLEMAND (*Ann. Chim. Phys.* [5] 8, (1876) 93) und besonders R. A. MILLIKAN (*Phys. Rev.* 3, (1895) 81, 177).

h) *Dispersion*. — Pt besitzt wahrscheinlich im Gebiete  $2\mu$  eine sehr schwache Dispersion, W. v. ULJANIN (*Wied. Ann.* 62, (1897) 540); an durch kathodische Zerstäubung erhaltenen Spiegeln normale [Einzelheiten im Original], B. DESSAU (*Wied. Ann.* 29, (1886) 376); im Bereiche des sichtbaren Spektrums anormale (nach Messungen der Elemente des von einem Pt-Spiegel reflektierten elliptischen Lichtes). C. ZAKRZEWSKI (*Anz. Akad. Krakau* [A] 1910, 77; *C.-B.* 1910 I, 1958).

i) *Emissionsvermögen*. — [S. a. unter k).] — Emissionsvermögen 100—R (wo R = Reflexionsvermögen) für  $\lambda = 25.5\mu$  und  $170^\circ$  2.82 (ber. 2.96); für  $\lambda = 4\mu$  8.5,  $8\mu$  4.6  $12\mu$  3.5 (ber. 3.5). Ber. für verschiedene Temp.:

$t^\circ$	170	220	300	600	900	1200	1500
100—R	3.49	3.68	4.04	5.40	6.86	8.34	9.84

E. HAGEN u. H. RUBENS (*Ber. Berl. Akad.* 1903, 269, 410; *Verh. d. phys. Ges.* 5, (1903) 113, 145; *Ann. Phys.* [4] 11, (1903) 884, 892). Die Aenderung des Emissionsvermögens für Wellen von  $\lambda = 26\mu$  und  $8.85\mu$  mit der Temp. ist merklich größer, als man nach dem elektrischen Verhalten des Pt erwarten sollte. RUBENS u. HAGEN (*Ber. d. physik. Ges.* 6, (1907) 712). Das Verhältnis der ber. und gef. Emissionswerte von glühendem Pt bei verschiedenen Temp. zeigt für Wellen von  $\lambda = 26.0\mu$  und  $8.85\mu$  einen kleinen Temp.-Gang. Das aus dem Emissionsvermögen ber. und auf  $18^\circ$  extrapolierte Reflexionsvermögen für  $8.85\mu$  stimmt mit dem direkt gef. befriedigend überein. HAGEN u. RUBENS (*Ber. Berl. Akad.* 1909, 478; *C.-B.* 1909 I, 1458). Für  $\lambda = 2\mu$  ist die Form der Isochromate [zwischen  $40^\circ$  und  $1400^\circ$ ] mit der des schwarzen Körpers identisch, bei  $\lambda = 4\mu$  steigt erstere mit wachsender Temp. viel stärker an als letztere. Bei  $\lambda = 6\mu$  verläuft sie so, daß der Temp.-Koeffizient den von der elektromagnetischen Lichttheorie geforderten Wert hat. RUBENS u. HAGEN (*Physikal. Z.* 11, (1910) 140; *Verh. d. physik. Ges.* 12, (1910) 172; *81. Vers. d. Naturf. u. Aerzte, Salzburg* 1909). Isochromatische Strahlungskurven von Pt für Licht der Wellenlängen 1.002 bis  $3.578\mu$  [Figur im Original] bei W. W. COBLENTZ (*Bull. Bur. Stand.* 5, (1908) 182). Für Wellenlängen von 6 und  $4\mu$  stimmen die beob-

achteten und ber. Emissionsvermögen sehr gut überein (ebenso für eine Legierung von Pt und Rh). Für  $\lambda = 2\mu$  ist eine systematische Aenderung des Emissionsvermögens mit der Temp. nicht zu erkennen. Danach erfolgt der Uebergang des „optischen“ Temp.-Koeffizienten in den „elektrischen“ zwischen 2 und  $4\mu$ . HAGEN u. RUBENS (*Ber. Berl. Akad.* 1910, 467; *C.-B.* 1910 II, 4). — Emissionsvermögen (Ruß = 100) von gewalztem Pt 10.74, von geglättetem 9.09. DE LA PROVOSTAY u. DESAINS (*Compt. rend.* 22, (1846) 825). Das Emissionsvermögen ist für Winkel unter  $40^\circ$  (entsprechend dem Lambert'schen Gesetz) konstant, wächst aber beträchtlich für größere Winkel. [Zahlen im Original.] E. BAUER u. M. MOULIN (*Compt. rend.* 150, (1910) 168). Die von MÖLLER (*Wied. Ann.* 24, (1885) 266) beobachteten Werte der Strahlung des Pt ergeben eine bedeutend größere Annäherung an das Lambert'sche Gesetz, als es die Theorie [vgl. das Original] verlangt. VON ULJANIN (*a. a. O.*, 535). Mittelwert des Emissionsvermögens 0.350. F. ROSSETTI (*Atti dei Linc. Mem.* 2, (1878) 169; *N. Cimento* 3, (1878) 238; *Ann. Chim. Phys.* [5] 17, (1879) 177). — Das Verhältnis des Emissionsvermögens von möglichst reinem Pt- und Ag-Blech beträgt bei  $100^\circ$  1.032, H. F. WEBER (*Ber. Berl. Akad.* 1888, 933); 3.69 bzw. 3.81, DE LA PROVOSTAYE u. DESAINS, im Mittel 3.2. L. GRAETZ (*Wied. Ann.* 36, (1889) 862). — Ueber die Gültigkeit des Kirchhoff'schen Gesetzes für die Emission vgl. F. PASCHEN (*Wied. Ann.* 51, (1894) 40).

k) *Temperaturstrahlung.* — [S. a. unter i.)] — Temp. der Grauglut etwa  $390^\circ$ . WEBER (*Ber. Berl. Akad.* 1887, 491; *Wied. Ann.* 32, 256; *J. B.* 1887, 335). Dem unmittelbaren Anblick erscheint ein durch den Strom glühend gemachter Platinstreifen schon schwach rotglühend, während im Spektrum eines Steinheil'schen Apparats nur Graugrün zu sehen ist. F. STENGER (*Wied. Ann.* 32, (1887) 271). Die Erscheinung der „düsternebelgrauen“ Strahlung (beginnende Sichtbarkeit der Erhitzung) liegt für unreines Pt bei  $404^\circ$ , reines bei  $408^\circ$ . R. EMDEN (*Wied. Ann.* 36, 214; *J. B.* 1889, 310).

Pt erglüht leuchtend in der Lötrohrflamme des Wasserstoffs. GEISELER (*Arch. Pharm.* [2] 17, (1839) 144; *Pharm. C.-B.* 1839, 189). Glühendes Pt strahlt ebenso wie C und CaO, A. CROVA (*Compt. rend.* 87, (1878) 980); wie C, MgO und Porzellan. E. BECQUEREL (*La Lumière*, I, 78). Leuchten von erhitztem Platindraht im Vergleich mit den Kohlenstoffteilchen der Flamme: V. B. LEWES (*Roy. Soc. Chem. N.* 71, 181, 190, 203; *C.-B.* 1895 I, 997, 1050; *J. Chem. Soc.* 69, 226; *C.-B.* 1896 I, 945); A. SMITHELLS (*Chem. N.* 72, (1895) 265; *C.-B.* 1896 I, 146). Ein elektrisch erhitzter Platindraht glüht stärker in etwas brennbares Gas enthaltender als in reiner Luft. G. FLETCHER (*Engl. P.* 12264 (1893); *J. Soc. Chem. Ind.* 13, 663; *C.-B.* 1894 II, 500). Ein einmal in der Flamme des Bunsenbrenners ins Glühen gebrachtes Pt im Innern dieses Bunsenbrenners glühend zu erhalten, ist die Ggw. von Salzen notwendig, die diese Eigenschaft besitzen, und denen das Pt als Träger dient. J. MEUNIER (*Compt. rend.* 149, (1909) 924). Leuchtet beim Abkühlen lange intensiver als Porzellan. Das Licht verschwindet ebenso wie das der andern festen durchsichtigen Körper, wobei es durch ein schwaches Rot hindurchgeht. C. BRAUN (*Wied. Ann.* 33, (1888) 415). — Beim Überziehen eines Th-Glühstrumpfs mit Spuren von Pt-Metallen erhält man ähnliche Strahlungswerte wie bei Cerdioxyd. C. KILLING (*J. Gasbel.* 46, 445; *C.-B.* 1903 II, 167). Beim elektrischen Erhitzen von Pt in der Leere erhält man grünes Licht. T. A. EDISON (*Proc. Amer. Assoc.* 1879, 173; *Chem. N.* 40, 152; *J. B.* 1879, 1090).

Die mittlere Kurve der Strahlung S von Pt als Funktion der Temp. ( $t^\circ$ ) beträgt nach F. PASCHEN (*Wied. Ann.* 49, (1893) 64):

$t^\circ$	100	150	200	250	300	350	400	450	500	
S	0.508	1.106	2.234	3.954	6.696	11.07	17.52	26.45	38.95	
$t^\circ$	550	600	650	700	750	800	850	900	950	
S	56.62	80.25	110.7	150.8	201.1	265.0	340.8	431.3	538.0	
$t^\circ$	1000	1050	1100	1150	1200	1250	1300	1350	1400	1450
S	682.0	839.8	1031	1241	1485	1769	2108	2516	2968	3451

[Ueber die Verss. wiedergebende Formeln vgl. das Original.] Korrektur zu diesen Zahlen: PASCHEN (*Wied. Ann.* 60, (1897) 703). Die Strahlung des Pt in ihrer Abhängigkeit von der Temp. beträgt nach CH. FÉRY (*Ann. Chim. Phys.* [7] 27, (1902) 479, 511, 522) [ $S_t$  = totale Strahlung,  $S_e$  = leuchtende Strahlung, L = Ausbeute an Licht]:

$t^{\circ}$	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600
St	22	80	40	54	72	96	123	152
$S_0$	0	0.0018	0.0060	0.0225	0.072	0.185	0.405	0.740
L	0	0.00064	0.00161	0.00447	0.0107	0.0207	0.0352	0.0521

Strahlung von Pt bei verschiedenen Temp. nach L. HOLBORN u. F. KURLBAUM (*Ann. Phys.* [4] 10, (1903) 240):

$t^{\circ}$	681	792	817	815	818	979	979	972	988	1149	1150
S	641	742	760	767	771	902	905	907	919	1054	1056
$t^{\circ}$	1153	1158	1361	1363	1369	1370	1571	1574	1575	1573	1573
S	1058	1061	1230	1230	1232	1240	1413	1418	1418	1418	1418

— Strahlungsintensität bei  $100^{\circ}$ : 4.65. E. HAGEN u. H. RUBENS (*Ann. Phys.* [4] 11, (1903) 888). Relatives Strahlungsvermögen (das des Ag zu 1.006, Au 1.060, Sb 2.308 bestimmt) 1.239 (Mittel aus 5 Best.). [Gesetzmäßigkeiten im Vergleich mit andern Metallen im Original.] O. WIEDEBURG (*Wied. Ann.* 66, (1898) 105). Nimmt man als Einheit die Intensität des bei  $954^{\circ}$  (dem Schmp. des Ag) von Pt ausgesandten Lichts, so ergibt sich die Intensität dieses Lichts bei der Temp.  $t^{\circ}$  zu  $\log J = -8.244929 + 0.011475 t - 0.000002969 t^2$ , woraus sich ber.:

$t^{\circ}$	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600	1700	1775
J	0.108	0.475	1.82	6.10	17.8	45.2	100	194	327	481	587

Umgekehrt lassen sich aus diesen Zahlen die Temp. bestimmen. J. VIOLLE (*Compt. rend.* 88, 171; *J. B.* 1879, 158). Die Unters. des Charakters und der Intensität der von glühendem Pt ausgehenden Strahlung ergab folgende Werte bei den Temp.  $t^{\circ}$  (willkürliches Temp.-Maß, nach der Ausdehnung bestimmt, in ( ) ungefähre Temp. in  $^{\circ}$  Celsius) für die Intensitäten  $i$  (die für das Gelb des am stärksten erwärmten Drahtes = 1 gesetzt) des Lichts der Farben F (die Zahl gibt die Spektralstelle auf der Kirchhoffschen Skala an) nach E. L. NICHOLS (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 18, 446; *J. B.* 1879, 157):

F	$t^{\circ}$ { 1960 (1294)	$t^{\circ}$ { 1800 (1238)	$t^{\circ}$ { 1700 (1188)	$t^{\circ}$ { 1500 (1081)	$t^{\circ}$ { 1200 (910)
609	1.7071	0.9470	0.5512	0.0922	0.0097
813	1.2102	0.6322	0.3667	0.0576	0.0043
1017	1.0000	0.5147	0.2774	0.0382	0.0013
1221	0.3665	0.1844	0.0668	0.0120	0.0004
1422	0.1975	0.0946	0.0447	0.0046	
1629	0.1086	0.0512	0.0238	0.0019	
1833	0.0758	0.0351	0.0131	0.0009	
2037	0.0445	0.0216	0.0075	0.0005	
2241	0.0391	0.0176	0.0061	0.0002	
2445	0.0282	0.0123	0.0037	0.0006	
2648	0.0256	0.0108	0.0029	0.0003	
2853	0.0160	0.0071	0.0017		

Die Intensität der Strahlung von Pt beträgt bei den Temp.  $t^{\circ}$  für Licht der Wellenlängen  $\lambda$  nach VIOLLE (*Compt. rend.* 92, (1881) 867):

$t^{\circ}$	$\lambda =$	656	589.2	535	482
775		0.00300	0.00060	0.00030	
954		0.01544	0.01105	0.00715	
1045		0.0505	0.0402	0.0265	0.0162
1500		2.371	2.417	2.198	1.894
1775		7.829	8.932	9.759	12.16

Die Formel  $J = mT^3 (1 + \epsilon \alpha^{-T})^T$  gibt die Ergebnisse gut wieder. [Zahlen im Original.] VIOLLE (*a. a. O.*, 1204). — Die Intensitätswerte (J) des von glühendem Pt unter verschiedenen Azimuten ausgestrahlten Lichts be-

tragen bei den Emanationswinkeln  $\alpha$  nach W. MÖLLER (*Dissert., Straßburg* 1884; *Elektrot. Z.* 5, (1884) 370, 405; *Wied. Ann.* 24, (1885) 280):

$\alpha^\circ$	0	10	20	30	40	50	60	70	80
J	1000	983	938	865	769	648	504	347	179

— Die Strahlungskonstante für Pt ( $\Sigma = J^2 w/s[T^4 - T_1^4]$ ) [Näheres im Original] beträgt bei  $1085^\circ$   $0.185 \times 10^{-12}$ , bei  $1150^\circ$   $0.177 \times 10^{-12}$  g-cal/qcm/sec. A. SCHLEIERMACHER (*Wied. Ann.* 26, (1885) 305). Die Strahlungskonstante  $\alpha$  nimmt von 8.5 bei  $900^\circ$  auf 6.3 bei  $1100^\circ$  ab. W. W. COBLENTZ (*Bull. Bur. Stand.* 5, (1909) 369). — Auch für blankes Pt gelten die [vgl. das Original] gef. Strahlungsgesetze mit einiger Annäherung, obwohl es dem absolut schwarzen Körper ferne steht. Es strahlt bei weitem weniger als  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$  und  $\text{Ru}$  und unterscheidet sich von ihnen bei niedrigen Temp. mehr als bei höheren. [Ausführliche Zahlenangaben und theoretische Beziehungen im Original.] F. PASCHEN (*Wied. Ann.* 60, (1897) 695). Die Wärmestrahlung des Pt wächst in stärkerem Maße mit der Temp., als es das Stefan'sche Gesetz verlangt. SCHLEIERMACHER (*a. a. O.*, 304). Pt strahlt selektiver als Kohle, aber weniger selektiv als Ta, W und Os. Der Exponent  $\alpha$  der allgemeinen Wien'schen Gleichung scheint sich nicht mit der Temp., wohl aber mit der Wellenlänge zu ändern. E. P. HYDE (*Proc. Am. Phys. Soc.; Phys. Rev.* 31, (1910) 315; *Ann. Phys. Beibl.* 35, (1911) 1203). — Analyse der von einem Streifen chemisch reinen Platins beim Glühen emittierten Strahlung: W. A. HARWOOD u. J. E. PETAVEL (*Proc. Roy. Soc. [A]* 86, 409; *C.-B.* 1912 II, 85).

Das Verhältnis der Gesamtstrahlung des schm. Pt zu der des schm. Ag beträgt 54, VIOLLE (*Compt. rend.* 105, (1887) 164); 56.7. VIOLLE bei H. F. WEBER (*Ber. Berl. Akad.* 1888, 565). Vgl. hierzu L. GRARTZ (*Wied. Ann.* 36, (1889) 862). — Die Strahlung des Pt beträgt (gemessen bei Temp. von  $372.8^\circ$  bis  $1761^\circ$ )  $\frac{1}{25}$  bis (bei den höheren Temp.)  $\frac{1}{8}$  von der Strahlung des schwarzen Körpers. Zwischen  $700^\circ$  und  $1700^\circ$  schreitet sie annähernd proportional der fünften Potenz der Temp. fort. [Zahlen im Original.] LUMMER u. KURLBAUM (*Verh. d. physik. Ges.* 17, (1898) 111). Nach Verss. von PASCHEN (*Wied. Ann.* 58, (1896) 455; 60, (1897) 662) proportional der  $5.425^{\text{ten}}$  Potenz. Die Maxima der Strahlungskurven von Pt schreiten wahrscheinlich etwa nach der  $5.85^{\text{ten}}$  Potenz der Temp. fort. [Ausführliche Angaben und Zahlen im Original.] Das Strahlungsvermögen des Pt ändert sich beim Glühen. Man erhält bei Wiederholung der Verss. für eine und dieselbe Temp. erst dann konstante Werte, wenn man das Pt vor dem Beginne einer Vers.-Reihe auf die höchstmögliche Temp. erhitzt. Das Ausglühen bewirkt nämlich eine ziemlich bedeutende Verminderung des Strahlungsvermögens, übereinstimmend mit der Beobachtung (von LUMMER u. KURLBAUM (*Ber. Berl. Akad.* 1894, 229)), daß die Platinoberfläche durch Glühen blanker und spiegelnder wird. LUMMER u. E. PRINGSHEIM (*Verh. d. physik. Ges.* 1, (1899) 226, 227, 230). Der Unterschied zwischen der Strahlung des Pt und eines absolut schwarzen Körpers ist innerhalb der Vers.-Fehler (etwa  $10^\circ$ ) von  $681^\circ$  bis  $1573^\circ$  eine lineare Funktion von  $t$ . [Zahlen im Original.] HOLBORN u. KURLBAUM (*a. a. O.*, 241). Die Strahlung des Pt und die des schwarzen Körpers sind zwar dem abs. Betrage nach verschieden, hängen aber beide in gleicher Weise von der Temp. ab, welches Ergebnis bereits von H. EISLER (*Elektrot. Z.* 25, (1904) 188) wahrscheinlich gemacht wurde. [Zahlen nach Verss. von HOLBORN u. KURLBAUM im Original.] R. LUCAS (*Physikal. Z.* 6, (1905) 418). — Die Strahlung des Pt für grünes und blaues Licht schließt sich mehr als die für rotes Licht an die des schwarzen Körpers an: Der Schmp. des Pt liegt, gemessen mit poliertem Pt als abs. schwarzem Körper, für rotes Licht bei  $1541^\circ$ , grünes bei  $1577^\circ$ , blaues bei  $1612^\circ$  [ausführliche Zahlenangaben im Original], statt bei  $1780^\circ$ . Für niedrigere Temp. sind die Differenzen zwischen der wirklichen Temp. und der durch Pt als schwarzen Körper angezeigten für rotes bzw. grünes bzw. blaues Licht bei  $1500^\circ$ :  $126^\circ$  bzw.  $97^\circ$  bzw.  $74^\circ$ ,  $1315^\circ$ :  $106^\circ$  bzw.  $82^\circ$  bzw.  $59^\circ$ , für rotes bzw. grünes Licht bei  $1215^\circ$ :  $96^\circ$  bzw.  $79^\circ$ , bei  $1064^\circ$ :  $91^\circ$

bzw.  $79^\circ$ , für rotes Licht bei  $782^\circ 65'$ , bei  $723^\circ 57'$ . [Alles Mittelwerte aus mehreren Best.] [Kurven im Original.] C. W. WAIDNER u. G. K. BURGESS (*Bull. Bur. Stand.* 1, (1904 05) 243). Interpretierung dieser Ergebnisse in bezug auf die optische Temp.-Messung [Zahlen für rotes, grünes und blaues Licht im Original]: BURGESS (*Bull. Bur. Stand.* 1, (1904 05) 443). Die Beziehung der Strahlung (für rotes und grünes Licht) von Pt zu der des schwarzen Körpers bestimmten bei Temp. von  $700^\circ$  bis  $1300^\circ$  [Zahlen und Kurve (wahre Temp. minus Temp. des schwarzen Körpers  $\times$  Temp. des schwarzen Körpers) im Original] WAIDNER u. BURGESS (*Bull. Bur. Stand.* 3, (1907) 176). Unterschiede zwischen der schwarzen Temp. im Rot und der wahren Temp. des Pt [ausführliche Angaben im Original]: M. v. PIRANI (*Ber. d. phys. Ges.* 8, (1910) I, 326). Ein elektrisch geglühtes Platinblech, dessen rote Strahlung dieselbe ist wie die vom schwarzen Körper bei  $1500^\circ$  ausgesendete, liefert mit einem grünen Glas (vor dem Okular des optischen Pyrometers) eine um  $40^\circ$ , mit dem blauen eine um  $75^\circ$  höhere Einstellung. HOLBORN u. KURLBAUM (*a. a. O.*, 236). — Unterss. zur Best. der Wellenlänge der kalorischen Strahlen von glühendem Pt bei niedrigeren Temperaturen: P. DESAINS u. P. CURIE (*Compt. rend.* 90, (1880) 1506; *J. B.* 1880, 196). Strahlung einer h. sehr dünnen Platinschicht: J. PATTERSON (*Phil. Mag.* [6] 4, (1902) 672).

D. Besondere Strahlen. a) Wirkung der Strahlen auf Platin.

a) Röntgenstrahlen. — Pt sendet bei Benutzung als Antikathode bei der Erzeugung von Röntgenstrahlen Sekundärstrahlungen aus, R. WIDDINGTON (*Electr.*, 10. März 1911; *El. World* 57, (1911) 867); emittiert bei geeigneter Erregung homogene X-Strahlen. J. CROSBY CHAPMAN (*Proc. Roy. Soc.* [A] 86, 439; *C.-B.* 1912 II, 176). — Die Geschwindigkeit der durch Röntgenstrahlen an Pt erzeugten sekundären Kathodenstrahlen beträgt  $5.9 \times 10^9$  bis  $9.6 \times 10^9$  cm/sec (unter der Annahme, daß  $e/m = 1.7 \times 10^7$ ), A. BESTELMEYER (*Ann. Phys.* [4] 22, (1907) 429); für weiche Strahlen  $6.1$  bis  $7.5 \times 10^9$ , für harte Strahlen  $6.4$  bis  $8.1 \times 10^9$  cm/sec. P. D. INNES (*Proc. Roy. Soc.* [A] 79, (1907) 461). Sie beträgt für eine Röntgenröhre von 35 000 Volt größtenteils 10 000 bis 20 000 Volt, während die Maximalgeschwindigkeit bei 24 000 Volt liegt. Bei Erhöhung der positiven Spannung über 24 000 Volt bleibt das Elektrometer stromlos. Bei einer härteren Röntgenröhre von 65 000 Volt Spannungsdifferenz ist die höchste Geschwindigkeit 27 000 Volt, bei einer Röhre von etwa 100 000 Volt: 29 500 Volt. [Kurve im Original.] Die Menge der nach dem Auffänger gelangenden Sekundärstrahlen verkleinert sich erst dann um 18%, wenn die angelegte positive Spannung 1500 Volt beträgt. Es werden also sicher nur verschwindend wenig Strahlen von geringerer Geschwindigkeit als 1500 Volt erzeugt. [Einzelheiten im Original.] J. LAUB (*Ann. Phys.* [4] 26, (1908) 718). — Wahre Absorptionskoeffizienten für sekundäre X-Strahlen in Pt bei den verschiedenen Strahlern [Kurven im Original]: Zn 3550 bzw. 3422 [im Original steht, wohl infolge eines Druckfehlers, 2422], Cu 4270 bzw. 4170, Ni 5210 bzw. 5140, Co 5970 bzw. 6080, Fe 6520 bzw. 6820. CH. G. BARKLA u. C. A. SADLER (*Phil. Mag.* [6] 14, (1907) 413). Selektive Absorption von Röntgenstrahlen durch Pt: G. W. C. KAYE (*Proc. Cambridge Phil. Soc.* 14, 236; *C.-B.* 1907 II, 1887). Ueber die Absorption von sekundären von Pt ausgestrahlten Röntgenstrahlen durch Al (= 50 durch 0.01 cm Al) vgl. BARKLA (*Phil. Mag.* [6] 11, (1906) 820). — Das Durchdringungsvermögen von Röntgenstrahlen durch 0.0014 cm dickes Platinblech ist im Mittel = 0.39, unabhängig von der Intensität der Strahlung. J. M. ADAMS (*Proc. Am. Acad.* 42, (1907) 683; auch *Am. J. sci. (Sill.)* [4] 23, (1907) 375; *Contribut. Jeffers. Phys. Lab.* 4, (1906)). Durchgang von Röntgenstrahlen durch eine Platinplatte, untersucht an dem auf einer photographischen Platte hervorgerufenen Bild: E. HURKA (*Physikal. Z.* 14, (1913) 623); H. B. KEENE (*Physikal. Z.* 14, (1913) 903; *Phil. Mag.* [6] 26, (1913) 712). [Abbildungen in den Originalen.] Ueber die Wrkg. von X-Strahlen durch Platinplatten hindurch s. S. EGBERT (*Nat.* 53, (1896) 502). — Die Intensität der von einer Platinantikathode ausgehenden und durch eine überall genau gleich 2 mm dicke Röhrenglaswand hindurchgegangenen X-Strahlen ist abhängig vom Azimut (dem Winkel, den die Achse des die X-Strahlen erzeugenden Kathodenstrahlbündels mit der Achse eines X-Strahlbündels bildet). Das Maximum der Intensität ist nach der Seite der Azimute um weniger als  $90^\circ$  verschoben. Intensitätsunterschied zwischen den Strahlungen der Azimute  $150^\circ$  und

80° im Mittel 20%. Die Härte der X-Strahlen nimmt mit abnehmendem Azimut zu. Bei Azimut 0° liegt ein Minimum der Intensität der X-Strahlen einer Platinantikathode, die durch 0.01 mm Al gegangen sind. [Einzelheiten im Original.] W. FRIEDRICH (*Ann. Phys.* [4] **39**, (1912) 428). Intensität des Emissionsvermögens von Pt für Röntgenstrahlen: A. ROITI (*Atti dei Linc. Rend.* [5] **5**, (1896) 243). — Magnetisches Spektrum der durch Röntgenstrahlen an Pt erzeugten sekundären Kathodenstrahlen: BESTELMEYER. — Einw. von Röntgenstrahlen auf Pt: G. W. C. KAYE (*Proc. Roy. Soc. [A]* **81**, (1908) 338; *C.-B.* 1909 I, 250). Emission durch dünnes Platinblech: KAYE (*Proc. Cambridge Phil. Soc.* **15**, (1909) 269; *C.-B.* 1910 I, 794). — Pt zeigt bei besonderer Versuchsanordnung [Näheres im Original] zwischen 5 und 6 mm Funkenstrecke eine ziemlich kräftige fluoreszierende Röntgenstrahlung, deren Eigenschaften zwischen denen der Ag- und der Zn-Strahlung liegen. Es handelt sich hierbei um die zweite oder L-Strahlung des Pt, dessen härtere oder K-Strahlung wegen zu großer Erreghärte noch nicht nachgewiesen ist. W. KAUFMANN (*Physikal. Z.* **14**, 387; *C.-B.* 1913 II, 214). — Die Glimmentladung an einer Platinelektrode in negativem Zustand wird, wenn die Elektrode durch ein geerdetes Al-Fenster von Röntgenstrahlen getroffen wird, um etwa 40% erleichtert. Ist die Elektrode dagegen positiv, so wird die Entladung erschwert. [Einzelheiten und Diskussion über diese Ergebnisse im Original.] E. MARX (*Ber. d. physik. Ges.* **6**, (1908) 627; *Physikal. Z.* **9**, (1908) 731; *Ann. Phys.* [4] **28**, (1908) 153; *C.-B.* 1909 I, 250).

β) *Kathodenstrahlen.* — Platinmohr zeigt Reflexion und Sekundärstrahlung für Kathodenstrahlen nur in sehr geringem Maße. O. VON BAEYER (*Ber. d. physik. Ges.* **6**, (1908) 953; *C.-B.* 1909 I, 493). Das Reflexionsvermögen des Pt für Kathodenstrahlen beträgt 72%. H. STARKE bei WINKELMANN (*Handb. Physik*, 2. Aufl., Leipzig 1905, IV<sup>a</sup>, 598). — Durchgang von Kathodenstrahlen durch dünne Platinschichten: H. HERTZ (*Wied. Ann.* **45**, (1892) 28). — Kathodenstrahlen von der Primärgeschwindigkeit 1000 Volt lösen in einer Platinplatte sekundäre Strahlung von der Geschwindigkeit 10.8 Volt, oder einer nicht merklich höheren, aus. Ein deutlicher Einfluß des Einfallswinkels der Primärstrahlung ist nicht zu bemerken. Elektrolytisch tief schwarz auf Pt abgeschiedener Mohr ist deutlich weniger wirksam als blankes Blech. P. LENARD (*Ann. Phys.* [4] **15**, (1904) 502). Bei Bestrahlung von Pt mit Kathodenstrahlen ergibt sich die Anwesenheit eines Gases mit dem At.-Gew. 3 in dem von dem bestrahlten Metall abgegebenen Gase. J. J. THOMSON (*Proc. Cambridge Phil. Soc.* **17**, 201; *C.-B.* 1913 II, 215). Dabei können sich Oberflächenladungen von mehreren Volt ausbilden, die allmählich geringer werden, jedoch tagelang haltbar sind. Die Ladungen sind bei kurzer Bestrahlung oft positiv, bei längerer stets negativ. Vorangegangene Kathodenzerstäubung macht Platinoberflächen für elektrische Messungen in der Leere brauchbar. Durch Behandlung mit h. konz. HNO<sub>3</sub> gelingt es nicht, das Auftreten der Doppelschichten auf Pt zu verhindern, auch wenn Fett- und Hg-Dämpfe nach Möglichkeit vermieden worden sind. Die Doppelschicht auf einem Platinblech wird durch Glühen des Bleches auf Rotglut oder Gelbglut nicht zerstört, wenn sie positiv ist. Die negativen Doppelschichten aber können durch schwaches Glühen zerstört werden. Eine Immunität gegen neue Bestrahlung mit Kathodenstrahlen wird durch Glühen nicht hervorgerufen. [Ausführliche Angaben im Original.] E. GEHRCKE u. R. SEELIGER (*Ber. d. physik. Ges.* 1913, 449).

γ) *n-Strahlen.* — Mit Pt-Blech wurde (im Gegensatz zu Cu, Zn, Glas) durch Bestrahlung mit n-Strahlen und folgende Erwärmung eine Sekundärstrahlung nicht erhalten. E. BICHAT (*Compt. rend.* **138**, 1316; *C.-B.* 1904 II, 78). Ist undurchdringlich für n<sub>1</sub>-Strahlen. J. MEYER (*Compt. rend.* **138**, 896; *C.-B.* 1904 I, 1317). Aufsaugung von n-Strahlen durch Pt: R. BLONDLOT (*Compt. rend.* **137**, 729; *C.-B.* 1903 II, 1409).

δ) *Kanalstrahlen.* — Pt gibt unter der Einw. von Kanalstrahlen eine ähnliche Zerstäubung wie als Kathode im Glimmstrom. Der Beschlag ist in Luft viel intensiver als in H. [Nähere Angaben im Original.] V. KOHL-SCHÜTTER (*Z. Elektrochem.* **12**, (1906) 871).

ε) *Radiumstrahlen*. — Kathodenstrahlen des Ra erzeugen in Pt eine Sekundärstrahlung. [Einzelheiten im Original.] E. PASCHEN (*Physikal. Z.* 5, 502; *C.-B.* 1904 II, 879). Ueber Mitteilung von Radioaktivität an Pt s. a. P. CURIE u. A. DEBIERNE (*Compt. rend.* 133, (1901) 931). Pt und Pd, als Sulfide gefällt, sind auch nach zweimonatigem Verweilen in einer Lsg. mit der 200-fachen Menge Uransalz nur sehr schwach aktiviert, höchstens  $\frac{1}{3}$  von der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Wrkg. des U. Der Tatsache, daß die Platinmetalle in gelöstem Zustande nur sehr wenig aktivierbar sind, entspricht auch das Ergebnis, daß blanke Streifen von Pt und Pd nach monatelangem Eintauchen in konz.  $\text{UCl}_2$ -Lsg. kaum nachweisbare  $\alpha$ - und  $\beta$ -Aktivität zeigen. Mit radiumhaltigem  $\text{BaCl}_2$  wurden Pd und Ir viel weniger induziert als Pb. Durch Radiobleisalz, das nicht konz. aktiv, sondern nur von heterogenen Stoffen befreit ist, werden Ir, Pd, Rh und Pt ganz außerordentlich kräftig induziert, wenn sie mit ihm als Chlorid-Lsg. 3 Wochen in Berührung bleiben und dann durch Formalin oder Hydroxylamin abgeschieden werden. Die  $\alpha$ -Aktivität des Ir übertrifft die des Ausgangsmaterials um das Hundertfache und kann noch viel höher gesteigert werden durch Verwendung von sehr viel Pb neben sehr wenig Ir. Die Entladungszeiten der unter völlig gleichen Bedingungen mit nur wenig Radiobleisalz aktivierten Metalle Ir, Rh, Pd, Pt stehen bei 100 Volt Spannungsverlust im Verhältnis von 5:15:18:20 Sekunden. Mit der Absorptionsfähigkeit der Platinmetalle für Gase hängt diese auffallend große Aktivierbarkeit durch Radiobleisalz nicht zusammen, da beim Überführen des als aktiviertes Metall gefällten Pt in  $\text{PtCl}_2$  die Entladungszeiten für 100 Volt Spannungsabfall sich nur im Verhältnis von 3:8 Sekunden ändern. Auch zeigt das als Metall gefällte Pt keine stärkere  $\alpha$ -Wrkg. als das aus einem anderen Teil derselben Lsg. nach der mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erfolgten Fällung des Pb durch  $\text{H}_2\text{S}$  niedergeschlagene Sulfid. Im Verhältnis zu andern Elementen ist die Aktivierbarkeit der Platinmetalle durch radioaktives Pb größer, durch U kleiner als die der Erdalkalimetalle. Die Platinmetalle, in der Reihenfolge Ir, Pd und Pt, werden als Chloride auch in salzsaurer Lsg. durch den 50-fachen Uberschuß an Bi-Polonium-Salz ebenfalls sehr stark aktiviert. Auch als feste Metallstücke (und nicht als Ionen) nehmen sie aus den Lsgg. Aktivität auf: Pd und Ir, in schwächerem Grade auch Pt, aus Lsgg. von sorgfältig gereinigtem  $\text{PbCl}_2$  (Aktivität etwa eine Uraneeinheit) der Pechblende so viel, daß bei großem Uberschuß des aktivierenden Salzes und mehrtägigem Verweilen in der auf etwa  $60^\circ$  erwärmten Fl. die Intensität der  $\alpha$ -Strahlung eines solchen Blechstreifens bis zu 3000 Uraneeinheiten steigen kann. Diese Aktivität ist sehr nachhaltig. Beim Erhitzen aber entweicht die  $\alpha$ -Aktivität in wenigen Sekunden, während die  $\beta$ -Aktivität bestehen bleibt. K. A. HOFMANN, L. GONDER u. V. WÜLFEL (*Ann. Phys.* [4] 15, (1904) 619). — Die  $\alpha$ -Teilchen des Ra werden durch Pt verlangsamt. E. MARSDEN u. H. RICHARDSON (*Phil. Mag.* [6] 25, 184; *C.-B.* 1913 I, 879). — Emission von  $\delta$ -Elektronen durch Pt unter dem Einfluß von  $\alpha$ -Strahlen [Kurve und Näheres im Original]: H. A. BUMSTEAD u. A. G. MCGOUGAN (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] 34, 309; *Phil. Mag.* [6] 24, 462; *C.-B.* 1912 II, 1803). Vgl. a. N. CAMPBELL (*Phil. Mag.* [6] 24, 527; *C.-B.* 1912 II, 1804). — Ein Bündel von ursprünglich homogenen  $\beta$ -Strahlen wird durch Passieren einer dünnen Platinschicht heterogen, W. WILSON (*Proc. Roy. Soc. [A]* 87, 310; *C.-B.* 1912 II, 1765); erlangt verschiedene Geschwindigkeiten. Die Absorptionskurve des Strahlenbündels ist (nach einem etwas steileren Anfang) exponential, was wohl durch die im Pt durch die einfallenden Strahlen erzeugte Sekundärstrahlung bewirkt wird. J. A. CROWTHER (*Proc. Cambridge Phil. Soc.* 15, 442; *C.-B.* 1910 II, 780; s. a. *Proc. Roy. Soc. [A]* 84, (1910) 241). Das Atomabsorptionsvermögen von Pt für  $\alpha$ -Strahlen wird um etwa 12,5% vermindert, wenn die Strahlen vor dem Eindringen in das Metall eine Strecke von 1,9 cm in der Luft zu durchlaufen haben. Es beträgt 4,49, B. KUČERA u. B. MAŠEK (*Physikal. Z.* 7, (1906) 632); 4,12, W. H. BRAGG u. R. KLEEMAN (*Phil. Mag.* [6] 10, (1905) 318); 4,16, BRAGG (*Phil. Mag.* [6] 11, (1906) 617). Absorptionskoeffizient von  $\beta$ -Strahlen des Ra durch Pt: 193, V. J. LAINE (*Physikal. Z.* 7, (1906) 421); von  $\gamma$ -Strahlen: 1.167. [Kurve im Original.] J. A. McCLELLAND (*Phil. Mag.* [6] 8, 67; *C.-B.* 1904 II, 389). Der Wert  $\lambda/\rho$  (Absorptionskoeffizient für Ra-Strahlen/Dichte) für Pt beträgt 9,4, CROWTHER (*Phil. Mag.* [6] 12, (1906) 385);  $\lambda$  für  $\gamma$ -Strahlen von mit 7 mm dickem Pb bedecktem Ra: 1.043;  $\lambda \times 100/\rho$ : 4.85. S. J. ALLEN (*Phys. Rev.* 32, (1911) 224). Die durch Ra-Strahlen in Pt erregte sekundäre Strahlung beträgt  $[R/J_0 \times 100]$ , vgl. das Original] 47, die durch  $\gamma$ - und  $\beta$ -Strahlen des Ra erregte (die des Pb = 100) 92,



J. A. MC CLELLAND bei CROWTHER (*a. a. O.*, 391; *Phil. Mag.* [6] 9, (1905) 236); die durch  $\beta$ -Strahlen des U erregte 14.5. CROWTHER. — Der elektrische Widerstand des Pt steigt bei Einw. von  $\text{RaBr}_2$  (das in einer Röhre befindlich ist, um die das Metall als Draht gewickelt ist) und sinkt nach Entfernung des  $\text{RaBr}_2$  auf den alten Wert. B. SABAT (*Compt. rend.* 140, 644; *C.-B.* 1905 I, 1078). —  $\alpha$ -Strahlen werden beim Durchgang durch Pt zerstreut. L. MEITNER (*Physikal. Z.* 8, 489; *C.-B.* 1907 II, 1379). — Die lichtelektrische Empfindlichkeit von Pt wird durch  $\alpha$ -Strahlen verstärkt. Die Erscheinung beruht auf einem sekundären Prozeß, indem die Oberfläche des Pt durch das Auftreffen der  $\alpha$ -Strahlen von den absorbierten Gasen befreit wird. H. DEMBER (*Verh. d. physik. Ges.* 13, 313; *C.-B.* 1911 I, 1783). Vgl. hierzu auch CROWTHER (*Proc. Cambridge Phil. Soc.* 14, 340; *C.-B.* 1908 I, 1445). — Demonstrationsversuch der durch Ra-Strahlen in Pt erregten Sekundärstrahlung: K. SIEGL (*Physikal. Z.* 7, 106; *C.-B.* 1906 I, 902).

§) *Sonstige radioaktive Strahlen.* — Aktivierung von Platinfolie mit Aktinium: O. HAHN (*Physikal. Z.* 10, 81; *C.-B.* 1909 I, 730). — Die Thoriumemanation wird bei Weißglut weder von kompaktem Pt noch von Platinschwarz absorbiert. E. RUTHERFORD u. F. SODDY (*Proc. Chem. Soc.* 18, 2; *C.-B.* 1902 I, 512). Der Abfall der durch Th induzierten Aktivität [Zahlen für Pt im Original] wird durch das Material des Metalls, das induziert wird, nicht beeinflußt, dagegen wohl die Schnelligkeit, mit der sich die verschiedenen Metalle aufladen, sodaß Pt nach 17 Stunden nur die Hälfte der induzierten Th-Aktivität zeigt wie Pd [s. bei diesem]. Die induzierte Aktivität verhält sich wie ein Nd. auf dem Metall. So nimmt sie bei Behandlung mit W., Säuren,  $\text{NH}_3$ , Salz-Lsgg., Ae., A. usw. mehr oder weniger ab. Bei wenige Sekunden langem Glühen verliert ein Platindraht von 0.08 mm Durchmesser in der Bunsenflamme seine Aktivität bis auf 0.5%. [Ueber das Verhalten der Bleche und der mit ihnen behandelten Lsgg. bei Elektrolyse s. das Original.] F. VON LERCH (*Ann. Phys.* [4] 2, (1903) 750). Geschwindigkeitsänderung der  $\beta$ -Strahlen des ThA in Pt: O. v. BAEBER (*Physikal. Z.* 13, 485; *C.-B.* 1912 II, 675).

b) *Eigenstrahlung.* — [S. hierzu auch Abschnitt F, c,  $\alpha$ .] — Pt sendet Strahlen aus. [Versuchsanordnung im Original.] Davon erzeugen die  $\alpha$ -Strahlen auf 1 qcm in der Sekunde bei vollständiger Absorption in Luft 74 Ionen (für Sekundärstrahlen 411), die  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlen in jedem ccm Luft in der Sekunde 17.3 (für Sekundärstrahlen 15.1), während die Dicke der Luftschicht, durch die vollständige Absorption der  $\alpha$ -Strahlen erzeugt wird, 12.0 beträgt. N. R. CAMPBELL (*Phil. Mag.* [6] 11, 206; *Jahrb. Radioakt. Elektron.* 2, 434; *C.-B.* 1906 I, 809). Ein Teil der von Pt ausgehenden Strahlung (bei der Ionisation von durch Platinwände eingeschlossener Luft) ist analog der sekundären durch Röntgen- oder andere Strahlen hervorgerufenen. Der Absorptionskoeffizient der Luft für diese Strahlung ist 0.56. CAMPBELL (*Phil. Mag.* [6] 9, (1905) 543). — Gestreckter Platindraht scheint ausschließlich oder stark vorwiegend eine Art n-Strahlen ( $n_1$ -Strahlen) auszusenden, die im Gegensatz zu gewöhnlichen n-Strahlen eine Abschwächung eines schwach leuchtenden Punktes bewirken. R. BLONDLOT (*Compt. rend.* 138, 545; *C.-B.* 1904 I, 979). — Sendet in voller Glühhitze Strahlen aus, die durch Papier hindurch auf die photographische Platte wirken. A. REMELÉ (*Ber. d. physik. Ges.* 6, (1908) 804; *C.-B.* 1909 I, 123). — Sendet Moserstrahlen aus, die eine Silberplatte durchdringen, ohne eine Legierung zu bilden. N. PILTSCHIKOFF (*Physikal. Z.* 7, (1906) 69). — Ueber eine von glühendem Pt ausgehende (vom Temp.-Abfall abhängige) Strahlung s. J. A. LE BEL (*Compt. rend.* 152, (1911) 129; *Ann. Phys. Beibl.* [4] 35, (1911) 1262). — Durch glühenden Platindraht verursachte Radioaktivität: TH. TOMMASINA (*Compt. rend.* 138, (1904) 1157). — Auf die sogenannte freiwillige Ionisation von Luft durch die Entladung eines im Innern eines Gefäßes befindlichen Drahtes zeigen verschiedene Platinsorten als Gefäßwand verschiedene Einww. Durch Glühen wird die Aktivität des Pt nicht geändert.

Diese Aktivität beträgt nur etwa  $\frac{1}{10000}$  von der des Uran. R. J. STRUTT (*Phil. Mag.* [6] 5, 680; C.-B. 1903 II, 4).

**E. Magnetische Eigenschaften.** — [Magnetische Eigenschaften des Erzes s. S. 16.] — Völlig eisenfreies Pt ist, wenn auch nur sehr schwach, magnetisch. MOUTON bei BROCH, SAINTE-CLAIRE DEVILLE u. STAS (*Procès verbaux des séances de 1878 du comité intern. des poids et mesures, Paris 1879*, 138). Ein bearbeitbares Stück Pt wurde niemals frei von Magnetismus gef. Pt ist wahrscheinlich sehr schwach magnetisch. [Einzelheiten im Original.] M. FARADAY (*Pogg.* 70, (1847) 35. — Atommagnetismus  $+ 0.227 \times 10^{-6}$ . ST. MEYER (*Ber. Wien. Akad.* [II] 108, (1849) 177; *Monatsh.* 20, (1899) 369). — Die auf die Vol.-Einheit bezogene magnetische Suszeptibilität  $\kappa$  beträgt für ein Blech von 0.5 mm Dicke  $+ 22.6 \times 10^{-6}$ , W. FINKE (*Ann. Phys.* [4] 31, (1910) 167); für Blech von 5 mm  $22.0 \times 10^{-6}$ , für solches von größerer Dicke  $29.0 \times 10^{-6}$ . J. KÖNIGSBERGER (*Wied. Ann.* 66, (1898) 698). Die spez. magnetische Suszeptibilität ( $\times 10^{-6}$ ) ist bei Zimmer-Temp. für Blech (mit 10.8% Fe) beim Feldwert 13:  $+ 1.55$ ,  $\infty$ :  $+ 1.32$  [Kurve für verschiedene Feldwerte im Original]; für Draht  $+ 1.097$  [Mittel aus etwa 15 Bestt. bei verschiedenen Feldwerten]; nach den obigen Werten von KÖNIGSBERGER bzw. FINKE 1.35 bzw. 1.050; beträgt also  $+ 1.07$ . Mit der Temp. nimmt sie langsamer ab, als das Curie'sche Gesetz fordern würde. K. HONDA (*Ann. Phys.* [4] 32, (1910) 1046). Als Wert ist auf Grund neuer Verss., die im übrigen eine Bestätigung derjenigen von HONDA ergaben, 0.8 anzunehmen. M. OWEN (*Ann. Phys.* [4] 37, (1912) 667). Vgl. a. DU BOIS u. HONDA (*Verslag Akad. Amst.* 18, (1910) 666) und DU BOIS u. OWEN (*Verslag Akad. Amst.* 20, (1912) 673). — Pt ist mehr als Cu für induzierten Magnetismus empfänglich. J. LAMONT (*Pogg.* 71, (1847) 128). Die Intensität der elektromagnetischen Induktion in einem Platindraht beträgt (die des Cu = 100 gesetzt) 24.5. [Einzelheiten im Original.] S. H. CHRISTIE (*Phil. Trans.* 123, (1833) 139). — Magnetisierbarkeit und elektrisches Leitvermögen: W. KOHLRAUSCH (*Wied. Ann.* 33, (1888) 51). — Halleffekt: Die Wrkg. des Effekts auf Pt ist bei 20° 2.4, wenn die auf Fe — 78, die auf Au 6.8 und auf Sn 0.2 beträgt. E. H. HALL (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 20, (1880) 161; *Phil. Mag.* [5] 10, (1880) 323). Halleffekt bei Zimmer-Temp. (Drehungsvermögen  $R = \frac{e_1}{I_1 M}$  wo  $e_1$  = EMK. des Transversaleffekts, bezogen auf die Längeneinheit,  $I_1$  = Dichtigkeit des die Platte durchfließenden Stroms,  $M$  = Intensität des magnetischen Feldes): — 0.00024, A. von ETTINGSHAUSEN u. W. NERNST (*Ber. Wien. Akad.* [II] 104, (1886) 602)); — 0.000127, ZAHN (*Jahrb. Radioakt. Elektron.* 5, (1908) 166); 0.000202. A. W. SMITH (*Phys. Rev.* 30, (1910) 11). Aus den Unterss. von W. FREY (*Dissert., Leipzig 1908*) über den Halleffekt, kann man ziemlich sicher schließen, daß Pt bei höherer Temp. keinen Temp.-Koeffizienten des Hall-Effekts besitzt. H. ALTERTHUM (*Ann. Phys.* [4] 39, (1912) 934). Dagegen gibt A. SMITH (*Phys. Rev.* 30, (1910) 1) an, daß der Halleffekt beim Pt mit fallender Temp. von 202 bei 293° (abs.) auf 222 bei 83° zunimmt. Unter Hinzunahme des Werts von von ETTINGSHAUSEN u. W. NERNST (*Ber. Wien. Akad.* 94, (1886) 28) (a), erhält man ziemlich übereinstimmend (die Werte  $\times 10^6$  unter (b) von SMITH, die unter (c) von ALTERTHUM):

T°	(a)	(b)		(c)	
	290	83	293	83	291
	238	222	202	198	202

[T° ist abs. Temp.] Die Kurve der Veränderung des Halleffekts mit der Temp. [Werte bei 20°, 83°, 194° und 291° T] ist unregelmäßig und zeigt ein Minimum zwischen 83° und 194°. ALTERTHUM (*a. a. O.*, 940). — Von älteren Angaben über den Magnetismus des Pt sind hier noch zu erwähnen: J. P. DESSAIGNES (*J. Phys. Chim.* 83, (1816) 15; *Schw.* 20, (1817) 86), P. DULK (*Kastn. Arch.* 1, (1824) 38) und F. GOBEL (*Schw.* 60, (1830) 415; *Edinb. N. Phil. J.* 11, (1831) 388).

**F. Elektrische Eigenschaften.** — *Übersicht:* a) Elektronenzahl, S. 97. — b) Elektrische Leitfähigkeit, S. 97. — c) Elektrisches Verhalten in Gasen, S. 102. — d) Thermo-elektrische Eigenschaften, S. 109. — e) Lichtbogen, S. 114. — f) Elektromotorisches Verhalten, S. 114. — g) Lichtelektrischer Effekt, S. 128. — h) Verschiedenes, S. 129.

a) *Elektronenzahl.* — Zahl der Elektronen in 1 At., je nach der Annahme einer von zwei von J. J. THOMSON angegebenen Formeln, 605 bzw. 6500. J. A. CROWTHER (*Proc. Roy. Soc. [A]* 84, (1910) 239). Zahl der negativen Elektronen in der Vol.-Einheit  $1 \times 10^{22}$  (Mittelwert), E. BOSE (*Physikal. Z.* 7, (1906) 374), welche Zahl infolge eines Versehens bei der Berechnung um das 23-fache zu groß ist (jedoch konnten die Verss. BOSE's auch im Prinzip nicht bestätigt werden), POHL (*Physikal. Z.* 7, (1906) 501);  $5 \times 10^{21}$ , WILSON bei BOSE;  $10^{24}$ , DRUDE bei BOSE;  $2 \times 10^{22}$ . H. A. WILSON (*Proc. Roy. Soc. [A]* 82, (1909) 72). Zahl der Korpuskeln in 1 ccm Metall  $10^{22}$ , PATTERSON (*Phil. Mag.* [6] 3, (1902) 655); nach der Korpuskulartheorie der elektrischen Leitfähigkeit  $10^{21}$ , O. W. RICHARDSON (*Proc. Roy. Soc. 71*, (1903) 415; *Physikal. Z.* 5, (1904) 10);  $5.1 \times 10^{21}$ . F. DEININGER (*Ann. Phys.* [4] 25, (1908) 306). — Zahl der At. im Mol.  $> 30$  bis 40. E. O. VON LIPPMANN (C.-B. 1886, 756 [Originalabhandlung]). — Die Gesamtzahl der Valenzelektronen in Pt beträgt 1.9. [Näheres im Original.] W. MEIER (*Dissert., Göttingen; Ann. Phys.* [4] 31, (1910) 1049).

b) *Elektrische Leitfähigkeit.* — [Unter teilweiser Benutzung von WIEDEMANN (*Die Lehre v. d. Elektrizität*, 2. Aufl., Braunschweig 1893) und Angabe seiner zum Teil umgerechneten Zahlenwerte. — Leitfähigkeit von Legierungen s. bei diesen.]

c) *Ältere Angaben.* — Die Leitfähigkeit, bezogen auf Cu = 100, beträgt 18 bzw. 19.8. DAVY (*Phil. Trans.* 111, (1821) 433) bei S. H. CHRISTIE (*Phil. Trans.* 123, (1833) 139); 21.6, CUMMING (*Manuel of Electro-Dynamics*, 288) bei CHRISTIE; s. a. F. P. DULK (*Kastn. Arch.* 1, (1824) 35); 20, W. S. HARRIS (*Phil. Trans.* 107, (1827) 18; *Proc. Roy. Soc.* 2, (1833) 298; *Pogg.* 12, (1828) 280); bezogen auf Hg = 100: 855, POUILLET bei E. BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* [3] 17, (1846) 244); bezogen auf Ag = 100: 8.042, BECQUEREL; 10.4, P. RIESS (*Reibungselektrizität* 1, 134); 10.53 bei 20.7° (Ag bei 0° = 100), A. MATTHIESSEN (*Pogg.* 103, (1858) 429; *Phil. Trans.* 148, (1858) 383; *Ann. Chim. Phys.* [3] 54, (1858) 255); 10.6, L. WEILLER (*Rev. Industr.* 1884, 242; *Dingl.* 253, 134; *J. B.* 1884, 249); 18.03 (ber., bezogen auf hart gezogenes Ag). MATTHIESSEN u. C. VOGT (*Pogg.* 122, (1864) 19). Nimmt man das Leitungsvermögen des Pt zu 100 an, so ist dasjenige des Cu 609, BECQUEREL bei POUILLET (*Elements de physique expériment.*, 1829, I, 754; *Pogg.* 15, (1829) 92); 738, POUILLET. — Widerstand, bezogen auf Cu = 100: 1099 bis 1108, BECQUEREL; 644. RIESS bei A. ARNDTSEN (*Pogg.* 104, (1858) 13). — Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temp. wird (die Leitfähigkeit von Cu bei 0° = 100 gesetzt) durch die Formel gegeben:  $\lambda_t = 14.165 - 0.03890 t + 0.00006586 t^2$  (aus Beobachtungen von 0° bis 200°). E. LENZ (*Mém. Acad. Pétersb.* 2, (1833) 631; *Pogg.* 34, (1835) 432). Auf Cu = 100 bezogen, ist die Leitfähigkeit bei 0°: 14.16, 100°: 10.93, 200°: 9.02. LENZ (*Pogg.* 45, (1838) 119). Die Zunahme des Widerstands beträgt für 1° 0.001861. BECQUEREL (*Compt. rend.* 22, (1846) 416; *Ann. Chim. Phys.* [3] 17, (1846) 265). Für die Abhängigkeit des Widerstandes von der Temp. (den des Cu bei 0° = 100 gesetzt) ergibt sich die Formel:  $W_t = 678.108 + 2.21904 t$ . [Ausführliche Zahlenangaben im Original.] ARNDTSEN (a. a. O.; *Ann. Chim. Phys.* [3] 54, (1858) 440). Der Widerstand steigt beim Erhitzen von 21° auf Hellgelbglut von 1985.5 bis 6000 und fällt nach dem Abkühlen auf 1984.2. J. MÜLLER (*Programm d. Gymn. z. Wesel*, 1857; *Pogg.* 103, (1858) 176).

β) *Abhängigkeit von der Temperatur.* — [Ueber Platinwiderstandsthermometer s. bei Verwendung, Abschnitt A, c, β.] — Der spez. Widerstand von 1 ccm ist bei 0° in C. G. S.-Einheiten 10917. J. DEWAR u. J. A. FLEMING (*Phil. Mag.* [5] 36, (1893) 271; *Wied. Ann. Beibl.* 18, (1894) 216). Widerstand bei 0° (Hg = 1) 0.1647, Leitfähigkeit (Ag = 100) 9.77 (für angelassenes Pt). R. BENOIT (*Compt. rend.* 76, (1873) 342; *Carls Rep.* 9, (1873) 55). Abs. Widerstand bei 0° ( $\times 10^6$ ): 10.228, Leitfähigkeit (Ag = 100): 14.429. A. EMO (*Atti Ist. Veneto* [6] 2, 1884; *Wied. Ann. Beibl.* 9, (1885) 265). Widerstand in Ohm für 1 m langen und 1 qmm dicken geglähten Draht bei 0°:  $907 \times 10^{-4}$  (ber.). UPPENBORN (C.-B. *Elektrot.* 7, (1886) 564; *Wied. Ann. Beibl.* 10, (1886) 772). Leitfähigkeit für den elektrischen Strom in (Ohmzentimeter)<sup>-1</sup> bei 18°:  $9.17 \times 10^4$ , DEWAR u. FLEMING (*Phil. Mag.* [5] 35, (1893) 281);  $9.24 \times 10^4$  (für unreines Pt  $6.66 \times 10^4$ ). W. JÄGER u. K. DIESSELHORST (*Abh. Physik.-Techn. Reichsanst.* 3, (1900) 269). Bezogen auf Ag = 100 ist die Leitfähigkeit 10.6. L. WEILLER (*Centralztg. Opt. Mech.* 6, 28; *Wied. Ann. Beibl.* 9, (1885) 525). — Spez. Widerstand R in abs. elektromagnetischen Einheiten bei verschiedenen Temp. t° nach G. NICCOLAI (*Atti dei Linc. Rend.* [5] 16, (1907) I, 909):

t°	400	375	350	325	300	275	250	225	200	175	150	125
R	25985	25132	24254	23361	22490	21572	20648	19753	18885	17927	17032	16058

t°	100	75	50	25	0	-25	-50	-75	-100	-125	-150	-175	-189
R	15102	14124	13146	12182	11193	10234	9248	8207	7212	6218	5200	4192	3580

W/W<sub>20</sub> bei den Temp. t° nach M. VON PIRANI (*Verh. d. physik. Ges.* 12, (1910) 315) für reines Pt:

t°	0	100	200	300	400	500	600	700	800
W/W <sub>20</sub>	0.94	1.28	1.62	1.96	2.30	2.64	2.98	3.32	3.65

t°	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600
W <sub>20</sub>	3.95	4.25	4.52	4.77	5.01	5.25	5.48	5.70

Widerstand W bei den Temp. t° (W<sub>1</sub> bis W<sub>3</sub> Werte von SIEMENS, W<sub>4</sub> von BENOIT, W<sub>5</sub> von EHRHARDT) nach T. S. HUMPIDGE (*Proc. Roy. Soc.* 39, (1885) 16):

t°	0	100	200	400	600	800
W	1.00	1.27	1.53	2.05	2.55	3.04
W <sub>1</sub>	1.00	1.29	1.47	1.84	2.16	2.43
W <sub>2</sub>	1.00	1.25	1.50	1.98	2.48	2.97
W <sub>3</sub>	1.00	1.31	1.62	2.23	2.81	3.37
W <sub>4</sub>	1.00	1.23	1.46	1.91	2.34	2.75
W <sub>5</sub>	1.00	1.23	1.46	1.90	2.31	2.69

Er ist in Siemens-Einheiten bei den Temp. t° nach O. EHRHARDT (*Wied. Ann.* 24, (1885) 229):

t°	602.0	561.5	534.0	437.5	349.0	348.1	275.5	212.9	183.5	124.0	53.6	14.4
W	37.97	36.58	35.80	32.45	29.42	29.36	26.81	24.54	23.46	21.22	18.54	16.91

Er beträgt nach H. L. CALLENDAR (*Phil. Trans.* [A] 178, (1887) 186, 193) [aus Messungen mit 2 verschiedenen Luftthermometern zusammengesogen und nach steigender Temp. geordnet; weitere sehr ausführliche Zahlenangaben im Original]:

t°	49.9	88.0	96.9	138.7	179.1	205.5	210.2	215.7	233.8
W	1.173	1.304	1.335	1.480	1.620	1.707	1.723	1.7467	1.8057

t°	257.7	263.4	278.2	293.6	317.8	323.8	336.1	342.4	348.6
W	1.8842	1.9038	1.9530	2.0020	2.0806	2.1003	2.1394	2.1591	2.1788

Das Leitvermögen  $\kappa$  (ber. nach  $w_t = 0.154 (1 + 0.0024 t + 0.0000033 t^2)$ ;  $\kappa = 1/w$ ) ist nach E. HAGEN u. H. RUBENS (*Ber. Berl. Akad.* 1903, 416):

t°	170	220	300	600	900	1200	1500
$\kappa$	4.31	3.84	3.22	1.79	1.11	0.751	0.540

Bis zu Temp. von 1500° wurde der Widerstand auch zwecks Kontrolle der Temp.-Messungen bestimmt von O. M. CORBINO (*Atti dei Linc.* [5] 22, I, 684; *C.-B.* 1913 II, 342). Der Widerstand beträgt bei verschiedenen Temp., bezogen auf den bei 9° = 1, nach E. H. GRIFFITHS (*Phil. Trans.* [A] 184, (1893) 390):

t°	-20	0	15	20	25	50	75	100
W	0.9288	1	1.0352	1.0700	1.0874	1.1745	1.2608	1.3468

Widerstand bei den Temp. t° in Ohm  $\times 10^5$  nach O. BERG (*Ann. Phys.* [4] 32, (1910) 516):

t°	-69.8	-11.8	0	+58.3	+80.9	+102.4
W	69.02	92.10	96.78	119.0	127.5	134.8;

bei tiefen Temp. nach A. W. WITKOWSKI (*Phil. Mag.* [5] 41, (1896) 314) in Ohm:

t°	+50	0	-10	20	30	40	50	60	70	80
W	1105.9	1000.0	978.5	956.9	935.2	913.4	891.4	869.3	847.0	824.5

t°	90	100	110	120	130	140	150	160	170	180
W	801.8	778.9	755.8	732.4	708.9	685.3	661.5	637.3	612.7	588.0

Widerstand eines ccm in B.-A.-Einheiten (= 1/1,01349 Ohm) (in der Annahme, daß 1 ccm bei 100° auch 1 ccm bei -197° bleibt) nach DEWAR u. FLEMING (*Phil. Mag.* [5] 34, (1892) 326) für reines weiches Pt:

t°	100.2	18	1	-80	-100	-182	-197
ρ	10912	8698	8248	6133	5295	2821	2290

Widerstand bei tiefen Temp. nach K. OLSZEWSKI (*Phil. Mag.* [5] 40, (1895) 207) in Ohm:

t°	0	-78.2	-182.5	-208.5
W	1000	800	523	453

Das Verhältnis  $W_T/W_0$  der Widerstände von sehr reinem Platindraht ist bei den abs. Temp. T nach KAMERLINGH ONNES (*Verslag Akad. Amst.* 19, (1910/11) II, 1202):

T	273.09	20.2	14.2	4.3	2.3	1.49
$W_T/W_0$	1	0.0171	0.0135	0.0119	0.0119	0.0119

Zusammenfassender Bericht über den Widerstand bei tiefen Temperaturen: J. CLAY (*Jahrb. Rad. Elekt.* 8, (1911) 333). Graphische Darst. des Widerstands von Pt von 0° bis 1000°: SCHLEIERMACHER (*Wied. Ann.* 26, (1885) 287). Der Widerstand nimmt von 0° bis 100° um 36.69% zu. FLEMING (*Royal Inst. Great Britain*, 5. Juni 1896; *Wied. Ann. Beibl.* 20, (1896) 885).

Formeln für die Abhängigkeit des Widerstandes von der Temp.:

$R_t = R_0 + 0.04379 t - 0.0000109 t^2$ , L. CAILLETET u. E. COLARDEAU (*J. Chim. Phys.* [2] 7, (1888) 289);  $R_0 (1 + 0.00366 t)$ , R. CLAUZIUS (*Pogg.* 104, (1858) 650); für angelassenes Pt  $R_0 (1 + 0.002454 t + 0.000000594 t^2)$ , R. BENOIT (*Compt. rend.* 76, (1873) 342; *Carls Rep.* 9, (1873) 55); in Ohm  $0.140 + 325 \times 10^{-6} t$ , H. LE CHATELIER (*Compt. rend.* 111, (1890) 414; *Wied. Ann. Beibl.* 14, (1890) 1125); zwischen den abs. Temp. T = 350° und 1000°:  $34369 \times 10^{-6} T^{1/2} + 216407 \times 10^{-8} T - 2413 \times 10^{-4}$ . C. W. SIEMENS (*Proc. Roy. Soc.*, 27. April 1871). Statt der [eben angeführten] Formel von SIEMENS ergibt sich aus neueren Verss. [s. oben]  $R = 0.03771 T^{1/2} + 0.002520 T - 0.2450$ . H. L. CALLENDAR (*a. a. O.*, 194). Mit einem nach der Formel von CALLENDAR bei 0°, 100°, 444.7° kalibrierten Widerstandsthermometer aus Pt erhält man korrekte Temp.-Best. zwischen 0° und 1100°. Je unreiner das Pt ist, desto fehlerhafter sind die erhaltenen Werte. [Ueber Veränderungen bei hohen Temp. vgl. das Original.] C. W. WADNER u. G. K. BURGESS (*Bull. Bur. Stand.* 6, (1909) 149; *C.-B.* 1910 I, 1678). Die Formel von CALLENDAR für die Abhängigkeit des Widerstands von der Temp. versagt bei tiefen Temp. [Ausführliche Zahlenangaben im Original.] F. HENNING (*Ann. Phys.* [4] 40, (1913) 635). S. ferner darüber J. DEWAR (*Proc. Roy. Soc.* [A] 73, (1904) 250); P. CHAPPIUS u. J. A. HARKER (*Trav. Mém. du Bur. int.* 12, (1901)), die [in ihrer großen Arbeit über Widerstandsthermometer] bei -23.5° noch keine Abweichungen fanden. L. HOLBORN (*Ann. Phys.* [4] 6, (1901) 242). Selbst durch Formeln mit vier und fünf Gliedern konnte ein genauer die Abhängigkeit des Widerstands von der Temp. darstellender analytischer Ausdruck nicht aufgestellt werden. H. KAMERLINGH ONNES u. J. CLAY (*Leiden Comm.* Nr. 95 c, 1906). Die Formel für den Widerstand ist  $R/R_0 = 1 + 0.0027 t - 0.00000019 t^2$ . HUMPIDGE (*a. a. O.*, 15). Ein Vergleich der Temp., die sich aus den Formeln von SIEMENS und von BENOIT für die Widerstandsänderung ergeben, zeigt große Unterschiede. E. L. NICHOLS (*Proc. Am. Assoc.* 1881, 24; *Phil. Mag.* [5] 13, (1882) 38; *Ber.* 15, (1882) 524). Für die Aenderung des Widerstands mit der Temp. schlägt DICKSON (*Phil. Mag.* [5] 44, (1897) 445) eine parabolische Formel der Form  $(R_t - a)^2 = c(t + b)$  vor. Diese Formel ist bei hohen Temp. unbrauchbar. WADNER u. BURGESS (*a. a. O.*, 194). Bei 0° gilt  $r_t = r_0 (1 + 0.0030 t)$ , bei -94.57°  $r_0 (1 + 0.00342 t)$ . L. CAILLETET u. E. BOUTY (*Compt. rend.* 100, (1885) 1188; *Wied. Ann. Beibl.* 9, (1885) 673). Für die Abhängigkeit des Widerstands von der Temp. ber. sich nach der Formel von CALLENDAR u. GRIFFITHS (*Phil. Trans.* [A] 182, (1891) 43) eine Kurve stärkerer Krümmung als beobachtet wurde. L. HOLBORN u. W. WIEN (*Wied. Ann.* 56, (1895) 385). Die Widerstandskurve hat bei ganz tiefen Temp. eine entschiedene Konkavität nach unten. DEWAR u. FLEMING (*Phil. Mag.* [5] 36, (1893) 271; *Wied. Ann. Beibl.* 18, (1894) 215). S. a. J. LANGMUIR (*J. Am. Chem. Soc.* 28, (1906) 1374); A. A. DECKERT (*Elektrochem. Z.* 18, 91, 126, 160; *C.-B.* 1912

I, 1414). — Der Temp.-Koeffizient beträgt zwischen  $0^{\circ}$  und  $100^{\circ}$  0.00384, W. JAEGER u. K. DIESSELHORST (*Abh. Phys.-Techn. Reichsanst.* 3, (1900) 269; *Ber. Berl. Akad.* 38, (1899) 719);  $\alpha \times 10^3$  für  $0^{\circ}$  bis  $100^{\circ}$  2.90 bzw. 2.52 bzw. 2.30, für  $0^{\circ}$  bis  $357^{\circ}$  2.65 bzw. 2.58 bzw. 2.22, C. BARUS (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 36, (1888) 434) [s. a. STROUHAL u. BARUS (*Abh. Böhm. Ges.* [6] 12, (1884) Nr. 14) bei GÜRTLER (*Z. anorg. Chem.* 51, (1906) 427)]; für  $0^{\circ}$  bis  $100^{\circ}$  3.669. DEWAR u. FLEMING (*Phil. Mag.* [5] 36, (1893) 271; *Wied. Ann. Beibl.* 18, (1894) 216). Der Temp.-Koeffizient des Widerstands fällt mit abnehmender Temp. unterhalb  $65^{\circ}$  abs. Temp. sehr schnell, W. NERNST (*Ber. Berl. Akad.* 1911, 306; *C.-B.* 1911 I, 1183); ist bei genügend tiefen Temp. wahrscheinlich negativ. J. KOENIGSBERGER u. O. REICHENHEIM (*Physikal. Z.* 7, 570; *C.-B.* 1906 II, 850). Im Gegensatz zu BENOIT (*Compt. rend.* 76, (1873) 342), L. CALLENDAR (*Phil. Mag.* [5] 47, (1899) 191) und L. HOLBORN u. W. WIEN (*Wied. Ann.* 56, (1895) 360) fanden, statt einer geringen Abnahme der Widerstandsänderung mit wachsender Temp., ein schnelleres Wachsen des Widerstands E. HAGEN u. H. RUBENS (*Ber. Berl. Akad.* 1903, 418). — Selbst ganz reines Pt zeigt in seinem Widerstand keine genau übereinstimmende Abhängigkeit von der Temp., und ebensowenig kann man aus dem Verhalten bei niedriger Temp. auf die Werte bei hoher Temp. mit Sicherheit schließen. Bei sehr hoher Temp. wird die Abhängigkeit des Widerstands mehr und mehr gradlinig. Ausgeglühtes, also weicherer Metall hat einen kleineren Temp.-Koeffizienten. [Zahlen und Kurve im Original.] HOLBORN u. WIEN (*a. a. O.*, 384). Reines Pt ist das einzige als Widerstand für Temp.-Messungen brauchbare Material, da es das einzige Metall mit konstantem, stets reproduktionsfähigem Temp.-Koeffizienten ist. TH. BRUGER (*Physikal. Z.* 7, (1906) 775; *Ber. d. physik. Ges.* 4, (1906) 478; *C.-B.* 1907 I, 202).

Der spez. Widerstand von *Platinmohr* (VON HERAEUS, D. 11.6) beträgt 0.92 ( $1 + 0.00145 t$ ), ist also etwa  $6\frac{1}{2}$  mal so groß wie der von festem Pt, während der Temp.-Koeffizient etwas weniger als die Hälfte desjenigen des festen Pt beträgt. F. STREINTZ (*Ber. Wien. Akad.* [II<sup>a</sup>] 109, (1900) 229; *Monatsh.* 21, (1900) 461; *Ann. Phys.* [4] 3, (1900) 1).

$\gamma$ ) *Sonstige Beziehungen.* — Abhängigkeit des Widerstands vom Elastizitätsmodul (als Einheit der Widerstand  $r$  beim Elastizitätsmodul  $M = 1$ ) nach M. ASCOLI (*Atti dei Linc. Memor.* [5] 4, (1887) 425) [Einzelheiten und Kurve im Original, ebenso Zahlen für einen Draht von 0.0304 cm Durchmesser] für einen Draht vom Durchmesser 0.0415, dessen Widerstand ohne Aenderungen 1.745 Ohm beträgt:

M	1.00000	0.99915	1.00394	1.00558	1.00626	1.00756
r	1.00000	0.99991	0.99871	0.99836	0.99806	0.99772
M	1.00773	1.01007	1.01077	0.01416	0.01538	0.01591
r	0.99763	0.99693	0.99796	0.00079	1.00086	1.00056

Ueber die Abhängigkeit des Widerstands von der Dehnung s. die großen Arbeiten von H. TOMLINSON (*Proc. Roy. Soc.* 26, (1877) 401; *Wied. Ann. Beibl.* 2, (1878) 44; *Proc. Roy. Soc.* 39, (1885) 503; *J. B.* 1886, 249). Der Widerstand nimmt mit steigendem auf das Metall ausgeübten Druck ab. Im einzelnen ist bei  $23^{\circ}$  für einen Draht vom Durchmesser 0.48 mm [weitere Einzelheiten (permanenter und zeitlicher Einfluß des Drucks) im Original] [ $p$  = Druck in Atm.,  $r$  = Widerstand in Ohm,  $\delta \times 10^7$  = Aenderung des Widerstandes]:

p	1	100	190	300	390	500	595	680	750
r	5.94565	5.94422	5.94295	5.94180	5.94093	5.94016	5.93964	5.93920	5.93886
$\delta \times 10^7$		24.0	23.7	17.6	16.6	11.8	9.2	8.7	8.2

Bei einer andern Probe wechselte  $\delta \times 10^7$  zwischen 15.5 und 8.1. S. LUSSANA (*N. Cimento* [4] 10, (1899) 77). Die Abhängigkeit des Widerstandes  $r$  vom Druck

(P, in Atm.) folgt der Formel  $\frac{r-r_0}{r_0} = -1.86 \times 10^{-6} P$  (untersucht an einem

Draht von 0.03 mm Durchmesser), A. LAFAY (*Ann. Chim. Phys.* [8] **19**, (1910) 290);  $= -1.827 \times 10^{-6} P + 0.041 \times 10^{-9} P^2$ , E. LISELL (*Om Tryckets Inflytande på det Elektriska Ledningsmotståndet hos Metaller . . .*, Upsala 1903; *Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 1898, Nr. 9, 697);  $= -1.56$  (bzw.  $2.42) \times 10^{-6} P + 0.0521$  (bzw.  $0.757) \times 10^{-9} P^2$  (für 2 verschiedene Drähte). LUSSANA (*N. Cimento* [5] **5**, (1903) 307). — Die relativen Leitfähigkeiten betragen: für Wärme 8.4, für Elektrizität 10.3. G. WIEDEMANN u. FRANZ (*Pogg.* **89**, (1853) 498). Pt hat ein größeres Leitungsverhältnis Wärme: Elektrizität und einen größeren Temp.-Koeffizienten dafür, als dem Gesetz von WIEDEMANN u. FRANZ entspricht. [Zahlen im Original.] W. JAEGER u. H. DIESELHORST (*Ber.* **38**, (1899) 719; *Abh. Phys.-Techn. Reichsanst.* **3**, (1900) 269). — Beziehung zwischen Widerstand ( $w$ ) und Ausdehnung ( $l$ ) bei Temp. von  $0^\circ$  bis zu einer nahe dem Schmp. des Pt liegenden Temp., bezogen auf die Einheit des Zahlenwerts bei  $0^\circ$  nach E. L. NICOLS (*Proc. Amer. Assoc.* 1881, 24; *Phil. Mag.* [5] **13**, (1882) 40 [weitere Zahlen im Original]:

w	1.0000	1.5071	2.1212	2.3035	2.8633	3.3533	3.4151
l	1.00000	1.00125	1.00380	1.00489	1.00763	1.01022	1.01042
w	3.7090	3.7813	3.8904	4.0303	4.0655	4.0841	4.2005
l	1.01229	1.01285	1.01371	1.01450	1.01495	1.01514	1.01567

Die Leitfähigkeit eines frischen Drahtes vermehrt sich beim Ausglühen im Verhältnis 100:100.3, W. SIEMENS (*Pogg.* **110**, (1860) 18), 100:101.3. E. BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* [3] **17**, (1846) 253). Aenderung des Widerstands nach schwachem Ausglühen:  $-5.3\%$ , nach starkem  $+5.8\%$ , nochmals nach dem Abschrecken:  $-0.7$ . CHWOLSON (*Bull. Acad. Pétersb.* **10**, 379; *Wied. Ann. Beibl.* **1**, (1877) 363). Vgl. a. JOHNSON (*Chem. N.* **42**, (1880) 76; *Wied. Ann. Beibl.* **5**, (1881) 138). Die Leitfähigkeit, auf  $0^\circ$  reduziert, ist für hartes Pt 0.98150, für mit einem Strom von 20 Amp. geglühtes weiches 0.97555, was einer Abnahme von  $0.61\%$  entspricht. G. W. A. KAHLBAUM u. E. STURM (*Z. anorg. Chem.* **46**, (1905) 290). Der spez. Widerstand von Pt (D. 21.31) beträgt bei  $0^\circ$  für durch lange fortgesetztes intensives Schmelzen vor dem Knallgasgebläse auf Kalk immer mehr gereinigten Draht 12.0 bzw. 13.3 bzw. 14.9. C. BARUS (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] **36**, (1888) 434). Der Leitungswiderstand von Platinkörnern, die starkem Temp.-Wechsel ausgesetzt sind, ändert sich ebenso wie ihre Mol.-Struktur, sodaß sie nach einiger Zeit keine vergleichbaren Ergebnisse mehr liefern. HEINZ (*Berg-u. hüttenm. Ztg.* **46**, (1887) 151). Der Widerstand von Platindraht [Zahlen im Original] nimmt beim Erhitzen um so schneller und um so mehr ab, je höher die Temp. ist. Mit wachsender Zieh-Geschwindigkeit des Drahts wird die gesamte Widerstandsänderung um etwa 0.1 vergrößert. [Weitere Angaben im Original.] P. COHN (*Wied. Ann.* **41**, (1890) 71). — Durch Belichtung wird die Leitfähigkeit von Pt vergrößert, R. BÖRNSTEIN (*Habilitationsschrift; Naturwiss. Ver. Heidelberg* **2**, (1877) Heft 1); nicht verändert. W. SIEMENS (*Ber. Berl. Akad.*, 7. Juni 1877; *Wied. Ann.* **2**, (1877) 521, 530); G. HANSEMAN (*Wied. Ann.* **2**, (1877) 550); FR. WEBER (*Züricher Vierteljahrsschr.* **22**, 335; *Wied. Ann. Beibl.* **2**, (1878) 610). — Der Leitungswiderstand eines Platindrahts wird durch Stromdurchgang, so lange die Stromstärke unter dem (absolut elektromagnetischen) Wert 6 bleibt, nicht geändert. WEBER. Die Zunahme des Widerstands (in  $\%$ ,  $\delta$ ) eines Pt-Drahts von etwa 0.1 mm Durchmesser und 35 cm Länge (Gesamt-widerstand etwa 5 Ohm) und die auftretende Erwärmung ( $u-u_0$  in  $^\circ$ ) bei Stromdurchgang beträgt nach W. JAEGER u. H. VON STEINWEHR (*Ann. Phys.* [4] **21**, (1906) 23; *Z. physik. Chem.* **54**, (1906) 428; *Z. Instrum.* **26**, (1906) 240):

Ampere	0.0043	0.0196	0.0355	0.0524	0.0689	0.1000
$\delta$	0	0.03 <sub>5</sub>	0.10	0.23 <sub>5</sub>	0.41	0.88
$u-u_0$	0	0.009	0.025	0.059	0.101	0.220

— Der spez. Widerstand von zerstäubtem Pt ist je nach der vermehrten Oxydation der Schicht 11.3-, 23.1-, 82.3 mal größer als der des nicht zerstäubten. J. MOOSER (*Wied. Ann.* **42**, (1891) 659). Widerstand von dünnen Schichten: LONGDEN (*Phys. Rev.* **11**, (1900) 40); J. PATTERSON (*Phil. Mag.* [6] **4**, (1902) 662). — Widerstandsänderungen von dünnen Platinschichten durch Influenz: E. BOSE (*Physikal. Z.* **7**, 373; *C.-B.* 1906 II, 395). Vgl. dagegen R. POHL (*Physikal. Z.* **7**, 500; *C.-B.* 1906 II, 584). — Widerstand von Platindraht für Hochfrequenzströme: A. BROCA u. TURCHINI (*Compt. rend.* **140**, 1238; *C.-B.* 1905 II, 21). — Ein Platindraht ändert seinen Widerstand im Magnetfelde nicht. K. BAMBERGER (*Widerstandsmessungen im Magnetfeld, Dissert., Berlin 1901; Wied. Ann. Beibl.* **26**, (1902) 612). Die Widerstandsänderung eines Drahtes von 0.05 mm Durchmesser (Widerstand = 22.95 Ohm bei 20.47°) beträgt bei transversaler Magnetisierung im magnetischen Felde von 11500 bzw. 16210 Gauß +0.0<sub>8</sub>075 bzw. +0.0<sub>3</sub>138. L. GRUNMACH mit F. WEIGERT (*Physikal. Z.* **7**, (1906) 735; *Ber. d. physik. Ges.* **4**, (1906) 359; *Ann. Phys.* [4] **22**, (1906) 170). [Kurve im Original.] Von der Intensität des magnetischen Feldes H ist der Widerstand eines in ihm befindlichen Platindrahtes abhängig; und zwar beträgt  $\delta$  (Veränderung im Magnetfeld / Totalwiderstand) für einen Draht vom Durchmesser 0.15 mm mit dem Widerstand 13.48 Ohm nach N. DAGOSTINO (*Atti dei Linc. Rend.* [5] **17**, (1908) I, 538):

H	2400	3690	4840	6510
$\delta \times 10^6$	-2.5	-6.1	-11	-20

Platindraht erhält beim Glühen in O einen bis zu 3.8% größeren Widerstand. G. SZIVESSY (*Ann. Phys.* [4] **23**, 963; *C.-B.* 1907 II, 1578). Ueber dauernde Widerstandsänderung von Drähten aus Pt unter dem Einfluß von H und SiO<sub>2</sub> s. L. HOLBORN u. W. WIEN (*Wied. Ann.* **56**, (1895) 379). Die Zunahme des Widerstands von Pt durch Einw. von H ist wahrscheinlich eine reine Oberflächenwirkung. [Näheres im Original.] H. A. WILSON (*Phil. Trans.* [A] **202**, (1903) 265). — Zahl der bei der Leitung beteiligten Elektronen: NICHOLSON (*Phil. Mag.* [6] **22**, (1911) 245). Theoretisches über Leitvermögen und Atomwärme: F. STREINTZ (*Ann. Phys.* [4] **8**, 847; *C.-B.* 1902 II, 497); über Widerstand und Ausdehnung: W. BRONIEWSKI (*J. Chim. Phys.* **5**, (1907) 57, 609; *C.-B.* 1908 I, 791). — Experimentelle Best. des Leitungswiderstandes von Platinblechen zur Prüfung theoretischer Formeln von STEFAN und von KIRCHHOFF: A. VON OBERMAYER (*Ber. Wien. Akad.* [II] **60**, (1869) 245).

c) *Elektrisches Verhalten in Gasen.*  $\alpha$ ) *Ionisation von Gasen durch heißes Platin.*  $\alpha^1$ ) *Der Vorgang.* — Von einem glühenden Platindraht werden feine Teilchen fortgeschleudert, die sich in der umgebenden Luft zerstreuen und auf diese Weise staubfreie, für die Aufnahme von Elektrizität aus Spitzen nicht geeignete Luft wieder ladungsfähig machen. Die als Luftelektrizität beobachteten Ladungen haben ihren Sitz auf den von dem glühenden Draht fortgeschleuderten oder bereits in der Luft befindlichen nicht gasförmigen Teilen. [Ausführliche Angaben im Original.] R. NAHRWOLD (*Wied. Ann.* **31**, (1887) 473; s. a. schon *Dissert.*, 1876; *Wied. Ann.* **5**, (1878) 472). Im Kontakt mit glühendem Pt (und andern Körpern) werden Luft, Leuchtgas, CO<sub>2</sub> und O positiv elektrisch [Näheres im Original], J. ELSTER u. H. GEITEL (*Wied. Ann.* **19**, (1883) 609); auch die staubfrei gemachten Gase, und zwar bleibt die Erscheinung bestehen bei Verminderung des Druckes bis zu der in Crookes'schen Röhren herrschenden äußersten Verd. der Gase. Die Elektrisierung ist positiv für Rotglut und die darüber liegenden Temp., außer bei H, der sich bei höherer Temp. entgegengesetzt verhält. Das Maximum der Elektrizitätsentwicklung liegt bei Luft und CO<sub>2</sub> bei heller Gelbglut. [Ausführliche Angaben im Original.] ELSTER u. GEITEL (*Wied. Ann.* **31**, (1887) 125). Ein in verd. Luft oder verd. O glühender Platindraht entladet negative Elektrizität leichter



als positive, in verd. H umgekehrt. [Weitere Angaben im Original.] ELSTER u. GEITEL (*Wied. Ann.* 38, (1889) 39). Glühendes Pt gibt in einer Gasentladungsröhre bis zu einer bestimmten Temp. nur positive Ionen ab, erst oberhalb Weißglut auch negative Ionen. [Einzelheiten im Original.] MACCLELLAND (*Proc. Cambridge Phil. Soc.* 10, (1901) 241). Letztere werden ferner abgegeben, wenn man die Feldintensität bedeutend verstärkt. [Weitere Angaben im Original.] A. OCCHIALINI (*Atti dei Linc.* [5] 16, (1907) II, 119). Sendet von etwa 1100° an positive Elektronen aus, bei höheren Temp. negative. Die negative Ionisation in N bei 40 mm Druck wächst mit der Temp. von 1350° bis 1550° zuerst schwächer, dann stärker, während sie bei 1460° mit steigendem Druck von 0 mm bis 800 mm zuerst stark, dann schwächer sinkt. [Kurven im Original.] J. A. HARKER u. G. W. C. KAYE (*Proc. Roy. Soc.* [A] 88, (1913) 528). Durch eine h. feine Platinspirale wird eine Leere elektrisch leitend. O. W. RICHARDSON (*Proc. Roy. Soc.* [A] 71, 415; *C.-B.* 1903 I, 1209). Wird ein Pt-Draht in Luft von sehr geringem Druck (0.001 bis 0.3 mm Hg) auf ein bestimmtes Potential gebracht, so erfährt er bei hohen Temp. (400° bis 800°) einen allmählichen Stromverlust (durch Ionisation des h. Pt). In dem Metall müssen wohl mehrere Stoffe enthalten sein, die positive Ionen zu bilden vermögen. RICHARDSON (*Phil. Mag.* [6] 6, 80; *C.-B.* 1903 II, 321; *Ann. Phys. Beibl.* 28, (1904) 182 [I]). S. a. H. A. WILSON (*Phil. Mag.* [6] 6, (1903) 267; *Ann. Phys. Beibl.* 28, (1904) 326; *Phil. Mag.* [6] 21, 634; *C.-B.* 1911 II, 181) und RICHARDSON (*Proc. Cambridge Phil. Soc.* 13, 58; *C.-B.* 1905 II, 197). — Ein elektrisch geglühter Platindraht gibt in verd. Luft stark negative Elektrizität ab, die, wenn der Draht längere Zeit auf höherer Temp. gehalten wird, mit der Zeit ab-, nach längerem Ruhen in k. Zustande aber wieder zunimmt. Sorgfältige Reinigung des Drahts mit HNO<sub>3</sub>, wiederholtes Ausglühen in der Leere und Einlassen frischer Luft verringert die negative Elektrizitätsabgabe bis auf den 250 000 ten Teil. In Luft zeigt der Draht nunmehr geringe Zerstreung. Reiner Draht in vollkommener Leere würde weder negative noch positive Ionen abgeben. WILSON (*Proc. Roy. Soc.* [A] 72, (1903) 272; *Ann. Phys. Beibl.* 28, (1904) 936 [II]). Platinbleche, die längere Zeit mit zerfallendem Ozon in Berührung waren, rufen in reinem O Leitfähigkeit hervor. F. RICHARZ u. R. SCHENCK (*Ber. Berl. Akad.* 1903, 1102; *C.-B.* 1904 I, 342). — Durch elektrisches Glühen eines Platindrahts erlangt Luft die Fähigkeit, in Ggw. von Wasserdampf Nebel zu bilden wieder, wenn sie diese durch Befreiung von atmosphärischem Staub verloren hat. O. LODGE (*Nat.* 31, (1885) 268). — Um ein auf einem Glasstreifen in den Verbrennungs-Prod. von Leuchtgas erhitztes Platinblättchen bildet sich auf dem Glase ringsum ein im wesentlichen aus Zers.-Prod. des Glases bestehender Hof. Die Wrkg. des Metalls ist keine rein thermische. Aus Vers. [siehe das Original] folgt, daß vom erhitzten Pt Emanationen ausgehen, die eine chemische Wechsel-Wrkg. zwischen den Verbrennungs-Prod. und dem Glas begünstigen oder beschleunigen. G. T. BEILBY (*Chem. N.* 88, 178; *C.-B.* 1903 II, 1048). Durch planmäßige Aenderung der Zus. des Gasstroms läßt sich nachweisen, daß SO<sub>2</sub> der hauptsächlich wirksame Bestandteil im Gase ist. Feuchtigkeit allein greift das Glas nur in unmittelbarer Nachbarschaft des Metalls an. Welche Rolle das Pt dabei spielt, läßt sich nicht mit Sicherheit sagen, doch spricht vieles dafür, daß das Pt kleine Teilchen (Ionen) entsendet, die beim Auftreffen auf das Glas zugleich als Kondensationskerne für SO<sub>2</sub> dienen. BEILBY (*Chem. N.* 90, 180; *C.-B.* 1904 II, 1374). — Frisches Pt zerstreut negative Elektrizität viel schneller als nach längerem Ausglühen. E. BRUNNER (*Ann. Phys.* [4] 15, 554; *C.-B.* 1904 II, 1688). Die Entladung von h. Pt nimmt bei lange andauerndem Erhitzen ab, erst schnell, dann langsamer, was wahrscheinlich durch eine Veränderung des Zustandes der Mol.-Aggregation des Pt verursacht wird. WILSON (*Phil. Trans.* [A] 197, (1901) 415 [I]). Die Aenderung erfolgte wohl durch die Einw. des H, da die Erhitzung in der Leuchtgasflamme erfolgte. WILSON (*Phil. Trans.* [A] 208, (1908) 261 [III]). Mit oxydierenden

Mitteln (rauchender  $\text{HNO}_3$ ) behandeltes Pt erlangt beim Erhitzen in der Leere bei hohen Temp. von selbst wieder eine um das mehr als 100fache Wirksamkeit. Der O bewirkt eine Veränderung des Pt, die ein erheblich geringeres Elektronenemissionsvermögen bedingt und in der äußersten Leere bei hohen Temp. von selbst wieder verschwindet. Die Dauer, während der diese Veränderung bestehen bleibt, nimmt zu mit der Dauer und der Stärke der oxydierenden Wrkg. Der Eintritt des höheren Elektronenemissionsvermögens erfolgt ziemlich sprunghaft. [Einzelheiten im Original.] K. FREDENHAGEN (*Ber. Sächs. Ges.* 65, 42; *C.-B.* 1913 II, 229). Ein Platindraht, dem man durch fortgesetztes Erhitzen seine ursprünglich vorhandene Fähigkeit nimmt, beim Erhitzen auf eine gegebene Temp. positive Elektrizität zu entladen, kann diese Fähigkeit durch verschiedene Mittel wiedererlangen, z. B. dadurch, daß man ihn einige Zeit lang in die Nähe der Kathode in eine leuchtende Vakuumröhrentladung bringt, RICHARDSON (*Phil. Mag.* [6] 8, (1904) 400; *Physikal. Z.* 5, (1904) 7), oder ihn einfach mit Luft umgibt. RICHARDSON (I). — Die von h. Pt abgegebene Elektrizitätsmenge ist in H viel größer als in Luft. Bei Drucken unterhalb 0.1 mm Hg wächst die Entladung mit dem Druck und fällt bei dessen Abnahme. WILSON (*Phil. Trans.* [A] 202, (1903) 352). Bedecken des Pt mit CaO oder BaO hat dieselbe Wrkg. A. WEHNELT (*Ann. Phys.* [4] 14, 424; *C.-B.* 1904 II, 580; *Phil. Mag.* [6] 10, (1905) 80). Eine H-Atm. fördert die Entladung ebenso wie eine Temp.-Erhöhung um  $360^\circ$ , Bedeckung mit CaO wie eine Erhöhung um  $340^\circ$ , H und CaO gemeinsam wie eine Erhöhung um  $670^\circ$ . G. H. MARTYN (*Phil. Mag.* [6] 14, 306; *C.-B.* 1907 II, 1203). Das in H beobachtete Anwachsen der Ionisation rührt von einer Aenderung her, die H auf der Metalloberfläche hervorruft. Mißt man den Sättigungsstrom von der Außenseite einer h. Platinröhre zu einem umgebenden Zylinder in Luft, indem man durch die Röhre H leitet, so wird der positive Abfall durch den H bei sämtlichen Temp. verstärkt, mehr mit steigender Temp. Bei  $1200^\circ$  ist das Verhältnis zwischen dem Abfall, wenn H bei Atmosphärendruck und dem, wenn Luft in der Röhre ist, sehr nahe 2.2. Bei konstanter Temp. ist die Verstärkung im Abfall proportional der Quadratwurzel aus dem Druck des H in der Röhre, d. h. direkt proportional der Menge H, die hindurchdiffundiert. Danach scheint das H innerhalb des Metalls positiv geladen zu sein. Nur eine geringe Menge ( $10^{-7}$ ) H tritt in Ionenform aus. Doch wird das meiste davon beim Entwässern aus dem Metall entladen werden. O. W. RICHARDSON (*Proc. Cambridge Phil. Soc.* 13, 192; *C.-B.* 1906 I, 898). Die Wrkg. von H auf die Entladung liegt an seiner Ggw. in der Oberfläche des Pt: Die H-Atome sind positiv geladen, sodaß sie die Ladung auf der Flächeneinheit in der elektrischen, die Oberfläche des Pt bedeckenden Doppelschicht verringern. Der H scheint sich zunächst im Pt zu lösen, bei höherer Temp. aber mit ihm eine stabile Verb. von sehr kleinem Dissoziationsdruck zu bilden. Vor der B. dieser Verb. ist die Entladung proportional der Kraft des H-Drucks. WILSON (*Proc. Roy. Soc.* [A] 80, (1908) 382). Der H wirkt dadurch, daß er den Zustand des Pt verändert, sodaß die Wrkg. auch nach der Entfernung des H bestehen bleibt. RICHARDSON (*Phil. Trans.* [A] 207, (1906) 413). Auch die positive Entladung in O beruht auf der Ggw. von Gas in der Oberflächenschicht des Platins. WILSON (III, 267). Die von einem qcm glühendem Pt erzeugte Anzahl positiver Ionen besitzt einen von Temp. und Druck abhängigen Minimalwert, der bei kleinen Drucken in O viel größer ist als in andern Gasen (N, Luft, He und H). Unterhalb  $1000^\circ$  wächst er in O proportional der Quadratwurzel des Druckes, wird jedoch bei hohen Drucken (1 Atm.) nahezu unabhängig vom Druck. Der Ionisationsbetrag ist unabhängig von der Zeitdauer, während welcher der Platindraht erhitzt wird, und ist bei den verschiedenen Drähten gleich. Ggw. von N vermindert die Ionisation. [Aenderung des Minimalwerts der Ionisation mit der Temp. s. unter  $\alpha^2$ .] Diese Beziehungen

gelten alle für erst in der Leere und dann im betreffenden Gase erhitzte Drähte. Neue Drähte verhalten sich etwas anders. Die positive Ionisation einer h. von Luft umgebenen Platinröhre wird vermehrt, wenn H<sub>2</sub> aus den Ionen herausdiffundiert, und zwar bei konstanter Temp. proportional der diffundierenden Menge. Die negative wird durch diesen Vorgang nicht beeinflusst, ebenso wenig wie durch die Aenderung des Drucks im äußeren Gas. Die negative Ionisation eines in H von 1 mm Druck erhitzten Drahts wird beträchtlich vermindert, wenn der Draht auf ein hohes Potential aufgeladen wird. Bei dessen Verringerung erholt sich der Draht allmählich. Bei längerem Erhitzen des Drahts in der Leere zwecks völliger Vertreibung des absorbierten Gases scheint sein Ionisierungsvermögen trotzdem nicht vermindert. Es ist also jedenfalls keine eindeutige Funktion der absorbierten Gasmenge. RICHARDSON (*Proc. Roy. Soc. [A]* 78, 192; *C.-B.* 1906 II, 1155 [II]). Die negative Entladung an Platin-kathoden ist in He oder Ar bei niedrigen Drucken praktisch dieselbe wie in O oder Luft. F. HORTON (*Proc. Roy. Soc. [A]* 79, (1907) 96). — Ein in H bei hohen Drucken erhitzter Draht verhält sich anders wie ein neuer und ein alter in Luft erhitzter: Er gibt stets eine sehr große vom Druck nahezu unabhängige Entladung, die selbst beim mehrstündigen Erhitzen in einer guten Leere nicht fällt. Die Wrkg. liegt wohl im wesentlichen an der Ggw. von gebundenem H. [Ausführliche Angaben im Original.] WILSON (III, 257, 260). — Entladung von Elektrizität durch h. Pt in Phosphordampf: RICHARDSON (*Phil. Mag.* [6] 9, 407; *C.-B.* 1905 I, 1308). — Abgabe von elektrisch geladenen Teilchen durch einen glühenden Platindraht während der Katalyse von Knallgas: L. WEISSMANN (*Z. physik. Chem.* 79, 257; *C.-B.* 1912 I, 1683); C. GRIEB (*Z. physik. Chem.* 79, 377; *C.-B.* 1912 I, 1684). — Verhalten von Pt bei der Spitzenentladung unter Einw. von Bestrahlung durch ultraviolettes Licht in N bei Zimmer-Temp. und N und H bei der Temp. der fl. Luft: E. WARBURG (*Verh. d. physik. Ges.* 3, 217; *C.-B.* 1905 II, 5). — Erscheinung bei der elektrischen Entladung von spitzen Konkurrenten: H. T. BARNES u. A. N. SHAW (*Proc. Roy. Soc. [A]* 82, 336; *C.-B.* 1909 II, 1109).

*a<sup>2</sup>) Theoretisches und Zahlenwerte.* — Die Emission von positiven Ionen aus erhitztem Pt beruht wahrscheinlich in der Hauptsache auf der Emission von absorbierten Gasen. [Ausführliche Angaben im Original.] F. HORTON (*Proc. Roy. Soc. [A]* 88, 117; *C.-B.* 1913 I, 1400). Die Entladung der negativen Ionen ist auf absorbierten H zurückzuführen. WILSON (II). Das Verhalten des Pt bei der Elektronenemission hängt jedenfalls von sehr vielen Faktoren ab und ist keineswegs als bloßer Temp.-Effekt des reinen Metalls aufzufassen. FREDENHAGEN. Die Hervorrufung positiver Ladungen in einem mit atmosphärischer Luft gefüllten Raum durch einen schwach, negativer durch einen stark glühenden Platindraht ist durch Verbrennung der auf dem Drahte oder in seiner Nähe befindlichen fremden Stoffe zu erklären. Nach ihrer (recht lange dauernden) Verbrennung entstehen durch das Glühen nur negative Ladungen in dem Luftbehälter, die ihren Sitz wahrscheinlich auf den vom glühenden Pt fortgeschleuderten Teilchen haben. In H zerstäubt Pt jedenfalls viel schwerer als in Luft (erst bei intensiver Weißglut). [Einzelheiten im Original.] NAHRWOLD (*Wied. Ann.* 35, (1888) 120). Die B. positiver Ionen an 800° w. Draht (oder Mohr) liegt allein an den absorbierten Gasen, deren Mol. das Metall zum Teil in Gestalt von positiven Ionen verlassen. Z. KLEMENSIEWICZ (*Anz. Akad. Krak.* [A] 1911, 417; *Ann. Phys.* [4] 36, 796; *C.-B.* 1911 II, 1898). Die von h. Pt ausgestrahlten positiven und negativen Ionen sind kinetisch identisch mit den Mol. eines Gases von gleichem Mol.-Gew. und gleicher Temp., und zwar nicht nur bezüglich des Mittelwerts der Geschwindigkeit, sondern die Verteilung ihrer Geschwindigkeit folgt ebenfalls dem Maxwell'schen Gesetz. [Zahlenangaben im Original.] RICHARDSON (*Phil. Mag.* [6] 16, (1908) 915 [II]). Vgl. a. RICHARDSON u. F. C. BROWN (*Phil. Mag.* [6] 16, (1908) 353); RICHARDSON (*Phil. Mag.* [6] 18, 681; *C.-B.* 1909 II, 2116). Die kinetische Energie der von h. Pt ausgestrahlten positiven Ionen [Bestimmungs-Methode im Original] ist gleich der mittleren Energie von

Gasmolekülen von gleicher Temp. Wahrscheinlich sind die positiven Ionen Atome einer fremden Substanz, die nach Art der Verdampfung bei der hohen Temp. ausgeschleudert werden. F. C. BROWN (*Phil. Mag.* [6] 17, 355; *C.-B.* 1909 I, 1137). Bestätigung dieser Theorie [zahlen im Original] bei BROWN (*Phil. Mag.* [6] 17, (1909) 665). Theorie der negativen Entladung an h. Pt: WILSON (III, 267). S. dazu (Korrektur) WILSON (*Proc. Roy. Soc.* [A] 82, (1909) 71).

Mittelwert der spez. Ladung der von h. Pt bei 1100° abgegebenen negativen Ionen [ $e = \text{EMK.}$ ,  $m = \text{M. der Ionen}$ ,  $H = \text{M. eines At. H}$ ]:  $e/m = 1.18 \times 10^7$ , der positiven Ionen (korrigiert) bei etwa 900°  $e/m = 387$ ,  $m/H = 25.0$ . RICHARDSON u. E. R. HULBERT (*Phil. Mag.* [6] 20, (1910) 547). Früher gab RICHARDSON (II, 765)  $e/m = 384$ ,  $m/H = 25.7$  an. Die Messung des Wertes  $e/m$  für die positiven Teilchen ergab, daß diese etwa 27mal so schwer wie das H-At. sind. Nach spektroskopischer Unters. dürfte CO der Träger der elektrischen Ladung sein. Erhitzt man einen lange ausgeglühten Draht, der nur Teilchen der Größe 28 aussendet, in einer H-Atm. zur Rotglut, so erhält man, nach dem Auspumpen des H. Teilchen der Größe 8 bis 9, woraus folgt, daß die Träger der elektrischen Ladungen die Mol. der von einem Metall absorbierten Gase sind. J. J. THOMSON (*Proc. Cambridge Phil. Soc.* 15, 64; *C.-B.* 1909 I, 1847). — Sowohl die positiven als auch die negativen Ionen tragen nur bei nicht zu hoher Temp. einfache Ladungen. Oberhalb einer gewissen Temp. finden sich auch Ionen beiderlei Zeichens, die Doppelladungen tragen. Das Verhältnis der letzteren zu der Zahl der Ionen überhaupt wächst mit steigender Temp. J. C. POMEROY (*Phil. Mag.* [6] 23, 173; *C.-B.* 1912 I, 971). — Die Aenderung des Stroms zwischen Platinelektroden in Luft mit der Temp. kann annähernd durch eine Formel des Typus  $A \cdot \theta^n$ , wo  $\theta$  die absol. Temp.,  $A$  und  $n$  Konstanten sind, ausgedrückt werden. Der Wert für  $n$  ist ungefähr 17 bei einer EMK. von 240, 13 bei einer solchen von 40 Volt. WILSON

(I, 436). Die Formel lautet Stromintensität  $i = A \sqrt{\theta} \cdot e^{-\frac{a}{2\theta}}$ . WILSON (II, 274). Dieser Formel folgt die Stromintensität in H, O, N, He und Luft für die positive und negative Ionisation, RICHARDSON (II); in He oder Ar für die negative Entladung. F. HORTON (*Proc. Roy. Soc.* [A] 79, (1907) 96). Eine für die Abhängigkeit der Stromintensität von der Temp. angegebene Formel RICHARDSON'S (*Proc. Cambridge Phil. Soc.* 11, 286; *Ann. Phys. Beibl.* 26, (1902) 801) konnte durch die angestellten Vers. nicht bestätigt werden. WILSON. — Die Wärmeentwicklung bei der Absorption von (durch Osmiumdrähte ausgestrahlten) Elektronen durch Pt läßt sich durch Veränderung des elektrischen Widerstandes bestimmen, und aus den Beobachtungen der Potentialsturz berechnen, dem die bei der Ausstrahlung der Elektronen geleistete Arbeit entspricht. Für mit O beladenes Pt ergibt sich 5.5, mit H beladenes 4.5 Volt, welche Werte mit den früher aus dem Temp.-Koeffizienten der Elektronenemission ber. übereinstimmen. [Ausführliche Angaben im Original.] RICHARDSON u. H. L. COOKE (*Phil. Mag.* [6] 20, 173; *C.-B.* 1910 II, 533). — Für die Wärmeabsorption, die durch die Emission von Ionen erzeugt wird, geben mit einer Schicht CaO bedeckte Platindrähte ganz andere Ergebnisse als Os- und W-Drähte. Während bei letzteren die thermischen Aenderungen bei An- und Abstellung des thermoionischen Stromes innerhalb weniger Sekunden verlaufen, ist es bei ersteren fraglich, ob die Aenderungen in etwa 10 Minuten vollständig sind. Vielleicht kommen hier elektrolytische Vorgänge im CaO in Betracht, die durch den thermischen Strom herbeigeführt werden und eine Zunahme des Strahlungsvermögens der CaO-Oberfläche bewirken. H. L. COOKE u. O. W. RICHARDSON (*Phil. Mag.* [6] 26, 472; *C.-B.* 1913 II, 1543). Ueber die bei der Absorption von Elektronen freigmachte Wärme s. a. RICHARDSON (*Phil. Mag.* [6] 21, (1911) 404). — Zwecks Kenntnis des einer Leere durch erhitztes Pt erteilten Leitfähigkeit wurde die Beziehung zwischen dem Sättigungsstrom, der vom h. Metall in der Leere bei negativer Ladung ausgeht, und der EMK. für die bei verschiedenen Drucken hervorgerufene Leitfähigkeit gemessen. Die Sättigung erzielt man bei einem Potential, das vom Gasdruck abhängt. Die Veränderung des Sättigungsstroms mit der Temp. wurde im Bereich von  $10^{-10}$  bis  $10^{-8}$  Amp. auf 1 qcm Oberfläche untersucht (etwa 1000° bis 1600°). In der Sättigungsstrom und Temp. in Beziehung setzenden Formel  $C = A \theta^{1/2} e^{-b/\theta}$  (wo  $A$  und  $b$  Konstanten

sind) ist  $A = 10^{20}$ ,  $b = 4.93 \times 10^4$ . [Weitere Angaben im Original.] RICHARDSON (*Phil. Trans.* [A] 201, (1903) 497; *Physikal. Z.* 5, (1904) 9). Dichte des Sättigungsstroms der von glühendem freien oder mit CaO bedeckten Pt ausgesandten Ionen in  $10^{-8}$  Amp. für eine Draht-Temp. von (für unbedecktes Pt) 1300°: 4, 1350°: 11, 1400°: 35, 1450°: 110; (für mit CaO bedecktes Pt):

t°	800	850	900	950	1000	1050	1100	1150
$10^{-8}$ Amp.	2.6	16.0	93.0	410.0	1800.0	6400.0	21 000.0	73 000.0

Die RICHARDSON'sche Formel für die Beziehung zwischen Draht-Temp. und Sättigungsstrom wird bestätigt. [Weitere Angaben, ausführliche Zahlentabellen, Kurven im Original.] F. DEININGER (*Dissert., Erlangen; Ann. Phys.* [4] 25, (1908) 306). — Als Träger des negativen thermoionischen Stroms in der Leere (des Entladungsstroms von elektrisch geladenen Körpern zu glühendem Pt) kommen wohl ausschließlich freie Elektronen in Betracht. [Einzelnheiten im Original.] Gw. OWEN u. R. HALLSALL (*Phil. Mag.* [6] 25, 735; *C.-B.* 1913 II, 211).

β) *Kathodengefülle.* — Das Kathodengefälle bei der Glimmentladung ist für Pt in Volt in H: 300, in sauerstofffreiem N: 232 (Mittelwerte), E. WARBURG (*Wied. Ann.* 40, (1890) 17); in H: 298, J. STARK bei WINKELMANN (*Handb. Phys.*, 2. Aufl., Leipzig 1905, IVa, 518); in He: 226, in Ar: 167, R. J. STRUTT (*Phil. Mag.* [5] 49, (1900) 297, 299); in He an platinierem Pt: 168, an blankem: 160, R. DEFREGGER (*Ann. Phys.* [4] 12, (1903) 663); in He an auf Hochglanz poliertem Draht: 165, in Ar (Mittel): 163, H. DEMBER (*Ann. Phys.* [4] 20, (1906) 392); in O: 369, J. W. CAPSTICK (*Proc. Roy. Soc.* 63, (1898) 356); im Durchschnitt: 370; in Cl: 320 bis 340, in Br: 376 bis 414, in J: 380 bis 430, G. BODE (*Physikal. Z.* 6, (1905) 618) [Messungen in J s. a. bei W. MATTHIES (*Ber. Erl.* 37, (1905))]; in Luft: 340, W.-Dampf: 469, NH<sub>3</sub>: 582. STARK. — Bei der Glimmentladung in verd. Gasen liegt der Kathodenabfall an Pt etwas unter dem normalen Wert (der durch die Stellung der Metalle in der Volta'schen Spannungsreihe derart gegeben ist, daß der Potentialabfall an der Kathode mit wachsendem elektropositiven, der an der Anode mit wachsendem elektronegativen Wert des Metalls abnimmt), während der Anodenabfall normal ist. C. A. SKINNER (*Phil. Mag.* [6] 8, (1904) 387; *Sc. Abstr.* [A] 8, (1905) 120; *Physikal. Z.* 6, (1905) 610). — Durchschlagsspannung bei Induktorentladung an Platinelektroden im Vergleich mit anderen Metallen: F. MÜLLER (*J. russ. phys. Ges. [physik. Teil]* 39, (1907) 267; *C.-B.* 1908 I, 791). — Diskontinuität des Potentials der Oberfläche von leitendem Pt: 4.1 Volt, O. W. RICHARDSON (*Physikal. Z.* 5, (1904) 11); 5.1 Volt. DEININGER. — Kathodenfall an h. Platin: J. A. CUNNINGHAM (*Phil. Mag.* [6] 5, (1903) 68). — Einfluß einer Kathode aus Pt auf die Länge des CROOKES'schen dunklen Raums: F. W. ASTON (*Proc. Roy. Soc.* [A] 87, (1912) 437).

γ) *Elektrodenzerstäubung.* — In GEISSLER'schen Röhren zerstäubt Pt als Elektrode, namentlich Kathode, PLÜCKER (*Pogg.* 103, (1858) 90), und setzt sich an der inneren Wandung der die Elektrode umgebenden Glaskugel ab. Ein Bestreben der Teilchen, sich nach der Anode hin zu bewegen, wurde nie wahrgenommen. In manchen Fällen, so bei Füllung der Röhren mit Borfluorid, findet auch in längerer Zeit keine Zerstäubung statt. PLÜCKER (*Pogg.* 104, (1858) 116). Die Zerstäubung geht nur von der Kathode aus, ohne indessen zur Anode zu gelangen. PLÜCKER (*Pogg.* 105, (1858) 70). Pt als Glimmstromkathode zerstäubt bei geringeren Drucken als 0.6 mm weniger leicht als Au. Der Gew.-Verlust ist von der Temp. der Kathode unabhängig. [Zahlen im Original und (von HOLBORN u. AUSTIN umgerechnete Werte) unten.] G. GRANQUIST (*Oefvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 1898, 709). Die Zerstäubung als Glimmstrom-Kathode in Drahtform beträgt (auf die von Au = 100 bezogen) 44; der Gew.-Verlust einer Elektrode von 10.1940 g in 24 Stunden 2.0370 g. W. CROOKES (*Proc. Roy. Soc.* 50, (1891) 88; *Chem. N.* 63, (1891) 289). — Die Radien der durch Verdampfung von Platinelektroden in trockener Luft erzeugten Teilchen liegen zwischen  $4.4$  und  $14.7 \times 10^{-6}$  cm, ihre Ladungen in abs. elektrischen Einheiten zwischen  $1.2$  und  $12.4 \times 10^{-10}$ . F. EHRENHAF (*Physikal. Z.* 11, 619; *C.-B.* 1910 II, 778). — Die

Zerstäubung von Pt als Glimmlicht-Kathode in zwei verschiedenen Entladungsgefäßen A und B [Vers.-Anordnung im Original] in Luft und H ( $p = \text{mm Hg}$ ,  $V = \text{Volt}$ ,  $y = \text{Gew.-Verlust der Kathode für eine Zerstäubungszeit von 30 Min. und eine Stromstärke von } 0.6 \times 10^{-3} \text{ Amp. in mg} \times 10^{-2}$ ) beträgt [unter GRANQUIST die aus dessen Verss. umgerechneten Zahlen] nach L. HOLBORN u. L. AUSTIN (*Abh. Phys.-Techn. Reichsanst.* 4, (1904) 104):

A.						in Luft					in H		
p	0.34	0.28	0.28	0.25	0.25	0.53	0.45	0.39	0.37				
V	890	1040	1190	1300	1440	1280	1430	1890	1930	2090			
y	63	83	104	129	138	54	82	83	92	74			

B.						in Luft							
p	1.25	1.10	0.48	0.29		0.11	0.05		0.03				
V	360	400	600	960	1200	1200	1540	1850	2210	2220	2360		
y	1	3	31	70	104	122	156	211	252	267	280		

nach GRANQUIST (Stromstärke  $2.46 \times 10^{-3}$  Amp.):

	0.38				0.54				0.95	
p										
V	1300	1075	825	600	945	920	835	645	630	
y	55	43	30	15	37	32	20	17	20	

p	0.95	0.95	0.95	0.17	0.20	0.23	0.38	0.54	0.95	0.95
V	625	580	515	1330	1265	985	835	835	580	515
y	18.5	13	12	63	48	46	30	20	13	12

Die Zerstäubung einer 0.5 mm dicken Platinkathode im Glimmstrom beträgt ( $Z = \text{Stromdauer in Minuten}$ ,  $\text{mm} \times 10^{-2} = \text{Anfangsdruck}$ ,  $\text{mg} = \text{Beschlagnahme}$ )

Medium	H	He	N			O			Ar	
Z	30	30	30	45	70	30	30	40	30	30
$\text{mm} \times 10^{-2}$	61	34	55	133	17	24	53	60	70	79
mg	0.9	0.5	2.0	2.6	1.0	1.4	2.4	3.7	0.9	0.8

Die Fortführung ist also in He, H und Ar verhältnismäßig gering, größer in N und O. [Verhältnis zu andern Metallen und Aenderung des Gasdrucks während des Zerstäubens im Original.] V. KOHLSCHÜTTER u. R. MÜLLER (*Z. Elektrochem.* 12, (1906) 372). Die kathodische Glimmstromzerstäubung hat für Pt in verschiedenen Gasen die folgenden Werte: He: 0.23, N: 1.2, O: 1.9, Ar: 5. [Stellung des Pt zu andern Elementen im Original.] KOHLSCHÜTTER u. TH. GOLDSCHMIDT (*Z. Elektrochem.* 14, (1908) 233); GOLDSCHMIDT (*Dissert., Straßburg* 1908). Die Zerstäubung ist in H und Ar die gleiche, wenn Gasdruck und Stromdichte gleich sind. Sie wächst annähernd im Quadrat, wenn die Stromstärke linear wächst, und ist annähernd umgekehrt proportional dem Gasdruck. [Weitere Angaben, auch Stellung des Pt zu andern Elementen, im Gegensatz zu KOHLSCHÜTTER, und Kritik von dessen Ergebnissen im Original.] F. FISCHER u. O. HÄHNEL (*Z. Elektrochem.* 14, (1908) 366). Replik und Duplik: KOHLSCHÜTTER (*Z. Elektrochem.* 14, (1908) 417); FISCHER u. HÄHNEL (*Z. Elektrochem.* 14, (1908) 433); KOHLSCHÜTTER (*Z. Elektrochem.* 14, (1908) 437). Die Zerstäubung als Kathode im Plücker'schen Rohr bei niedrigem Druck ist in Ar sehr viel stärker als in O, N oder Wasserstoff. W. RAMSAY bei COOKE (*Z. physik. Chem.* 55, (1906) 537). Bedeckung der Platinkathode mit CaO oder mit Glaspulver vermindert die kathodische Glimmstromzerstäubung. [Zahlen und Einzelheiten im Original.] KOHLSCHÜTTER u. GOLDSCHMIDT (*a. a. O.*, 228); GOLDSCHMIDT. — Ein Einfluß von okkludiertem Gas (O und H) auf die Zerstäubung läßt sich bei höheren Drucken nicht nachweisen. Doch ist es möglich, daß er sich bei hoher Leere vielleicht geltend macht. [Zahlen im Original.] KOHLSCHÜTTER u. GOLDSCHMIDT (*a. a. O.*, 226); GOLDSCHMIDT. — Die Glimmentladung einer negativen Platinelektrode wird, wenn sie durch ein geerdetes Al-Fenster von Röntgenstrahlen getroffen

wird, um etwa 40% erleichtert. Ist die Elektrode positiv, so wird die Entladung erschwert. [Diskussion hierüber im Original.] E. MARX (*Ber. d. physik. Ges.* 6, (1908) 627; *Physikal. Z.* 9, (1908) 731; *Ann. Phys.* [4] 28, (1908) 153; *C.-B.* 1909 I, 250). — Zusammenhang von Zerstäubung und Druckveränderungen während der Entladung: KOHLSCHÜTTER u. GOLDSCHMIDT (*a. a. O.*, 229). Ueber die kathodische Zerstäubung von Pt in verd. Gasen (H und Ar) und seine Stellung in der Reihenfolge der Metalle nach ihrer Verstäubbarkeit s. a. HÄHNEL (*Dissert.*, Berlin 1909, 24). — Zur Verstäubung von Pt als Elektroden vgl. a. H. KAYSER (*Math. naturw. Mitt.* 1896, 221; *C.-B.* 1896 II, 335). — Bei der kathodischen Zerstäubung von Pt im Glimmstrom wird das Glas, das die Zuleitung zur Kathode umhüllt, oder das Glimmerblättchen auf der Rückseite der Elektrode zersetzend angegriffen. [Näheres im Original.] KOHLSCHÜTTER u. GOLDSCHMIDT (*a. a. O.*, 227); GOLDSCHMIDT. — Stellt man einen weißglühenden Platindraht in Luft oder in der Crookes'schen Leere einer blanken Platinplatte gegenüber, so bedeckt sich diese sehr schnell mit einem die Nobili'schen Farben zeigenden Anfluge und wird gleichzeitig positiv elektrisch. In H bleibt der Anflug aus. J. ELSTER u. H. GEITEL (*Wied. Ann.* 31, (1887) 126). — Beim mehrstündigen Erhitzen zweier einander gegenüberstehender Elektroden aus Pt und Cu wird die erstere mit einem reichlichen schwarzen Nd. bedeckt (vgl. BLONDLOT (*Compt. rend.* 102, (1886) 210)). Der Betrag der Abscheidung ist von Erhitzungsdauer, Temp. und vom Abstand der Elektroden abhängig. G. REBOUL u. E. GRÉGOIRE DE BOLLEMONT (*Compt. rend.* 152, 758; *C.-B.* 1911 I, 1577). — Räumliche Verteilung der durch Zerstäubung einer Pt-Kathode erhaltenen Metallschicht: J. MOOSER (*Wied. Ann.* 42, (1891) 639). — Theoretisches bei FR. WÄCHTER (*Wied. Ann.* 17, (1882) 909); W. HITTORF (*Wied. Ann.* 21, (1884) 126). — S. a. J. DE KOWALSKI u. E. BANASINSKY (*Arch. phys. nat.* [4] 32, (1911) 468; *C.-B.* 1912 I, 545).

d) *Thermoelektrische Eigenschaften.* — [Mit teilweiser Benutzung von WIEDEMANN (*Die Lehre von der Elektrizität*), s. S. 97].

α) *Thermoelektromotorische Kraft.* α<sup>1</sup>) *Trocken.* 1. *Platin gegen Platin.*  
 — Von w. zum k. Pt fließt bei Berührung ein Strom. BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* 23, (1823) 140) [Angaben für Temp.-Differenzen von 8° und 100° bzw. 250° für harte und weiche Drähte]; F. C. HENRICI (*Pogg.* 80, (1850) 169). Thermo-EMK. bei Berührung verschieden w. Platindrähte von verschiedenartiger Struktur in Nadelablenkungen des Galvanometers (Richtung des Stroms durch die Berührungsstelle von w. zu k.) zwischen 8° und 100°: beide Drähte hart 24, weich 22, der harte w. 13, der weiche w. 36; zwischen 8° und 250°: beide Drähte hart 84, weich 80, der harte w. 90, der weiche w. 90. MAGNUS (*Pogg.* 83, (1851) 469). Der erste Galvanometerausschlag zwischen verschieden w. Platindrähten bei Berührung ist den Temp.-Differenzen nahezu proportional. DUCHAM (*Proc. Edinb. Soc.* 7, (1871) 788). — Durch einen an einer Stelle zu einem Knoten geschürzten oder zu einer kleinen Spirale gewundenen und neben dieser Stelle erhitzten Platindraht fließt ein elektrischer Strom. BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* 31, (1829) 357). Zwischen gedehntem und ungedehntem Pt-Draht geht beim Erwärmen der Kontaktstelle ein Strom durch die erwärmte Stelle zum ungedehnten Draht, LE ROUX (*Ann. Chim. Phys.* [4] 10, (1867) 226), COHN (*Wied. Ann.* 6, (1879) 385); aber nur, wenn der Draht eine permanente Dehnung erhalten hat, bei temporärer Dehnung umgekehrt. W. THOMSON (*Phil. Trans.* 146, (1856) III, 698). Allseitig hydrostatisch komprimiertes Pt zeigt eine Thermo-EMK. gegen nicht komprimiertes. Sie beträgt bei einer Temp.-Differenz der Lötstellen von 1° (bei 58°) und einem Druck von 1 kg/qcm 18.6 × 10<sup>-12</sup> Volt. E. WAGNER (*Ann. Phys.* [4] 27, (1908) 980). — Flüssiges Pt gibt in der Knallgasflamme einen größeren Thermostrom als eben schmelzendes. V. B. LEWES (*J. Chem. Soc.* 69, 226; *C.-B.* 1896 I, 945). — In elektrolytisch zur Hälfte mit H beladenem Platindraht geht beim Erwärmen der Mitte ein Strom vom wasserstofffreien Teile durch die Mitte. KNOTT (*Proc. Edinb. Soc.* 33, (1887) 171; *Wied. Ann. Beibl.* 12, (1888) 114); MONCKMAN (*Proc. Roy. Soc.* 44, 226; *Wied. Ann. Beibl.* 12, (1888) 806). Bei Berührung einer glühenden mit CuO bekleideten Platinspirale mit einem k. Platindraht fließt ein Thermostrom vom k. zum h. Platin. FLEEMING JENKIN (*Rep. Brit. Assoc.* 1862 II, 173). Pt, das an beiden Enden um einen Pyrolusitstab gewickelt ist, gibt bei starkem Erhitzen des einen Endes in der Gasflamme eine Thermo-EMK. von etwa 0.102; ähnlich gegen Kupferkies 0.1 Daniell. BUNSEN (*Pogg.* 123, (1864) 505). — Ueber die Thermo-EMK. in einem monometallischen aus Pt bestehenden Stromkreis s. a. GAUGAIN (*Ann. Chim. Phys.* [3] 65, (1862) 76); ROSING (*J. russ. phys. Ges.* 30, (1898) 151).

2. *Gegen andre feste Stoffe.* — [Hier folgen nur die Angaben über solche Stoffe, die in der Anordnung des Handbuchs vorhergehen; Daten über Thermo-EMKK. von Platinlegierungen oder anderen Platinmetallen s. bei diesen.] — Stellung in der thermoelektrischen Reihe: Pd | Pt | Rh, SEEBECK (*Abh. Berl. Akad.* 1822/23, 265; *Pogg.* 6, (1826) 148); CUMMING (*Trans. Cambridge Phil. Soc.* 2, (1823) 47; *Ann. Phil.* 1823, 177; *Schw.* 40, (1824) 317); Pb | Pt | Sb. HANKEL (*Pogg.* 62, (1844) 197). Vom w. Pt fließt zum k. Metall ein Strom bei Berührung mit Sb, As, Pt, Cu, Ag, Pb, Sn, Zn, Fe, Hg, Ni, Au; zum w. Pt bei Berührung mit k. Wismut. EMMET (*Am. J. sci. (Sill.)* 25, (1834) 271; 26, (1834) 311). S. a. P. O. C. VORSSSELMANN DE HEER (*Pogg.* 47, (1839) 603; 49, (1840) 117); ROLLMANN (*Pogg.* 83, (1851) 77; 84, (1851) 275; 89, (1853) 90); GAUGAIN (*Compt. rend.* 36, (1853) 645; *Ann. Chim. Phys.* [3] 65, (1862) 91); A. ABT (*Centr.-Ztg. Opt. Mech.* 8, (1887) 183). — Die thermoelektrische Zahl (die von chemisch reinem Ag zu 0, die einer bestimmten käuflichen Kupfersorte zu 1 angenommen) ist für Draht 0.723. A. MATTHIESSEN (*Pogg.* 103, (1858) 414). — Bei reinem wird die thermoelektrische Stellung durch Anlassen nicht geändert. H. LE CHATELIER (*J. Phys.* [2] 6, 23; *Wied. Ann. Beibl.* 11, (1887) 352). Ueber Aenderung der thermoelektrischen Stellung des Pt mit den Temp.-Differenzen der Lötstellen s. HANKEL (*a. a. O.*, 491).

Der thermoelektrische Strom geht zwischen *Selen* und Pt vom k. zum h. Se. Beim Reiben von Pt mit Se geht ein Strom vom geriebenen zum nicht geriebenen Selen. BLONDLOT (*Compt. rend.* 91, (1880) 882; *Wied. Ann. Beibl.* 5, (1881) 199). Thermo-EMK. gegen *Kohle* 566 + 3.94 t, Neutralpunkt etwa  $-145^{\circ}$ . Der Wert ändert sich je nach der Struktur. BUCHANAN (*Phil. Mag.* [5] 20, (1885) 117; *Wied. Ann. Beibl.* 9, (1885) 593). EMK. gegen *Kalium* bei den Temp.-Differenzen  $t^{\circ}$  (die eine Verbindungsstelle konstant bei derselben Temp., nahe  $0^{\circ}$ , gehalten) in Mikrovolt [weitere Zahlen im Original]:

$t^{\circ}$	89.50	85.28	80.72	75.47	70.86	65.44	60.98	54.93	50.84
EMK.	840	800	760	710	670	620	580	520	480
$t^{\circ}$	45.48	40.24	35.14	28.64	21.22	17.70	13.56	10.18	6.82
EMK.	430	380	330	270	260	170	130	100	70;

gegen *Natrium*:

$t^{\circ}$	84.24	79.29	73.60	68.14	63.46	58.29
EMK.	170	160	150	140	130	120
$t^{\circ}$	52.79	47.58	41.51	37.32	32.16	12.64
EMK.	110	100	90	80	70	30

[Kurven im Original.] H. C. BARKER (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] 24, (1907) 165). Thermo-EMK. Pt | K s. a. bei NACCARI u. BELLATI (*N. Cimento* [2] 16, (1876) 5, 120). Thermo-EMK. beim Schmp. der Kombination *Wismut* | Pt (bezogen auf die von Cu | Nensilber = 1) 2.720. A. VON FITZ-GERALD-MINARELLI (*Ber. Wien. Akad.* [II] 71, (1875) 694). Thermo-EMK. Bi | Pt auch bei JOULE (*Phil. Trans.* 149, (1859) 91). Thermolemente aus *Tellur* und Pt sind 28 mal so empfindlich wie aus Pt und Konstantan. Der Widerstand beträgt zwischen 5 und 50 Ohm. L. W. AUSTIN (*Physikal. Z.* 12, (1911) 1226; *C.-B.* 1912 I, 466). Thermo-EMK. gegen *Zinn* zwischen  $0^{\circ}$  und  $100^{\circ}$ : DRAPER (*Phil. Mag.* [3] 16, (1840) 451). Thermo-EMK. gegen *Blei* 176 + 2.07 t. Neutralpunkt etwa  $-85^{\circ}$ . Der Wert ändert sich je nach der Struktur. BUCHANAN. Thermo-EMK. gegen Pb in C. G. S.-Einheiten bei den Temp.  $0^{\circ}$  und  $t^{\circ}$  [zwischenliegende Temp. im Original] nach J. DEWAR u. J. A. FLEMING (*Phil. Mag.* [5] 40, (1895) 106):

EMK.	-29630	-14670	-6830	-2080	+2800	+4980	+3520
$t^{\circ}$	+99.9	+61.1	+33.2	+11.6	-21.9	-56.7	-90.2
EMK.	+1010	-4150	-12040	-19220	-26590	-30930	
$t^{\circ}$	-109.3	-135.1	-161.1	-181.0	-196.3	-205.6	

Die Thermo-EMK. von Pt gegen Pb folgt für die Temp. der Lötstellen  $t_1$  und  $t_2$  der Formel  $E = (t_1 - t_2) [0.085 + 0.0046 (t_1 + t_2)]$ . AVENARIUS (*Pogg.* 119, (1863) 406). Thermo-EMK. Pb/Pt zwischen  $0^{\circ}$  und  $400^{\circ}$  bei TAIT (*Trans. Edinb. Soc.* 27, (1872/73) 125;



*Pogg.* 152, (1874) 427, 443). EMK. von reinem geschm. Pt gegen geschmiedetes Eisen von 0° bis 700°:  $-16.6t + 0.0096t^2$ , von 700° bis 1000°:  $-2.5t - 0.0105t^2$ . H. LE CHATELIER (*Compt. rend.* 102, 819; *Wied. Ann. Beibl.* 10, (1886) 416). Thermo-EMK. Fe/Pt zwischen 20° und 300° bei REGNAULT (*Mém. Acad. Sci.* 21, (1847) 240); zwischen 20° und 450° bei GAUGAIN (*Ann. Chim. Phys.* [3] 65, (1862) 5); von Pt gegen Fe und verschiedene Stahlorten zwischen 20° und 1200° bei BELLOC (*Compt. rend.* 131, (1900) 336; *Thèse, Paris* 1903); gegen eine Legierung von Fe und Ni bei hohen Temperaturen bei BELLOC (*Compt. rend.* 134, (1902) 105). Veränderlichkeit der Thermo-EMK. von Pt gegen eine Legierung von C, Fe und Ni zwischen 0° und 1200°: BOUDOUARD (*Rev. Mét.* 1, (1904) 80). Die Thermo-EMK. von reinem Elektrolyteisen gegen Pt zeigt einen kritischen Punkt bei 1020°. W. BRONIEWSKI (*Compt. rend.* 156, 699; *C.-B.* 1913 I, 1859). Ein Thermolement Fe-Pt wurde zur Messung hoher Temp. vorgeschlagen von POUILLET (*Compt. rend.* 3, (1836) 786). Die Thermo-EMK. von Pt gegen Fe ist in der Leere genau dieselbe wie an der Luft. C. A. YOUNG (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 20, (1880) 358; *Phil. Mag.* [5] 10, (1880) 450). Bei Berührung von k. oxydiertem Fe-Draht mit w. Platindraht geht ein positiver Thermostrom vom Fe durch die Berührungsstelle zum Pt, umkehrt bei Verwendung von blankem Fe-Draht. FRANZ (*Pogg.* 85, (1852) 388). Thermoelektrizität zwischen 0° und 20° (Zn gegen Cu = 1) zwischen Pt und Kupfer 8.55, Fe 36.07. [Berechnung der Werte für Sn, Ag, Zn, Au nach Original möglich.] A. C. BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* 41, (1829) 353; *Pogg.* 17, (1829) 545). Gegen Cu zwischen 0° und 36° bis 40° im Mittel 2.29 Millivolt, A. E. CASWELL (*Phys. Rev.* 33, (1911) 400); bei 60° + 7.9 Millivolt. E. WAGNER (*Ann. Phys.* [4] 27, (1908) 994). Die Intensität des zwischen Pt und den folgenden Metallen zwischen 0° und 50°, 100° oder 280° erzeugten Thermostroms verhält sich bei Cu wie 11 zu 26 zu 122, bei Fe wie 28 zu 56 zu 248. DRAPER (*Phil. Mag.* [3] 16, (1840) 451). Veränderlichkeit des Thermostroms gegen Fe mit der Temp. der Lötstellen auch bei REGNAULT (*Mém. Acad. Sc.* 21, (1847) 240). Thermo-EMK. zwischen 0° und 100° gegen Fe  $-0.0216842, Cu -0.05917$  Volt, CHASSAGNY u. ABRAHAM (*Compt. rend.* 111, (1890) 602); gegen Cu (Bi gegen Cu = 0.004826 der Kombination Cu | CuSO<sub>4</sub> | ZnSO<sub>4</sub> | Zinkamalгам) 0.000090, für eine andre Probe 0.000378. E. BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* [4] 8, (1866) 415). Die Thermo-EMK. eines Elements Pt/Cu steigt etwas schneller als die Differenz der Temp. der Lötstellen. [Zahlen im Original.] GAUGAIN (*Ann. Chim. Phys.* [3] 65, (1862) 5). Der Wechsel der Thermo-EMK. von reinem Pt gegen Cu bei verschiedenen Temp. der Lötstellen  $t_1$  und  $t_2$  ist in Mikrovolt  $\varepsilon$  nach K. NOLL (*Wied. Ann.* 53, (1894) 900) [Zahlen für unreine Platinsorten (bei 0° und 100° 648,51 bzw. 131.7 und entsprechend niedriger bei den andern untersuchten Temp.) im Original]:

$t_1$	0	18.5	18.4	0	56.43	96.05	0	99.61	99.74	0	99.29
$t_2$	100	99.56	99.52	57.0	99.58	137.5	137.7	182.1	197.78	216.75	216.95
$\varepsilon$	731.55	616.47	616.24	380.1	355.2	357.00	1081.8	828.26	1004.0	1954.6	1231.4

Ueber die Thermo-EMK. von Pt gegen Cu s. ferner E. EDLUND (*Pogg.* 143, (1871) 555); JÄGER u. DRESSLHORST (*Abh. Phys.-Techn. Reichsanst.* 3, (1900) 269; *Ann. Phys. Beibl.* 25, (1901) 20) [zwischen 18° und 100°]; gegen eine Legierung von Cu und Nickel: KLEMENCIC u. CZERMAC (*Wied. Ann.* 50, (1893) 175); HIEL (*Z. Elektrochem.* 9, (1903) 91). Thermo-EMK. Cuprooxyd | Pt für 0° bis 100°: 480 Millivolt | Grad. K. BÄDEKER (*Ann. Phys.* [4] 22, (1907) 766). Gegen Konstantan bei den Temp.  $t^0$  (gegen 10°) in Volt  $\times 10^3$  nach O. BERG (*Ann. Phys.* [4] 32, (1910) 516):

EMK.	$t^0$	-69.8	-11.8	0	+58.3	+80.9	+102.4
		2.416	0.668	0.300	1.591	(2.406)	3.145

Der eingeklammerte Wert ist wahrscheinlich infolge eines Irrtums falsch. BERG. Thermo-EMK. Pt | Platinoid (Legierung von Cu, Ni, W, Zn) zwischen 0° und 250°: BOTTOMLEY u. TANAKADATÉ (*Phil. Mag.* [5] 28, (1889) 163). Thermo-EMK. von Pt gegen Silber zwischen 4° und 48° (*Ag gegen Cu = 1*) 0.72, MATTHIESSEN (*Pogg.* 103, (1858) 412); zwischen 0° und 100°: DRAPER (*Phil. Mag.* [3] 16, (1840) 451). Theoretisches: W. BRONIEWSKI (*Rev. Mét.* 7, (1910) 348). Gegen Gold: In der Formel für die Thermo-EMK.  $e = -a + bt + ct^2$ , gültig zwischen den Grenz-Temp.  $t_1$  und  $t_2$ , sind a, 100 b, 10000 c bei verschiedenen Kombinationen ( $\alpha$  = mittlerer Temp.-Koeffizient des Widerstands zwischen 0° und 100°) [Vergleich der nach der Formel ber. und der gef. Zahlen im Original] nach L. HOLBORN u. A. DAY (*Ber. Berl. Akad.* 1899, 694):

	Au <sub>0</sub> -Pt	Au <sub>1</sub> -Pt	Au <sub>2</sub> -Pt	Ag-Pt
a	644	398	388	0
10 <sup>2</sup> × b	684.9	876.9	892.0	589.1
10 <sup>4</sup> × c	96.8	84.4	83.4	132.0
$t_1^0$	300	300	300	0
$t_2^0$	950	1050	1050	950
$\alpha$	0.00214	0.00389	0.00397	0.00405

Bei tiefen Temp. ist die Thermo-EMK. in Mikrovolt von Au bzw. Ag ( $\epsilon_1$  bzw.  $\epsilon_2$ ) gegen Pt nach HOLBORN u. DAY (a. a. O., 695):

$t^\circ$	+ 950	+ 450	— 80	— 185
	15532	5270	— 307	— 130
$\epsilon_1$	15612	5314	— 315	— 166
$\epsilon_2$	17484	5320	— 302	— 160

Thermo-EMK. gegen *Quecksilber* bei den Temp.-Differenzen  $t^\circ$  (die eine Verbindungsstelle konstant bei derselben Temp., nahe  $0^\circ$  gehalten) in Mikrovolt [Kurven im Original] nach

BARKER:

$t^\circ$	84.42	58.56	39.31	21.69	10.64
EMK.	50	40	30	20	10

Ein 70 cm langes Thermoelement aus 0,4 mm starkem Pt-Draht und einer 2 mm dicken Hg-Säule zeigt für  $150^\circ$  eine EMK. von rund  $10^{-6}$  Volt auf  $1^\circ$ . Unter einem Druck bis  $1400 \text{ kg/cm}^2$  (im Oelbade durch eine Kompressionspumpe) findet eine Abnahme von  $2.18 \times 10^{-6}$  Volt für  $1^\circ$  und  $\text{kg/cm}^2$  statt. H. HÖRIG (*Ann. Phys.* [4] 28, 371; *C.-B.* 1909 I, 1075). Die Thermo-EMK. von chemisch reinem Pt gegen Hg ist für hart gezogenes Pt +4.59, für ausgeglühtes —5.97. Bei zwei verschiedenen Proben von nicht reinem Pt unbekannter Herkunft waren die entsprechenden Thermo-EMKK. +81.02 und +77.07 bzw. +591.94 und 593.88. K. NOLL (*Wied. Ann.* 53, (1894) 895). Ueber die Thermo-EMK. von Pt gegen Hg s. ferner MATTEUCCI (*Pogg.* 47, (1839) 60); P. O. C. VORSELMANN DE HEER (*Pogg.* 47, (1839) 603; 49, (1840) 115). Thermokraft *Tantal*|Pt zwischen  $0^\circ$  und  $400^\circ$  in Mikrovolt

bei 3 verschiedenen Ta-Drähten:  $\frac{dE}{dt} = 0.26 + 0.0048t$  bzw.  $1.28 + 0.0068t$  bzw.  $2.20 +$

$0.0246t$  (wobei die EMK. mit zunehmender Reinheit des Ta wächst). H. PÉCHEUX (*Compt. rend.* 153, (1911) 1140; *C.-B.* 1912 I, 403). In der Formel für die Veränderlichkeit der EMK. von Pt gegen Metalle und Legierungen mit den Temp. der Lötstellen ( $t_1$  und  $t_2$ ):

$E = (t_1 - t_2) [b + c(t_1 + t_2)]$  ist  $10^9 b$  bzw.  $10^6 \frac{c}{b}$  bei Sn 349, 579; Pb 376, 479; Zn 608,

594; Cd 867, 519;  $\text{Sn}_2\text{Zn}$  392, 498;  $\text{SnZn}$  496, 528;  $\text{Sn}_3\text{Pb}$  389, 447;  $\text{Pb}_3\text{Sn}$  358, 575;  $\text{Pb}_4\text{Sn}$  410, 444;  $\text{Pb}_5\text{Sn}$  383, 496;  $\text{Pb}_2\text{Zn}$  464, 585;  $\text{PbZn}_2$  492, 528;  $\text{PbZn}_4$  573, 546; Mg 350, 468; ferner ist b für Bi | Pt 6.257, für Pt | Sb 3.241, c für Pt | Sb 0.00745. TIDBLOM

(*Lunds Årsskr.* [2] 10, (1873)). Thermo-EMK. von Pt gegen Zn, Sn, Pb, Fe, Cu, Ag, Au, (Ag, Au) zwischen  $0^\circ$  und  $100^\circ$ : A. C. BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* [2] 31, (1826) 371).

Relative Werte der Thermo-EMK. von Pt gegen Cu, Fe, Neusilber und Messing: A. ABT (*Centr.-Ztg. Opt. Mech.* 8, (1887) 183). Empfindlichkeit der Thermoelemente Au|Pt, Fe|Pt, Pt|Co, Pt|Ni, Manganin|Pt, Pt|Kruppin: F. SCHNITT (*Physikal. Z.* 10, (1909) 439).

Ueber die Grenze der Empfindlichkeit s. a. K. E. F. KROPP (*Physikal. Z.* 10, (1909) 438).

Umkehrung der Paare Ag | Pt, Al | Pt, Au | Pt, Cu | Pt, Pb | Pt, Pt | Zn, Pt | (Cu, Zn) zwischen  $250^\circ$  und  $-136^\circ$ : D. METZ (*Compt. rend.* 139, (1904) 447). Temp. des Neutral-

punktes (Temp., bei denen kein Strom fließt; Näheres im Original) für Pt gegen Cd  $-12.2^\circ$ , Ag  $-1.5^\circ$ , Cu  $+64^\circ$ , Messing  $+99^\circ$ , Pb  $+121^\circ$ , Sn  $+130^\circ$ , Pt II gegen Pb  $+36^\circ$ , Messing  $+38^\circ$ , Sn  $+44^\circ$ ; Pt III gegen Messing  $-14^\circ$ , Au  $-3.06^\circ$ . W. THOMSON

(*Phil. Trans.* 146, (1856) III, 698). Der Neutralpunkt liegt für Fe | Pt bei  $519^\circ$ . TAIT (*Proc. Edinb. Soc.* 8, (1872 73) 32; *Pogg.* 152, (1874) 427). Ueber die Lage des neutralen Punktes

gegen Pb (auch für Legierungen von Pt mit Ni, Ag und Ir) vgl. a. KNOTT u. MAC GREGOR (*Trans. Edinb. Soc.* 28, (1878) 321). Vgl. a. TAIT (*Nat.* 1873, 23. Mai; *Pogg.* 152, (1874) 427; *Proc. Edinb. Soc.* 7, (1872) 773) und CHASSAGNY u. ABRAHAM (*Compt. rend.* 111, (1890) 602, 732; 112, (1891) 1198; *Wied. Ann. Beibl.* 15, (1891) 117, 586;

*Ann. Chim. Phys.* [6] 27, (1892) 355; *Wied. Ann. Beibl.* 17, (1893) 143).

$\alpha^2$ ) In Elektrolyten. — Gegen k. Pt ist h. in k. W. befindliches Pt positiv, NOLL (*Schw.* 53, (1828) 273); WALKER (*Pogg.* 5, (1825) 327); ebenso in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:2) und NaCl-Lsg. ( $\frac{1}{100}$ ); auch in NaCl-Lsg. ( $\frac{1}{10}$ ), doch hier bei stärkerer Erhitzung negativ; überhaupt negativ in NaOH. WALKER. Ein h. Platindraht gegen einen zugleich eingesenkten k. ist positiv in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Hg(NO}_3)_2$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , KJ; negativ in  $\text{HCl}$ ,  $(\text{COOH})_2$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . sehr verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und in sehr verd. Lsgg. von  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{K}_3\text{Fe(CN)}_6$ . HENRICI (*Pogg.* 79, (1850) 171, 473). Durch Erwärmung von  $0^\circ$  bis  $100^\circ$  wird die EMK. von Pt gegen  $\text{HNO}_3$  mindestens um 0.05 vermehrt. A. VOLLER (*Pogg.* 149, (1873) 398). Von zwei Platindrähten, die in den Schenkeln eines U-Rohrs in dieselbe verschieden w. Lsg. tauchen, ist der h. Draht positiv in starker KOH, negativ in starker  $\text{HNO}_3$  (in verd. tritt keine EMK. auf),  $\text{HCl}$  und  $\text{K}_2\text{S}$ -Lösung. FARADAY (*Exp. Res. Ser.* 17, (1840) § 1932). In Pt in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  geht der positive Strom an der erwärmten Grenze

von der Fl. zum Metall, ebenso in  $K_2SO_4$ . H. WILD (*Pogg.* 103, (1858) 376). Zwei Platin-  
drähte in  $HNO_3$ ,  $HCl$ ,  $H_2SO_4$ ,  $NH_3$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $NaCl$ ,  $BaCl_2$ ,  $KNO_3$ -Lsgg. geben nach Er-  
hitzung des einen Galvanometerrausschläge. [Näheres im Original.] BECQUEREL (*Compt.*  
*rend.* 70, 1313; *C.-B.* 1870, 524). Gegen k. Pt verhält sich b. beim Einsenken in selbst  
sehr verd. alkal. Lsgg. positiv, in saure Lsgg. negativ. Einige Ausnahmen bei Königs-  
wasser, verd.  $HCN$  und saurem Natriumtartrat. Bei längerem Erwärmen steigt die Strom-  
stärke in  $K_2CO_3$  und  $KOH$ ; in  $NiBr_2$ -Lsg. bis etwa  $60^\circ$  nahezu proportional der  
Temp.-Erhöhung (wobei das h. Pt negativ ist). Danach nimmt sie wieder ziemlich regel-  
mäßig ab. [Weitere Angaben in den Originalen (*Phil. Mag.* [4] 13, (1857) 1; 43, (1872) 54;  
*Proc. Roy. Soc.* 19, (1871) 324; 27, 513; *Wied. Ann. Beibl.* 2, (1878) 617; *Proc. Roy. Soc.*  
31, (1881) 244).] G. GORE bei WIEDEMANN (*Die Lehre v. d. Elektrizität*, 2. Aufl., Braun-  
schweig 1894, II, 306). Thermo-EMK. zwischen Pt und  $PtCl_2$ : E. BOUTY (*Compt. rend.*  
90, 917; *J. Phys.* 9, 229; *Wied. Ann. Beibl.* 4, (1880) 679). Thermoketten  $Pt | \frac{1}{2} n.$   
 $KCl | Pt$  und andere: B. KANIEWSKI (*J. russ. phys. Ges.* 41, 115; *C.-B.* 1909, I, 1958).  
Das Skinner-Case'sche elektrolytische Thermoelement  $Sn | CrCl_3 | Pt$ : R. KREMANN (*Nernst-*  
*Festschr.* 234; *C.-B.* 1912 II, 796); KREMANN u. F. NOSS (*Monatsh.* 34, 7; *C.-B.* 1913, I,  
1168). — Thermostrome zwischen h. und k. in geschm. Salze tauchendem bzw. sie berührendem  
Pt (auch Pt gegen Pd, Cu, Fe, Au, Ag) und zwischen mit Glas überzogenem Pt  
gegen erhitztes Pt bei ANDREWS (*Phil. Mag.* [3] 10, (1837) 433; *Pogg.* 41, (1837) 164;  
*Proc. Roy. Soc.* 38, (1885) 216; *Wied. Ann. Beibl.* 9, (1885) 684); BÖTTGER (*Pogg.* 50, (1840)  
58); HANKEL (*Pogg.* 103, (1858) 612; *Abh. Sächs. Ges.* 6, (1852) 225).

β) Sonstiges. — Theoretisches über Thermo- und Kontaktelektrizität: N. A. HESE-  
HUS (*J. russ. phys. Ges.* 39, 1; *C.-B.* 1907 II, 1375). — Thermische Wrkgg. des Stroms  
in Pt: RIESS (*Pogg.* 65, (1845) 481); CHILDREN (*Gilb.* 52, (1816) 353); DAVY (*Gilb.* 71,  
(1822) 259); E. BECQUEREL (*Archives de l'Él.* 3, (1843) 181; *Ann. Chim. Phys.* [3] 9, (1843)  
21); LENZ (*Pogg.* 61, (1844) 18); BOTTO (*Archives de l'Él.* 5, (1845); PERRY (*Rep. Brit.*  
*Assoc.* 1884; *Wied. Ann. Beibl.* 14, (1890) 56); J. MÜLLER (*Fortschr. Physik* 1849, 384;  
*Lehrb.*, 7. Aufl., 1868, 299; *Ber. naturf. Ges. Freiburg i. B.* 6, (1873) 97); ZÖLLNER  
(*Basler Verh.* [3] 2, (1859) 311); PREECE (*Proc. Roy. Soc.* 36, (1884) 464; *Wied. Ann.*  
*Beibl.* 9, (1885) 52); DE LA RIVE (*Traité d'Electr.* 1856, II, 186); GROVE (*Phil. Mag.* [3]  
27, (1845) 445; 35, (1849) 114; *Pogg.* 71, (1847) 194; 73, (1848) 366); VIARD (*Ann. Chim.*  
*Phys.* [3] 43, (1855) 304). — Durch Stromdurchgang in Platindraht verursachtes Tönen:  
PREECE (*Proc. Roy. Soc.* 30, (1880) 408; *Wied. Ann. Beibl.* 4, (1880) 678; *Dingl.* 253, (1884)  
200; *Wied. Ann. Beibl.* 8, (1884) 720); FERGUSON (*Proc. Edinb. Soc.* 10, (1879/80) 700);  
*Wied. Ann. Beibl.* 5, (1881) 217); ARGYROPULOS (*Wied. Ann.* 41, (1890) 503). — Mecha-  
nische Wrkgg. des elektrischen Stroms: VON QUINTUS ICIUS (*Pogg.* 101, (1857) 86);  
NAHRWOLDT (*Wied. Ann.* 31, (1887) 467); BERLINER (*Wied. Ann.* 33, (1888) 289); EDLUND  
(*Pogg.* 129, (1866) 15; 131, (1867) 337); H. STREINTZ (*Ber. Wien. Akad.* [II] 67, (1873) 323;  
*Pogg.* 150, (1873) 368); F. EXNER (*Pogg. Ergänz.* 7, (1876) 59; *Ber. Wien. Akad.* [II]  
75, (1877) 373; *Wied. Ann.* 2, (1877) 100); GROVE (*Pogg.* 63, (1844) 430). Näheres über  
die hier verzeichneten Unterr. sowie fernere Literatur bei WIEDEMANN (*a. a. O.*, II, 226).  
Thermoelektrischer Effekt von Longitudinaltension in Platin: K. T-URUTA (*J. Imp. Univ.*  
*Japan* 9, (1895/96) 53). Einfluß von Striktion auf die thermoelektrischen Eigenschaften  
des Platins: G. MEYER (*Wied. Ann.* 59, (1896) 134). — Verschiedenheiten verschiedener  
Sorten von Pt in thermoelektrischer Hinsicht: J. L. HOORWEG (*Wied. Ann.* 9, (1880) 562).  
— Bezeichnet J die Stromstärke, d die Dicke des Drahts in mm, so hängt  
die Wärmewirkung des elektrischen Stroms ab von der Formel  $J = ad^{\frac{1}{2}}$ ,  
wo  $a = 40.4$  ist. W. H. PREECE (*Proc. Roy. Soc.* 43, 280; 44, 109; *J. B.*  
1888, 371). Ueber Wärmewirkung beim Stromdurchgang durch Platindraht s. a. R. T.  
GLAZEBROOK, W. R. BOUSFIELD u. F. E. SMITH (*Proc. Roy. Soc.* [A] 85, (1911) 541; *C.-B.*  
1912 I, 5). — Die latente Verdampfungswärme eines Elektrons beim absoluten  
Nullpunkt beträgt 5.34 Volt oder  $8.32 \times 10^{-12}$  Erg. O. W. RICHARDSON  
u. K. T. COMPTON (*Phil. Mag.* [6] 24, (1912) 138).

Der Thomseffekt ist negativ und ändert sich nur wenig mit der Temp.  
Die gef. Werte ordnen sich sämtlich dem Kurvenzug gut ein und liegen  
[ausführliche Zahlenangaben im Original] für  $\sigma \times 10^6$  zwischen 8.79 und 9.69.  
O. BERG (*Ann. Phys.* [4] 32, (1910) 517). Beim Stromdurchgang fließt die  
Wärme von den wärmeren zu den kälteren Stellen in der Richtung des  
negativen Stroms. W. THOMSON (*Phil. Trans.* 146, (1856) III, 661). Vgl. hierzu  
ä. die relative thermoelektrische Wrkg. des Stromdurchgangs durch Pt bei LE ROUX (*Ann.*

*Chim. Phys.* [4] 10, (1867) 258). Beim Uebergang von einer  $44.5^{\circ}$  w. Stelle zu einer  $45.5^{\circ}$  w. erzeugt ein Strom von 1 Amp. in Pt außer der nach dem Joule'schen Gesetz entstehenden Wärme noch eine Wärmemenge von  $0.0,125$  Kal. H. HAGA (*Ann. éc. polyt. Delft* 3, (1887) 43; *Wied. Ann. Beibl.* 11, (1887) 593). Zur Beobachtung des Thomsoneffekts eignet sich sehr gut ein Platindraht, den man durch den elektrischen Strom zum Glühen bringt. J. WEISS (*Z. phys.-chem. Unterr.* 24, 344; C.-B. 1912 I, 876).

**Peltiereffekt:**  $+0.85$  (ber. nach der Thomson'schen Gleichung:  $0.66$ ). A. E. CASWELL (*Phys. Rev.* 33, (1911) 401). Nach EDLUND (*Pogg.* 143, (1871) 404, 534; vgl. a. *Pogg.* 140, (1870) 435):  $1.02$  ( $1.23$ ); nach JAHN (*Wied. Ann.* 34, (1888) 755):  $0.37$  ( $0.38$ ). [Die von JAHN und von EDLUND gegebenen Daten nach CASWELL. — Ueber den Peltiereffekt zwischen Pt und verd.  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$  und Lsgg. von NaCl,  $K_2SO_4$ , KBr s. GILL (*Wied. Ann.* 40, (1890) 115).

e) **Lichtbogen.** — Nächst Ag und Au liefert (von den untersuchten Metallen) Pt den kürzesten und dunkelsten Lichtbogen. GROVE (*Phil. Mag.* [3] 16, (1840) 480). — Minimalspannung des Lichtbogens zwischen Platin-Elektroden 27.4 Volt. VON LANG bei WINKELMANN (*Handb. Phys.*, 2. Aufl., Leipzig 1905, IV<sup>a</sup>, 518). Als Lichtbogenelektroden zeigen Platinelektroden (von 5 mm Durchmesser) in horizontaler Stellung bei einer Entfernung von 2 mm etwa 35 Volt. Sind beide sorgfältig mit Kupferdraht umwickelt, so sinkt die Potentialdifferenz auf 26. Mit Hg-Kühlung konnten brauchbare Ergebnisse nicht erhalten werden. Es ist  $e = 28.0 + 4.1 l \pm 1.8$  Volt, E. LECCHER (*Wied. Ann.* 33, (1888) 626); für Gleichstrom =  $24.29 + 4.80 l + \frac{20.33 l}{i}$  (wo  $l$  die

Länge des Bogens,  $i$  die Stromstärke bedeutet). C. E. GUYE u. L. ZÉBRIKOFF (*Compt. rend.* 145, (1907) 169; *Physikal. Z.* 8, (1907) 704; s. a. *Arch. phys. nat.* [4] 24, (1907) 549; C.-B. 1908 I, 915). EMK. des Wechselstrombogens zwischen Platinelektroden (bei 40 cm Hg Druck, einer Elektrodenentfernung von 4 mm, 0.1 Amp. und einer Frequenz von 50) 47.2 Volt. GUYE u. A. BRON (*Arch. phys. nat.* [4] 25, (1901) 453; *Compt. rend.* 146, (1908) 1091). — Spannung des Lichtbogens zwischen Platinelektroden in N bei Atmosphärendruck 30 Volt für 4.5 Amp. und eine Elektrodenentfernung von 1.5 mm (für Luft ber. 36 Volt). L. ARONS (*Verh. Ges. Naturf. München* 1899 II, 61). — Grenzstromstärke bei einer EMK. von 430 Volt, kleiner Selbstinduktion und dem Elektrodenabstand 1.8 mm: 1.5 Ampere. J. STARK (*Ann. Phys.* [4] 12, (1903) 699). — Ist von den Elektroden die negative Pt (oder auch Fe), so ist die Entladung des Lichtbogens eine diskontinuierliche. [Näheres im Original.] LECCHER (*a. a. O.*, 637). — Bei B. eines Lichtbogens in N an Platinelektroden bildet sich ein äußerst feiner Anflug, wohl von Platinnitrid. L. ARONS (*Naturw. Rdsch.* 14, 453; C.-B. 1899 II, 643).

f) **Elektromotorisches Verhalten.** — [Mit teilweiser Benutzung von WIEDEMANN (*Die Lehre v. d. Elektrizität*), s. S. 97. Die angegebenen Zahlen beziehen sich, wo nicht anders angegeben, auf Daniell = 100; Daniells sind mit  $\delta$  bezeichnet.]

f<sup>1</sup>) **Platinelektroden allein.** a) **Eine Elektrode.**  $\alpha^1$ ) **Ältere Angaben.** — Pt wird in reinem W. schwach negativ, in verd., stark konz. und käuflicher  $HNO_3$ , verd.  $H_2SO_4$  und konz.  $ZnSO_4$ -Lsg. positiv. Die EMK. von W. | Pt liegt zwischen denen von Zn | Pt und W. | Zink. BUFF (*Ann.* 42, (1842) 5, 7; 45, (1844) 137). Gewöhnliches Pt ist gegen  $H_2SO_4$  negativ, mit H beladenes positiv. BUFF (*Ann.* 41, (1842) 140). Ist in Berührung mit W. nach Einw. von H elektrisch negativ, von O und J-Dampf positiv. [Verhalten beim Erhitzen im Original.] BECQUEREL (*Compt. rend.* 70, 1313; C.-B. 1870, 523). Wird in dest. W., verd.  $H_2SO_4$  und  $HNO_3$  stark positiv. C. CAPPA (*Atti di Torino* 13; *Wied. Ann. Beibl.* 2, (1878) 706). Spannung von poliertem Pt gegen W. (Zn | Cu = 100) beim ersten Eintauchen  $-14$  (von frisch geteilt  $+10$ ), nach einiger Zeit  $+16$ , beim Aufbewahren an der Luft unverändert. HANKEL (*Abh. Sächs. Ges.* 7, (1865) 585; *Pogg.* 126, (1865) 286). Spannung gegen W. (Zn | Cu = 100):  $-44.7$  (ber. aus Zn | Pt = 123). GERLAND (*Pogg.* 133, (1868) 513).

$\alpha^2$ ) *Potentiale*. — Reines Pt gibt mit  $H_2O$ ,  $H_2SO_4$ ,  $CuSO_4$  keine Potentialdifferenz. F. EXNER u. J. TUMA (*Ber. Wien. Akad.* [II] 97, (1888) 927). — „Absolutes“ elektrolytisches Potential, bezogen auf die n.-HgCl-Elektrode in KCl und auf n. Ionen-Konz.:  $< -1.140$  Volt. N. T. M. WILSMORE (*Z. physik. Chem.* 35, (1900) 291). — EMK. gegen dest. W. 0.285 bis 0.345 Volt, bei  $16.5^\circ$  konz. Alaun-Lsg.  $+0.246$ , NaCl-Lsg. (D.<sup>20.5</sup> 1.18)  $-0.856$ , bei  $15.5^\circ$  konz.  $NH_4Cl$ -Lsg.  $-0.057$ , konz.  $H_2SO_4$  1.600 bis 1.300, konz.  $HNO_3$  0.672 Volt. AYRTON u. PERRY (*Proc. Roy. Soc.* 27, (1878) 196; *Phil. Trans.* 171, (1880) 15; *Wied. Ann. Beibl.* 4, (1880) 665). Abs. Potential von Pt + Luft gegen  $H_2SO_4$  der Aeq.-Konz. 2.0, 1.0 und 0.1:  $-1.341$ ,  $1.325$  und  $1.219$  Volt; gegen KOH der Aeq.-Konz. 1.0:  $-0.492$ . Bei einer polarisierenden EMK. vom Werte x ist das abs. Potential ( $\epsilon$ ) einer Platinspitze gegen n.  $H_2SO_4$ :

x	1.200	1.220	1.240	1.260	1.280	1.300
$\epsilon$	0.248	0.245	0.243	0.240	0.237	0.233

W. OSTWALD (*Z. physik. Chem.* 35, (1900) 339). Natürliches Potential in n.  $H_2SO_4$  gegen die Normal-H-Elektrode (= 0) für platinirtes  $-0.88$ , für glattes  $-0.73$  Volt. E. MÜLLER (*Z. anorg. Chem.* 26, (1901) 56). In anhydridhaltiger  $H_2SO_4$  nimmt das Potential von Zn, Cu, Ag gegen Pt bei allmählichem Zusatz von W. ab und erreicht schließlich einen konstanten Wert. F. BERGIUS (*Z. physik. Chem.* 72, (1910) 357). Abs. Potential von mit Platinschwarz überzogenem Pt in n.  $PtCl_4$ -Lsg.  $-1.140$  Volt. B. NEUMANN (*Z. physik. Chem.* 14, (1894) 213). Das Potential  $Pt/H_2SO_4$  wird, wenn man  $NbO_2$  auf das Pt bringt, stärker positiv (0.590 gegen 0.825 Volt). F. OTT (*Elektrol. Redukt. der Niobsäure, Dissert., München [Techn. Hochschule] 1911, 51*). Potential der Platinelektrode in  $Na_2S$ -Lsgg. der Normalitäten n. nach F. W. KÜSTER u. W. LOMMEL (*Z. Elektrochem.* 8, 496; C.-B. 1902 II, 618) in Mikrovolt:

n.	1	1.25	1.5	2	3	4	4.84
$\epsilon$	799	787	766	750	730.5	677.3	600.0

Potential von Pt in mit S gesättigten  $Na_2S$ -Lsgg. verschiedener Konz. bei  $25^\circ$  (gemessen gegen die Hg | HgCl, n. KCl-Elektrode bei  $25^\circ$ ) (x = Zahl der At. S in  $Na_2S_x$ , n. = Normalität des  $Na_2S_x$ , p = Spannung in Volt):

x	4.47	4.67	4.84	4.98	5.12	5.22	5.24	5.20	5.04	4.45
n.	4	2	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{16}$	$\frac{1}{32}$	$\frac{1}{64}$	$\frac{1}{128}$
p	0.6211	0.6087	0.6000	0.5916	0.5836	0.5758	0.5683	0.5603	0.5523	0.5411

Der Temp.-Koeffizient ist sehr klein, 0.00052 bzw. 0.00059. [Einfluß von KOH und NaCl-Zusatz im Original.] Das Hg der Normalelektrode ist stets positiver Pol, das Pt im Sulfid negativer, sodaß sich Hg und S an den Elektroden abscheiden. Potential von Pt in mit  $H_2SO_4$  gesättigter  $4n.Na_2S$ -Lsg.  $+0.0611$  Volt, in der  $\frac{1}{32}n.$ -Lsg.  $\pm 0.0$ , in noch verdünnteren Lsgg. negativ. KÜSTER (*Z. anorg. Chem.* 44, (1905) 439). EMK. in KCN-Lsgg. der Konz.  $\frac{n}{1}$ ,  $\frac{n}{10}$  und  $\frac{n}{100}$ :  $-0.40$ ,  $-0.46$  und  $-0.50$  Volt. [Kurve im Original.] S. B. CHRISTY (*Elektrochem. Z.* 8, (1901/02) 105). Potentiale gegen  $K_2Cr_2O_7$   $-1.063$ ,  $H_2Cr_2O_7$   $-1.397$ ,  $NaHSO_3$   $-0.662$ ,  $K_4Fe(CN)_6$   $-0.593$ ,  $HNO_3$   $-1.259$ ,  $FeSO_4$  neutral  $-0.635$  Volt. NEUMANN (*a. a. O.*, 228). Das Potential gebräuchlicher Depolarisatoren (n.-Lsgg.) gegen Pt in  $\frac{1}{100}$  Volt ist nach W. D. BANCROFT bei WINKELMANN (*Handb. Phys.*, IV<sup>a</sup>, 211):

KMnO <sub>4</sub>	Cl in KCl	MnO <sub>2</sub> in KCl	Br in KBr	HClO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Br in KOH
176	167	163	143	142	140	132
HClO <sub>4</sub>	HNO <sub>3</sub>	FeCl <sub>3</sub>	Cl in KOH	KNO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	J in KJ
127	126	124	119	114	106	89

— Kontaktpotentialdifferenz von Pt gegen Aethylmalonat ( $K=10.7$ )  $-0.054$  Volt ( $H_2O$ ,  $K=80$ )  $-0.031$ ). E. F. BURTON (*Phil. Mag.* [6] **11**, (1906) 446). — Das Potential ist in geschm. NaOH von  $330^{\circ}$  bis  $650^{\circ}$  völlig identisch mit denen von Fe, Co, Ni, Au, Ag, Cu, Konstantan und  $Fe_3O_4$ . P. BECHTEREFF (*Iswiest'ja Petersb. Polytechn.* **15**, (1911) 443; *C.-B.* 1912 I, 107). — Daß Platinelektroden in Eisensalz-Lsgg. ein wohl definiertes Potential zeigen, liegt an der katalytischen Wirksamkeit des Pt auf die Rk. zwischen O und H und den Fe-Ionen. C. FREDENHAGEN (*Z. anorg. Chem.* **29**, (1902) 407). — Es lassen sich Platinelektroden herstellen, die bei Benutzung als H-Elektroden in 0.1n.  $HNO_3$  eine Abweichung vom Mittelwert um weniger als 0.10 Millivolt zeigen. N. E. LOOMIS u. S. F. ACREE (*Am. Chem. J.* **46**, (1911) 585; *C.-B.* 1912 I, 544). — Das Verschwinden der Potentialdifferenz zwischen Cu und Pt in der Kette  $Cu | CuSO_4 | Pt$  rührt daher, daß der Potentialsprung am Pt allmählich den gleichen Wert annimmt, wie er am Cu von vornherein vorhanden war; Cu ändert sich also nicht, sondern nur das Pt. Für diesen Ausgleich wesentlich ist das an der Berührungsstelle von Cu und  $CuSO_4$  gebildete  $Cu_2SO_4$ , dessen Ausbreitung in der ganzen Lsg. die Neigung zur Cu-Abscheidung und damit auch das Potential des Cu an Pt überträgt.  $CO_2$  ist auf die Uebertragung ohne Einfluß. Die Wirkg. der Temp. auf die Erscheinung macht sich in der von der Theorie verlangten Weise geltend. Daß das  $Cu_2SO_4$  die angegebene Rolle spielt, läßt sich dadurch nachweisen, daß man mit Hilfe verschiedener an  $Cu_2SO_4$  gesättigten  $CuSO_4$ -Lsgg. sämtliche Potentiale, vom Verschwinden des O-Potentials ab bis zum Cu-Potential selbst auf das Pt „aufdrücken“ kann. Dabei wird Pt erst O-Elektrode, dann sauerstofffrei, eigentliche Platinelektrode, darauf Legierungselektrode mit verschiedenem Gehalt an Cu und endlich reine Cu-Elektrode. F. FISCHER (*Z. physik. Chem.* **52**, (1905) 88). Vgl. hierzu die Prioritätsforderung und die Anmerkungen von R. LUTHER (*Z. physik. Chem.* **52**, (1905) 626). Beim Einstellen von Pt in mit Cu-Ionen gesättigte Lsg. von Cuprisalz werden die optischen Eigenschaften der Grenzschicht nicht geändert, sodaß sich keine Legierung bildet. W. J. MÜLLER u. KOENIGSBERGER (*Ber. d. physik. Ges.* **4**, (1906) 545; *Physikal. Z.* **7**, (1907) 796; *C.-B.* 1907 I, 925).

β) *Elektrolyte zwischen Platinelektroden.* — [Hier folgen Angaben solcher Ketten, in denen Pt nicht als indifferentere Elektrode anzusehen ist oder von den betreffenden Forschern angesehen wurde. Vgl. R. ADEGG, FR. AUERBACH, R. LUTHER (*Messungen elektromotorischer Kräfte galvanischer Ketten mit wässrigen Elektrolyten, Halle a. S.* 1911, 2), auf welche Publikation hinsichtlich der Ketten mit indifferenten Elektroden ( $H_2$ ,  $O_2$  usw.) hiermit verwiesen sei. Speziell auf Pt bezügliche Angaben über Gaselektroden s. bei γ) und bei Elektrolyse.]

β<sup>1</sup>) *Qualitative Angaben.* — Stärkere Ströme als mit der Kette  $Pt | KOH | HNO_3 | Pt$ , BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* **23**, (1823) 244), erhält man mit der Kombination  $Pt |$  konz.  $H_2SO_4$  oder  $K_2SO_3$  |  $HNO_3$  oder Chromsäure | Pt. Sie bleiben unverändert, wenn man zwischen die beiden Lsgg.  $H_2SO_4$  schaltet, während sie beim Ueberschieben der  $HNO_3$  mit verd.  $H_2SO_4$  und Eintauchen des Pt in diese stark abnehmen. MATTEUCCI (*Compt. rend.* **32**, (1851) 145). Ströme zwischen Platinschwamm und Pt in konz.  $HNO_3$  bei BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* **24**, (1823) 342; *Traité d'Électr.* 1834, II, 91, 94); QUINCKE (*Pogg.* **107**, (1859) 9). Zwei in KOH und Säure eintauchende und durch ein Reagenzglas getrennte Platindrähte geben eine EMK. HOPKINSON (*Proc. Roy. Soc.* **24**, (1876) 183). — Pt verhält sich in konz.  $H_2SO_4$  und HCl negativ, in konz. KOH bzw. NaOH und NaCl positiv gegen Pt in mehr verd. Lsg. WALKER (*Pogg.* **4**, (1825) 321). Pt in verd. HCl gibt gegen Pt in konz. nur einen sehr schwachen Strom, in verd. KOH gegen konz. gar keinen. FARADAY (*Exp. Res. Ser.* **17**, (1840) § 1975 ff). EMK. der Kombinationen  $Pt | KOH | HNO_3 | Pt$  und  $H_2O | KOH | HNO_3 | Pt$  bei verschiedenen Konz. bei WORM-MÜLLER (*Unters. üb. Flüssigkeitsketten, Leipzig 1869; Pogg.* **140**, (1870) 114, 380). In einer Kette  $Pt | PtCl_4$  verd. |  $PtCl_4$  konz. | Pt geht ein Strom in der Richtung der Schreibweise. BLEEKRODE (*Pogg.* **142**, (1871) 611). — Mit P geriebenes Pt ist gegen reines Pt beim Eintauchen in verd. Säure positiv. SCHÖNBEIN. — Zwischen Platinelektroden geht ein Strom in der Richtung der Schreibweise in folgenden geschm. Kombinationen:  $PbO | Sb_2O_3$  oder  $H_2PO_4$ , KCl |  $PbCl_2$  oder  $AgCl$  oder  $HgCl_2$ . DULK u. MOSER (*Dove's Repert.* **2**, (1838) 115). — EMKK. in Ketten aus verschiedenen Elektrolyten mit Platinelektroden bei HENRIOT (*Pogg.* **47**, (1839) 431); WALKER; DE LA RIVE (*Ann. Chim. Phys.* **39**, (1828) 297; *Pogg.* **15**, (1829) 102); JACOBI (*Pogg.* **69**, (1850) 207). EMK. zwischen Pt-Elektroden (Drähten) in zwei verschiedenen Elektrolyten (88 Kombinationen) auch bei PAGLIANI (*Atti di Torino* **21**, (1886) 518; *Wied. Ann. Beibl.* **10**, (1886) 710). — Die EMK. von Platinelektroden (große platierte Elektrode und glatte Spitze von wenigen mm Länge) in Alkoholen in alkoh. Lsgg. nimmt ab mit dem Kleinerwerden des Verhältnisses zwischen den aktiven Oberflächen der beiden Elektroden. Bleibt dieses gleich, so nimmt die EMK. mit dem Abnehmen der

Konz. von Natriummethylat in  $\text{CH}_3\text{OH}$  ebenfalls, doch nur wenig, ab. Die Werte der EMKK. für Natriummethylat bzw. -Aethylat bzw. -Propylat in Methyl-, Aethyl-, Propylalkohol sind ungefähr gleich. Lsgg. von NaOH in Methyl- und Aethylalkohol geben geringere Werte, einen noch kleineren Methylalkohol in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg.; NaOH-alkal. Lsgg. von Methylalkohol liefern ziemlich konstante Werte. [Ausführliche Zahlenangaben (auch für eine Kombination mit Formaldehyd) und Theoretisches im Original.] A. BRINGHENTI (*Gazz. chim. ital.* 36, (1906) I, 200).

$\beta^2$ ) *Zahlenwerte.* — Die EMK. von Pt (Mikrovolt) in verschiedenen Lsgg. der Konz. 0.05 g-Aeq. im l war an 4 verschiedenen Elektrodenpaaren (I bis IV) nach Z Stunden Zeit nach dem Ansetzen nach E. WARBURG (*Wied. Ann.* 38, (1899) 342):

Lösung	Z	I	II	III	IV
$\text{H}_2\text{O}$	{24	47		60	58
	{48	66			62
$\text{MgCl}_2$	{12	18		27	42
	{36	36	18	26	50
$\text{MgSO}_4$	{6	40		78	56
	{24	47		98	
$\text{KNO}_3$	{6	34		39	18
	{24	79		45	29
$\text{KNO}_3 + \text{KCl}$	{48	26		43	52
	{72	29		57	73
$\text{H}_2\text{SO}_4$	{24			20	14
	{48			18	15

EMK. von Pt |  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\frac{1}{10}$ ) |  $\text{KOH}$  ( $\frac{1}{10}$ ) | Pt: 68 bis 70, Pt |  $\text{AgNO}_3$  ( $\frac{1}{10}$ ) |  $\text{NaNO}_3$  (konz.) | Pt: 8, Pt |  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$  (konz.) |  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$  ( $\frac{1}{10}$ ) | Pt: 21. RAOULT (*Ann. Chim. Phys.* [4] 2, (1864) 345). Pt |  $\text{H}_2\text{SO}_4$  |  $\text{HNO}_3$  | Pt: 50.6. BRANLY (*Ann. Ec. norm.* [2] 3, (1873) 225). Pt |  $\text{HNO}_3$  |  $\text{KOH}$  (1 T. auf 6 T. W.) | Pt: 73.7, Pt |  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 T. auf 5 bzw. 8 T. W.) |  $\text{KOH}$  (1 T. auf 7 bzw. 4 T. W.) | Pt: 53.0 bzw. 47.5. POGGENDORFF bei WIEDEMANN (*a. a. O.*, 786). Pt in  $\text{HNO}_3$  gegen Pt in  $\text{KOH}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : 31, 55, 17, 37. JOULE (*Phil. Mag.* [3] 24, (1844) 113). — EMK. von blankem gegen platinirtes Pt in NaOH und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : F. PLZÁK (*Z. anorg. Chem.* 32, (1902) 385). — In der Kette Pt | verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  | verd.  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  | Pt wirkt  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  primär als erregende Substanz im Stromkreise. Pt in  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  gegen Pt in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gibt beim ersten Eintauchen eine EMK. von etwa 0.3  $\delta$ , nach 20 Minuten 0.4 und nach 24 Stdn. 0.05 (ber. aus unpolarisierbaren Ketten mit Hg [s.  $f^2$ ,  $\beta^2$ ]): 0.61. RICHARZ (*Z. physik. Chem.* 4, (1889) 18; *Wied. Ann. Beibl.* 14, (1890) 58). — EMK. in  $\frac{1}{2}$   $\delta$ . von Platinelektroden in verschiedenen konz.  $\text{PtCl}_4$ -Lsgg. (die konz. Lsg. hat D. 1.210, die Richtung des Stroms geht von der konz. zur verd. Lsg.): konz. gegen W.: 2.856, gegen Lsgg. der Verd.  $\frac{1}{1024}$ : 1.158,  $\frac{1}{256}$ : 0.929,  $\frac{1}{64}$ : 0.704,  $\frac{1}{32}$ : 0.462,  $\frac{1}{8}$ : 0.231,  $\frac{1}{2}$ : 0.116; Lsg. von Verd.  $\frac{1}{8}$  gegen Verd.  $\frac{1}{1024}$ : 0.840,  $\frac{1}{256}$ : 0.590,  $\frac{1}{64}$ : 0.357,  $\frac{1}{16}$ : 0.115,  $\frac{1}{4}$ : 0.114, konz. Lsg. 0.350; Lsg. von Verd.  $\frac{1}{512}$  gegen Verd.  $\frac{1}{256}$ : 0.122,  $\frac{1}{64}$ : 0.370,  $\frac{1}{16}$ : 0.588,  $\frac{1}{4}$ : 0.829, konz. Lsg. 1.050; Lsg. von Verd.  $\frac{1}{4096}$  gegen  $\frac{1}{2048}$ : 0.119, Verd.  $\frac{1}{4096}$  gegen  $\frac{1}{1024}$ : 0.239. A. VON ECCHER (*N. Cimento* [3] 5, 5; *Wied. Ann. Beibl.* 3, (1879) 517). — EMK. von Pt gegen elektrolytisch mit Peroxyhydraten überzogenes: gegen  $\text{Ag}_2\text{O}$  in  $\text{AgNO}_3$  80,  $\text{PbO}_2$  in  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  70,  $\text{MnO}_2$  in  $\text{MnSO}_4$  12, RAOULT (*Ann. Chim. Phys.* [4] 2, (1864) 371); gegen  $\text{Mn}(\text{OH})_4$  in W. mit etwas Alkali-mangandoppelsulfat 0.17  $\delta$ , gegen  $\text{Pb}(\text{OH})_4$  in W. mit etwas Alkalieitartrat 0.26  $\delta$ ; bei geringer Dicke der Schicht fällt die EMK. ab, für  $\text{Mn}(\text{OH})_4$  von 2.3  $\mu\text{v}$ , für  $\text{Pb}(\text{OH})_4$  von 4.8  $\mu\text{v}$  über. SCHREBER (*Wied. Ann.* 36, (1889) 662). — Ausführliche Untersuchungen über die EMK. von Pt in Lsgg. gegen Pt und gegen andre Metalle [M | L | L | M, wo M = Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, Al, Sn, Pb, Fe, Ni, Pd, Pt ist, L = Lsgg. von Säuren, Basen, Salzen, Gasen, Oxydations- und Reduktionsmittel sind] stammen von M. BERTHELOT (*Compt. rend.* 134, (1902) 793, 865, 873, 933, 1009, 1461; 135, (1902) 6, 129, 485; 136, (1903) 413, 481, 1109, 1357, 1497, 1601; 137, (1903) 285, 291, 421, 965; *Ann. Chim. Phys.* [7] 27, (1902) 145; 30, (1903) 433).

$\beta^3$ ) *Mechanische Einflüsse.* — Polierte oder gehämmerte Stäbe sind gegen ange-lassene in Lsg. von  $\text{PtCl}_4$  negativ. CH. E. FAWCITT (*Proc. Edimb. Soc.* 26, (1906) I, 5). EMKK. beim Drücken der einen von zwei gleichen Platinelektroden in verschiedenen Fl. bei E. DU BOIS-REYMOND (*Ber. Berl. Akad.* 1854, 297); auch HUNT (*Athen.* 1128, (1849) 597); ZANTEDESCHI (*Ann. fisica* 1849/50, 21). Vgl. dazu WILD (*Pogg.* 125, (1865) 119). EMKK. beim Schütteln und Bewegen der einen von zwei gleichen Platinelektroden in verschiedenen Fl.: DU BOIS-REYMOND; BERTZ bei DU BOIS-REYMOND; HENRICI (*Pogg.* 121, (1864) 489); E. BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* [3] 44, (1855) 401); KRUSCHROLL (*Compt. rend.* 97, 161; *Wied. Ann. Beibl.* 7, (1883) 714). — EMKK. von Platinplatten in dest. W. nach Ab-

reiben mit Schmirgelpapier, Filtrierpapier, Leinwand usw.: J. M. GAUGAIN (*Compt. rend.* 74, (1872) 610, 1332).

γ) *Gasketten zwischen Platinelektroden.* — [Vgl. die Anmerkung bei β.] — Potential einer H-Elektrode von 1 Atm. Druck an platinisiertem Pt in reinem W. gegen die Dezinormalelektrode 0.75 Volt. R. LORENZ u. A. MOHN (*Z. physik. Chem.* 60, (1907) 430). — Mit H beladenes Pt ist gegen mit O beladenes, GROVE (*Phil. Mag.* [3] 14, (1839) 129; 21, (1842) 417; *Pogg.* 58, (1842) 202), gegen mit Luft oder mit kondensierendem O beladenes, E. BECQUEREL (*Compt. rend.* 22, (1846) 677), positiv. Pt, das H nur okkludiert enthält, ist elektronegativer gegen reines. [Einzelheiten im Original.] F. STREINTZ (*Ber. Wien. Akad.* [II] 83, (1881) 618; *Wied. Ann.* 13, (1881) 644). Mit H bzw. O beladenes Pt (mit gasfreier verd.  $H_2SO_4$  als Verbindungs-Fl.) gibt gegen reines Pt die EMK. 0.646 bzw. 0.372 (nach 22 Stunden 0.424) Volt, Pt + O gegen Pt + H — 1.02 Volt. Die elektrolytisch entwickelten Gase H und O wirken ebenso wie die chemisch entwickelten. Durch Druckänderung (20 mm bis 2 Atm.) bleibt die EMK. ungeändert, ebenso bei Temp.-Änderung von 0° bis 70°. Durch Zusatz von  $Pt(SO_4)_2$  verkleinert sich die EMK. des O-Elements und wächst die des H-Elements in der Weise, daß die EMK. eines H-O-Elements durch Zusatz von  $Pt(SO_4)_2$  nicht verändert wird. G. MARKOVSKY (*Wied. Ann.* 44, (1891) 472; *Am. J. sci. (Sill.)* [3] 43, (1892) 531). Das von O dem platinisierten Pt erteilte Potential ist das Potential einer Pt-O-Verbindung. F. FOERSTER (*Z. physik. Chem.* 69, (1909) 336). [Näheres s. bei Elektrolyse, Oxydtheorie der Platinanode.] Die Kette von GROVE hat eine kleinere EMK. als der umkehrbaren Wasserbildung entspricht, wie durch die Messungen von LEWIS (*Z. physik. Chem.* 55, (1906) 465) bestätigt wird. Danach kann es nicht zweifelhaft sein, daß selbst die höchsten von N. T. M. WILSMORE (*Z. physik. Chem.* 35, (1900) 291), V. CZEPINSKI (*Z. anorg. Chem.* 30, (1902) 1) und besonders E. BOSE (*Z. physik. Chem.* 34, (1900) 738; 38, (1901) 1) ermittelten Werte von 1.14 Volt für die Grove'sche Kette bei 25° und je 1 Atm. Druck der beteiligten Gase um mehrere Centivolt zu klein sind. F. HABER (*Z. anorg. Chem.* 51, (1906) 357). Die EMK. von H gegen O zwischen platinisierten Elektroden hängt von dem Elektrodenmaterial ab. FOERSTER (*a. a. O.*, 236). S. hierzu BOSE; WILSMORE; CZEPINSKI; R. AEBGG u. J. F. SPENCER (*Z. anorg. Chem.* 44, (1905) 399); J. B. WESTHAVER (*Z. physik. Chem.* 51, (1905) 83). — Pt, das in ozonhaltiges oder mit Cl, Br oder J versetztes W. gesenkt wird, ist stark negativ gegen Pt in reinem Wasser. SCHÖNBEIN. Eine mit H bedeckte Platinplatte erscheint positiv, eine der Einw. von Ozon ausgesetzt negativ gegen eine mit atmosphärischer Luft bedeckte. Mit der Zeit nimmt der Unterschied zwischen den Platten ab, verschwindet jedoch nicht vollständig. Berührt ein Platindraht eine Silbermasse an einer von einer Cl-Atm. umgebenen Stelle, so tritt, sobald das Cl sich zwischen beide Metallmassen eindringen kann, zwischen beiden Metallen eine Potentialdifferenz von fast genau 1 δ auf, wobei sich das Pt gegen das Ag positiv ladet. F. SCHULZE-BERGE (*Anz. Wien. Akad.* 1880, 238; *C.-B.* 1881, 66). Eine in eine Ozon-Lsg. tauchende Platinelektrode zeigt nach vorheriger Beladung mit H ein höheres, mit O niedrigeres Oxydationspotential. R. LUTHER (*Z. Elektrochem.* 8, (1902) 646); LUTHER u. INGLIS (*Z. physik. Chem.* 43, (1903) 203). Ueber Ketten mit Ozon an platinisiertem Pt s. a. GRÄFENBERG (*Z. Elektrochem.* 8, (1902) 297); A. BRAND (*Ann. Phys.* [4] 9, (1902) 468). — Mit Verwendung von reinem W. als Lsg. ist die EMK. von Pt in H gegen Pt in den folgenden Gasen bei gewöhnlicher Temp. (die Zahl in ( ) bei 75° bis 78°): in O 87.4 (82.8),  $CO_2$  98.1 (87.5), NO 93.3 (94.5),  $N_2O$  79.0 (78.0),  $H_2O$  80.7 (95.4), CO 40.4; mit Verwendung verd.  $H_2SO_4$  in O 91.9,  $CO_2$  89.2, NO 76.8 [über mit den folgenden Lsgg. erhaltene Werte vgl. das Original:  $Na_2SO_4$ ,  $K_2SO_4$ ,  $ZnSO_4$ , NaBr, KBr, KJ, HCl, NaCl, KCl]. B. O. PEIRCE JR. (*Wied. Ann.* 8, (1879) 98). Die EMKK. von Pt-Bleichen, die mit verschiedenen Gasen beladen sind, ordnen sich, derart, daß das mit jedem folgenden Körper beladene Pt positiv gegen das mit dem vorhergehenden beladene ist, in folgender Reihe: Pt mit Cl, Br, J, O, NO,  $CO_2$ , N, Campher, ätherischen Oelen, Aethylen, Ae., A., S, P, Co, H. (Zwischen N und Campher bzw. hinter H stehen Metalle, die W. für sich nicht bzw. für sich zers.). GROVE (*Phil. Trans.* 135, (1845) 359). Bezogen auf die EMK. einer Grove'schen Kette = 42 haben Pt-Elektroden in verschiedenen Gasen die folgenden EMKK.: in O gegen  $H_2O$  3.49, in H gegen O 23.98, in H gegen  $H_2O$  20.48, in H gegen CO 12.12, in CO gegen Br 16.37, in H gegen Br 28.32, in Luft gegen Cl 9.50, in H gegen Cl 30.25, in H gegen Luft 20.50. [Viele andere Werte im Original.] Im Mittel ergibt sich für Pt platinisiert in den folgenden Gasen gegen Pt mit H beladen in verd.  $H_2SO_4$  (D=100): in Cl — 46.6, Br — 32.3; O — 16.1, J — 15.8 [dieser Wert aus *Pogg.* 90, (1853) 42],  $N_2O$  — 5.3, CN — 5.0,  $CO_2$  — 3.8, NO — 2.1, Luft — 2.0, reines Pt 0, in  $CS_2$  + 1.7,  $CH_4$  + 6.7, P-Dampf + 16.1,



CO + 28.5, H<sub>2</sub>S + 69.0, H + 81.4. Blankes Pt gibt fast dieselben EMKK. Gegen Cu + 65.9, Zn + 161.4. Als Lsg. wurde verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verwendet. BEETZ (*Pogg.* 77, (1849) 493). Das Potential einer mit CO beladenen Platinplatte gegen eine Lsg. von CuCl in HCl beträgt -0.78 bis -0.72 Volt. V. HOEPER (*Z. anorg. Chem.* 20, (1899) 443). — Die Ursache, daß Platinelektroden in einigen Oxydationsmitteln sofort nach ihrem Eintauchen übereinstimmende Potentiale geben, in andern nicht, ist in der verschiedenen Geschwindigkeit zu suchen, mit der die Ionen der Oxydationsmittel mit den auf Platinelektroden immer vorhandenen Gasen reagieren. C. FREDENHAGEN (*Z. anorg. Chem.* 29, (1902) 456). — Fernere Angaben über Gasketten mit Platinelektroden s. bei H. F. MORLEY (*Phil. Mag.* [5] 5, (1878) 272; *Proc. Phys. Soc. London* 2, (1879) 212); W. BEETZ (*Ber. Akad. München* 8, (1878), 140; *Wied. Ann.* 5, (1878) 1); RAYLEIGH (*Proc. Cambridge Phil. Soc.* 4, (1884) 193; *Wied. Ann. Beibl.* 8, (1884) 395); MOND u. LANGER (*Elektrot. Z.* 10, (1889) 454; *Wied. Ann. Beibl.* 13, (1889) 959); KENDALL (*Chem. N.* 49, (1883) 49; *Wied. Ann. Beibl.* 8, (1884) 525); SCHÖNBEIN (*Pogg.* 56, (1842) 135, 235; 58, (1843) 361; 62, (1844) 220; 74, (1849) 244).

f<sup>2</sup>) **Elektromotorisches Verhalten gegen andre Metalle.** a) **Trocken.** — Stellung in der Spannungsreihe (+ → -). Sb, Pt, Au, RITTER (*Gilb.* 16, (1804) 293); Cu, Pt, Ag, SERBECK (*Abh. Berl. Akad.* 1822/23, 295); Te, Pt, Pd. PRAFF (*Pogg.* 51, (1840) 209). In der triboelektrischen Reihe steht Pt zwischen Au und Zinn. A. MACFARLANE (*Proc. Edinb. Soc.* 12, (1884) 412; *Wied. Ann. Beibl.* 9 (1885) 433). Ueber die Stellung in der Spannungsreihe s. ferner BERZELIUS (*Gilb.* 42, (1812) 45; *Lehrb.*, 5. Aufl., 1843, I, 118); E. EDLUND (*Pogg.* 140, 435; *C.-B.* 1870, 577); GAUGAIN (*Compt. rend.* 59, (1864) 493); J. H. GLADSTONE u. A. TRIBE (*Chem. N.* 26, 109; *C.-B.* 1872, 641). — EMK. gegen Kohle bei 18°: -0.113 Volt, AYRTON u. PERRY (*Phil. Trans.* 171, 1, *Wied. Ann. Beibl.* 4, (1880) 665); gegen Koks [Zn gegen Cu = 100; erhalten durch Subtraktion der im Original angegebenen relativen Werte, L.]: 1. HANKEL (*Abh. Sächs. Ges.* 6, (1861) 1; 7, (1865) 385; *Pogg.* 115, (1862) 57; 126, (1865) 286). Während Pt gegen *Magnesium* in Hg eine EMK. (von 1.56 Volt) gibt, ist das bei Anwendung anderer Metalle als Mg (z. B. Zn) nicht der Fall. PERRY u. AYRTON (*Proc. Roy. Soc.* 27, 219; *Wied. Ann. Beibl.* 2, (1878) 495). Man erhält auch Ströme mit Zn. Doch sind das Thermoströme, hervorgerufen durch die durch die Amalgamation bedingten Temp.-Aenderungen. E. OBACH (*Pogg. Ann. Ergänzb.* 7, (1876) 300). Auch beim Mg liegt ein Thermoström vor. B. J. GOOSENS (*Wied. Ann.* 16, (1882) 551). EMK. gegen Mg s. a. bei J. H. GLADSTONE u. A. TRIBE (*J. Chem. Soc.* 35, (1879) 567). Gegen [wenn Zn | Cu = 100] *Aluminium*: 148, *Antimon*: 54, *Wismut*: 53, *Zink*: 123. HANKEL. EMK. Pt | Zn: 0.981 Volt, gegen *Zinkamalgam* 1.125 Volt. AYRTON u. PERRY. Relatives Kontaktpotential [Zn | Cu = 100]: Zn | Pt 118, HALLWACHS (*Wied. Ann.* 29, (1886) 10); 106.4 (ältere Best. 123), R. KOHLRAUSCH (*Pogg.* 88, (1863) 472); 0.6 δ, KOHLRAUSCH bei F. EXNER (*Wied. Ann.* 9, (1880) 603); im Mittel 0.881 δ. EXNER. [S. a. oben bei Mg.] Durch das Zn | Pt-Paar läßt sich k. W. zers. und Oxalsäure in Glyoxalsäure überführen. GAUTIER (*Bull. soc. chim.* [2] 45, (1886) 418). EMK. Zn | Pt s. a. bei GLADSTONE u. TRIBE. Eine durch Verb. mit Zn mittels eines Platindrahts negativ geladene Platinplatte wird bei Berührung mit den Fingern positiv (wegen der Feuchtigkeit). E. BECQUEREL (*Compt. rend.* 22, (1846) 677). Pt gibt gegen Zn, Cd oder Sn, von denen es durch Hg getrennt ist, keinen Strom. OBACH. Vergleichende Messung des Cu-Zn- und Pt-Zn-Paars: M. H. JACOBI (*Bull. Acad. Petersb.* 6, (1840) 368; *Pogg.* 50, (1840) 510; *Phil. Mag.* [3] 17, (1840) 241; *Compt. rend.* 11, (1840) 1058). Ueber die Bemerkungen BECQUERELS hierzu: JACOBI (*Bull. Acad. Petersb.* 8, (1841) 262; *Pogg.* 53, (1841) 336). Zwischen Drähten aus Zn und Pt tritt in ionisierter Luft eine Potentialdifferenz bis zu 0.86 Volt auf. S. ARRHENIUS (*Wied. Ann.* 33, (1888) 638). Gegen *Cadmium* (Zn/Cu = 100): 104, *Zinn*: 72. HANKEL. Bei 18° gegen Sn: 0.690 Volt, *Blei*: 0.771 Volt, AYRTON u. PERRY; 79 [Zn/Cu = 100]. HANKEL. Gegen *Eisen*: 0.369 Volt, AYRTON u. PERRY; [Zn/Cu = 100] 32.3 (ber. 32.3), KOHLRAUSCH; 39, HANKEL; 0.704 δ. EXNER. Gegen *Kupfer* (bei 18°): 0.238 Volt, Messing 0.287 Volt. AYRTON u. PERRY. Cu | Pt: 0.367 δ, EXNER; 23 [Zn | Cu = 100], Neusilber 48, Messing 45. HANKEL. EMK. Pt | Cu auch bei EDLUND (*Pogg.* 143, (1871) 538). Die Potentialdifferenz zwischen Pt und Cu wechselt beim Uebergange von Luft zu Leuchtgas das Zeichen. A. RIGHI (*Atti dei Linc. Rend.* [5] 1, (1889) 860). Der Strom eines Elements Pt-Dampf | Cu-Dampf beträgt 70 × 10<sup>-10</sup> Amp., wobei Pt der positive Pol ist. Die EMK. ist bei gewöhnlicher Temp. 0.07 Volt, bei der kritischen Temp. 0.116 Volt. A. HAGENBACH (*Ann. Phys.* [4] 8, 568; *C.-B.* 1902 II, 318). Gegen *Silber* [Zn | Cu = 100]: 5, HANKEL; 0.083 δ. EXNER. Die EMK. Ag | Pt konnte durch Erhitzen (Entfernung der Wasserhaut) nicht erniedrigt werden. [Vgl. das Original.] H. GRÄNACHER (*Ann. Phys.* [4] 16, 708; *C.-B.* 1905 I, 1355). Gegen *Gold* [Zn | Cu = 100]: 13. HANKEL. Potentialdifferenz gegen Au von reinem weichen Pt -0.03 Volt, von auf der Oberfläche gehärtetem +0.06 Volt. PELLAT (*Compt. rend.* 80, (1880) 990; *Thèse* Nr. 361;

Wied. Ann. Beibl. 4, (1880) 668; 5, (1881) 606). Gegen *Quecksilber* [Zn/Cu=100]: 42, HANKELE 0.156 Volt, AYRTON u. PERRY: 0.05 J. EXNER u. TUMA (*Ber. Wien. Akad.* [II] 97, (1888) 917; *Wied. Ann. Beibl.* 13, (1889) 184). Die EMK zwischen einem 0.4 mm starken Platindraht und einer 2 mm dicken Hg-Säule nimmt unter einem Druck von bis 1400 kg/qcm (im Oelbad durch eine Kompressionsluftpumpe) um  $2.8 \times 10^{-6}$  Volt für 1° und kg/qcm ab. Sie beträgt bei 150° und normalem Druck etwa  $10^{-6}$  Volt. H. HÖRIG (*Ann. Phys.* [4] 28, 371; *C.-B.* 1900 I, 1075). Potentialdifferenz in Volt gegen Hg nach Erwärmung zur Rotglut und Abkühlung in W. 0.03, bei einem andern Vers. — 0.02; Abkühlung in Luft ergibt — 0.397. Zur Zers. von W. angewandte Platten liefern: die Anode — 0.483, die Kathode + 0.089. In verschiedenen Gasen betragen die Potentialdifferenzen gegen Hg bei 20°: Luft — 0.30, H — 0.40, Luft — 0.38, CO<sub>2</sub> — 0.26, O — 0.30, CO<sub>2</sub> — 0.23, Luft — 0.23, H — 0.30, Luft — 0.23. C. CHRISTIANSEN (*Wied. Ann.* 56, (1891) 646, 648). In H<sub>2</sub>S ist die Potentialdifferenz gegen Hg — 0.27. CHRISTIANSEN (*Wied. Ann.* 57, (1896) 688). — Pt wird bei Berührung mit anderen festen Körpern und darauf folgender Trennung von ihnen im allgemeinen positiv, wenn die letzteren (in wss. Lsg.) saure Eigenschaften haben, im allgemeinen negativ bei alkal. Rk. während bei neutralen die positiven und negativen Ladungen in annähernd gleicher Zahl auftreten. [Im einzelnen s. das Original mit qualitativen Ergebnissen für 75 verschiedene Substanzen.] O. KNOBLAUCH (*Z. physik. Chem.* 39, (1902) 232).

$\beta$ ) *In wässrigen Elektrolyten.*  $\beta^1$ ) *Allgemeines.* — Stellung des Pt in der Spannungsreihe in Elektrolyten (+  $\rightarrow$  —): In verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: Au, Pt, Rh, DAVY (*Phil. Trans.* 116, (1826) II, 408); am negativen Ende, POGGENDORFF (*Pogg.* 50, (1840) 263; 73, (1848) 619); (in Meerwasser mit  $\frac{1}{100}$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) Te, Pt, Au. MARIANINI (*Schw.* 49, (1827) 52). In KOH und in verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> negativ gegen Zn in verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und KOH. FARADAY (*Exp. Res. Ser.* 8, (1834) § 938 ff.). — In verd. HNO<sub>3</sub> steht es am negativen Ende. Ggw. von HNO<sub>3</sub> bewirkt ein schnelleres Anwachsen der EMK. bis zum Maximum bei Ketten von Cu, Ag, Bi, Hg gegen Platin. AVOGADRO u. MICHELOTTI (*Ann. Chim. Phys.* 22, (1823) 364). In konz. HNO<sub>3</sub>: passives Fe, Pt, Bleiperoxyd. SCHÖNBEIN (*Pogg.* 43, (1838) 96). In HNO<sub>3</sub> negativ gegen die folgenden Stoffe in KCN: Zn, Cu, Cd, Sn, Ag, Ni, Sb, Pb, Hg, Bi, Fe, Pt, Kohle, Gold. JACOBI (*Pogg.* 69, (1846) 211). — In HCl (1:1): Au, Pt, Rh. FARADAY (*Exp. Res. Ser.* 17, (1840) § 2012). — In NaCl: am negativen Ende. FECHNER (*Schw.* 53, (1828) 129). — In NH<sub>4</sub>Cl: Kohle, Pt, Graphit. POGGENDORFF (*Oken's Isis* 1821, 706). — In KCN: Fe, Pt, Gußeisen, POGGENDORFF (*Pogg.* 66, (1845) 597); Fe, Pt, Kohle. A. WINKELMANN (*Handb. Phys.*, 2. Aufl., Leipzig 1905, IV a, 180). — In K<sub>2</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> am negativen Ende. POGGENDORFF. Ebenso — in KOH. DAVY. — In K<sub>2</sub>S: Ag, Pt, Pd. DAVY. In Alkalisulfid-Lsgg. zwischen Au und Silber. W. SKEY (*Trans. New Zealand Inst.* 4, (1871) 313; *Chem. N.* 23, (1871) 221). — In Salz-Lsgg. am negativen Ende: Pd, Pt, Gold. B. NEUMANN (*Z. physik. Chem.* 14, (1894) 223). — Ueber die Stellung im Seewasser s. SKEY (*Trans. New Zealand Inst.* 3, (1870) 232; *Chem. N.* 23, (1871) 255). — Pt ist beim ersten Eintauchen in Lsgg. negativ gegen Au im Meerwasser und gegen Fe in NH<sub>3</sub>, MARIANINI (*Saggio di esperienze elettromotriche, Venedig* 1825; *Schw.* 49, (1827) 37; *Ann. Chim. Phys.* 45, (1830) 117); gegen Ag und Au in AgNO<sub>3</sub>, FECHNER (*Pogg.* 42, (1837) 508; 47, (1839) 7); positiv gegen Graphit in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ( $\frac{1}{100}$ ), MARIANINI; gegen Cu und Ag in konz. NaOH, WALKER (*Pogg.* 4, (1825) 449); gegen Ag in konz. HNO<sub>3</sub>. FECHNER. — Elemente mit Au und Pt in leicht zersetzlichen Fl. (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, CrO<sub>3</sub> usw.) geben beim Erwärmen oft Umkehrungen. G. GORE (*Birmingham Phil. Soc.* 1885, 11. Juni; *Wied. Ann. Beibl.* 9, (1885) 747). Pt ist in HNO<sub>3</sub> gegen MnO<sub>2</sub> positiv, nach längerem Liegen des MnO<sub>2</sub> in W. und dann folgendem gleichzeitigen Eintauchen aber negativ. A. DE LA RIVE (*Ann. Chim. Phys.* 61, (1836) 40). — EMK. von Ketten mit Pt-Elektroden und nichtwässrigen Elektrolyten (FeCl<sub>3</sub> in A., Nitrobenzol und Nitrotoluol): L. KAHLBERG (*J. Phys. Chem.* 3, (1899) 390). — Die Angaben von LENZ u. SAWELJEFF (*Bull. Acad. Pétersb.* 5, (1844) 1; *Pogg.* 67, (1844) 497), E. BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* [3] 48, (1856) 200), C. BECQUEREL (*Compt. rend.* 77, (1873) 1130; 81, (1875) 803, 849; 82, (1876) 1007) über EMKK. von Pt in Elektrolyten sind wegen nicht völliger Reinheit der Substanzen und fehlender Elimination der Polarisation nicht zuverlässig. E. WIEDEMANN (*Lehre von der Elektr.*, 2. Aufl., Braunschweig 1893, I, 778). — Außer den im Folgenden einzeln angeführten Elementarkombinationen mit Pt s. solche auch bei ARROT (*Phil. Mag.* [3] 22, (1843) 427); J. M. GAUGAIN (*Compt. rend.* 69, (1869) 1300; 70, (1870) 515; *C.-B.* 1870, 209); G. GORE (*Proc. Roy. Soc.* 30, (1879) 38; *J. B.* 1880, 155); W. SKEY (*Chem. N.* 76, 109; *C.-B.* 1897 II, 785); STRINZT (*Ber. Wien. Akad.* [II] 77, (1878) 410); A. WRIGHT u. C. THOMPSON (*Proc. Roy. Soc.* 42, (1887) 212; 43, (1887) 268; *Wied. Ann. Beibl.* 11, (1887) 657; 12, (1888) 442; vgl. a. *Rep. Brit. Assoc.* 1887; *Wied. Ann. Beibl.* 11, (1887) 826; *J. Chem. Soc.* 51, (1887) 672; *Wied. Ann. Beibl.* 12, (1888) 62).

$\beta^2$ ) *Gegen Kohle.* — EMK. gleich nach dem Einsenken bzw. einige Minuten nach der Schließung gegen Kohle in einer Lsg. von 5.3 T. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-freier H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> in 100 T W.: 16.8

bzw. 40.8. NACCARI u. BELLATI (*N. Cimento* [2] 11, (1872) 120). Retortenkohle gegen Pt (oder Au) in KOH oder NaOH: 0.06 bis 0.17  $\delta$ , die von Ceylongraphit etwas niedriger; in  $K_2CO_3$  oder  $Na_2CO_3$  0.10 bis 0.17, in NaClO zwischen  $14^\circ$  bis  $100^\circ$ : 0.18 bis 0.27 (bei Rückkehr auf  $14^\circ$  wieder 0.18, ebenso bei Ceylongraphit); in Chlorkalk-Lsg. 0.10 bis 0.20. Andere Kohlen (mit Ceylongraphit  $\frac{1}{2}$ ) gemischt und mit Asphalt zu Zylindern geformt) in Lsg. von KClO oder NaClO: 0.1 bis 0.2  $\delta$ . BARTOLI u. PAPANOGLI (*N. Cimento* [3] 12, (1882) 141; *Gazz. chim. ital.* 14, (1884) 85; *Wied. Ann. Beibl.* 7, (1883) 120; 8, (1884) 653). Gegen Kohle bei  $18^\circ$  in KCN-Lsg. (p = g in 1 l) für p = 99.4: 0.27 Volt, 19.4: 0.017 Volt, 1.18: 0.14 Volt. S. P. THOMPSON (*Proc. Roy. Soc.* 42, 387; *Wied. Ann. Beibl.* 11, (1887) 658). Eine Kette C | HClO<sub>3</sub> | Pt besteht aus einer negativen Platinplatte in einem weiten Glas, in dem in einer engen Thonzelle die positive Kohlenplatte in Kohlenklein sich befindet. Das Ganze wird mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gefüllt und dann in den Thonzylinder langsam KClO<sub>3</sub> gebracht. Die Kette ist im Dunkeln aufzubewahren, weil sonst das sich bildende Chlorperoxyd Explosionen hervorrufen kann. W. CASE (*Ann. P.* 334 345, 334 346, 334 347 (1886); *Wied. Ann. Beibl.* 12, (1888) 206; *J. B.* 1888, 348). EMK. gegen Kohle in HNO<sub>3</sub> (D. 1.0575): - 0.3569 (inkonstant) Volt. PASCHEN (*Wied. Ann.* 41, (1890) 59). Während einige Elemente für Temp. bis zu  $1400^\circ$  meist nur sehr kleine und unbeständige EMKK. aufweisen, machen Elemente vom Typus C | B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> | Pt eine interessante Ausnahme, indem die EMK. solcher Kombinationen, in denen das geschm. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Sauerstoffverb. von Fe, Co, Ni, Cu und Ag enthält, bei hohen Temp. 1 Volt und mehr beträgt. P. BECHTEREFF (*Iwiestija Petersb. Polytechn.* 15, (1911) 443; *C.-B.* 1912 I, 108).

$\beta^3$  Kalium. — Pt | PtCl<sub>4</sub> | K-Amalgam: 230, CH. WHEATSTONE (*Phil. Trans.* 133, (1843) 216; *Pogg.* 62, (1844) 522); Pt | HNO<sub>3</sub> | KOH | K-Amalgam: 302, J. P. JOULE (*Phil. Mag.* [3] 24, (1844) 113); Pt | PtCl<sub>4</sub> | NaCl | K-Amalgam ( $\frac{1}{150}$  bis  $\frac{1}{1500}$ ): 232.3, J. REGNAULD (*Ann. Chim. Phys.* [3] 44, (1855) 453; *Compt. rend.* 43, (1856) 47; *Cosmos* 15, (1859) 443); Pt | verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> | K: 293.8. BEETZ (*Fortschr. Physik* 1847, 372). Letztere Kombination wurde angegeben von GOODMAN (*Phil. Mag.* [3] 30, (1847) 127).

$\beta^4$  Natrium. — Die EMK. von Pt gegen Na beträgt in NaOH 3.0 Volt, rauchender HCl 3.2, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (30 Vol. | 100 Vol. W.) 3.3, NaNO<sub>3</sub> (30 Vol.) + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (10 Vol.) 3.3, konz. KClO<sub>3</sub>-Lsg. 3.5, konz. KClO<sub>2</sub>-Lsg. (13 Vol.) + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (6 Vol.) 3.6, konz. KClO<sub>3</sub>-Lsg. (50 Vol.) + rauchender HCl (50 Vol.) 3.6, konz. K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Lsg. (100 Vol.) + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (30 Vol.) 3.8, rauchender HNO<sub>3</sub> 3.8, konz. KMnO<sub>4</sub>-Lsg. 4.0, konz. KMnO<sub>4</sub>-Lsg. (100 Vol.) + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (30 Vol.) 4.5, konz. KMnO<sub>4</sub>-Lsg. (55 Vol.) + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (50 Vol.) 4.5. E. CORMINAS (*C.-B. Éléktrot.* 7, (1885) 491; *Wied. Ann. Beibl.* 10, (1886) 187). Na | HCl | Pt bei -  $80^\circ$ : 3.018 Volt. E. DORN u. B. VÖLLMER (*Wied. Ann.* 60, 468; *C.-B.* 1897 I, 1088).

$\beta^5$  Magnesium. — Die EMK. eines Elements Mg | dest. W. | Pt wird bei Zusatz geringer Mengen von im Dunklen dargestelltem Chlorwasser nicht erhöht. Bei größerem Zusatz fängt sie plötzlich (bei etwa 1 T. Cl auf 17000 Millionen Teilen W.) an zu steigen und wächst dann weiter bis zu einem Maximum. G. GORE (*Proc. Roy. Soc.* 44, 151; *Chem. N.* 57, 184; *Wied. Ann. Beibl.* 12, (1888) 680). Menge des Zusatzes von Cl, Br oder J zu HCl, die nötig ist, um die EMK. von Mg | Pt, Al | Pt, Zn | Pt, Cd | Pt plötzlich zu ändern, bei GORE (*Chem. N.* 58, 51, 64; *Wied. Ann. Beibl.* 12, (1888) 805, 870). Um die EMK. von Elementen Mg und Pt in W. zu ändern, sind mindestens Zusätze zum W. erforderlich von je 1 T. zu x T. W. bei KCl 3875 und 4650, KClO<sub>3</sub> 4650 bis 5266, HCl 516 666 bis 664 285, Cl 15 656 500 000 bis 19 565 210 000. Bei weiterem Zusatz ändert sich die EMK. mehr oder weniger unregelmäßig, je nach der Substanz. Für Ketten: Zn und Pt in W. oder Lsgg. verschiedener Stoffe sind die entsprechenden Verd. bei KJO<sub>3</sub> 443 und 494, KBrO<sub>3</sub> 344 und 384, KClO<sub>3</sub> 221 und 258, KJ 15 500 und 17 222, KBr 66 428 bis 67 391, KCl 695 067 und 1 390 134, HCl 9 300 000 bis 9 388 185, Br 77 500 000 bis 84 545 000, J 3 100 000 und 3 521 970, Cl 1 264 000 000 und 1 300 000 000. GORE (*Proc. Roy. Soc.* 44, 296; *Chem. N.* 57, 254; 58, 1, 15; *Wied. Ann. Beibl.* 12, (1888) 681). Angaben über die Wirkg. des Zusatzes zu Salz-Lsgg. statt W.: GORE (*Proc. Roy. Soc.* 45, (1888) 265; *Phil. Mag.* [5] 27, (1889) 353; *Wied. Ann. Beibl.* 13, (1889) 529).

$\beta^6$  Aluminium. — EMK. von Pt in verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> von verschiedener Konz. gegen Al nach BRANLY (*Ann. Ec. norm.* [2] 2, (1873) 228):

Konz.	$\frac{1}{50}$	$\frac{1}{33.3}$	$\frac{1}{25}$	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{6}$
EMK.	104.3	105.9	103.7	102.8	95.8

Ketten mit Pt und Al in W. mit Zusätzen von Säuren, Salzen usw. auch bei GORE (*Phil. Mag.* [5] 33, 342; *C.-B.* 1892 II, 442). [S. a. unter  $\beta^5$ .]

$\beta^7$  Silicium. — Die EMK. von Si gegen Pt in KOH, NaOH, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>Cl, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> wurde untersucht von F. G. WICK (*Phys. Rev.* 27, (1908) 238).

$\beta^8$ ) *Chrom.* — EMK.: Cr | HJ | Pt 0.58 Volt. [Ueber die wechselnde EMK. der Kombinationen von Pt in konz. Lsg. von  $H_2CrO_4$  gegen Cr in konz. Lsg. von NaCl und in Lsgg. von HCl,  $CuCl_2$ ,  $NaNO_3$  und  $PBr_2$  im Hinblick auf die Passivität des Cr s. das Original.] W. HITTOFF (*Z. physik. Chem.* 30, (1899) 490). EMK. der Kombination Cr |  $NH_4NO_3$  | Pt (mit Passivierung des Cr) bei A. BERNOULLI (*Physikal. Z.* 5, (1904) 632).

$\beta^9$ ) *Antimon.* — Pt | KOH (1 T. auf 6 T. W.) | Sb: 70.9, Pt | KCN (1 T. in 6 T. W.) | Sb: 49.2. POGGENDORFF (*Pogg.* 70, (1847) 60).

$\beta^{10}$ ) *Wismut.* — EMK. Pt | KCN (1 T. in 6 T. W.) | Bi 28.4. POGGENDORFF. Die EMK. eines Elements Pt | gereinigte  $HNO_3$  verschiedener Konz. | Bi (oder Cu, Ag, Hg) wächst, bis sie einen konstanten und meist maximalen Wert erreicht. [Einzelheiten im Original.] G. J. BURCH u. V. H. VELEY (*Phil. Trans.* [A] 182, 319; *J. Chem. Soc.* 60, 514; *Chem. N.* 63, 2; *C.-B.* 1891 I, 301).

$\beta^{11}$ ) *Zink.* — Pt | verd.  $HNO_3$  (D. 1.222, 9 T. W.) | Zn-Amalgam: 149.5. POGGENDORFF (*Pogg.* 70, (1847) 60). — Die Kombination Pt |  $H_2SO_4$  | Zn, das *Smee-Element*, wurde angegeben von SMEE (*Phil. Mag.* [3] 16, (1840) 315; *Pogg.* 51, (1840) 375); das Pt darin durch platinirtes Fe ersetzt von PATERSON (*Mechan. Mag.* 33, (1840) 20). Die thermische Energie der Kombination, bezogen auf die des Daniell-Elements = 1, ist 0.75. J. THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 21, 46; *C.-B.* 1880, 197). Ueber die in der Kette Pt |  $ZnSO_4$  (4 g in 20 g W.) | Zn durch den galvanischen Strom erzeugte Wärme s. E. BECQUEL (*Ann. Chim. Phys.* [3] 9 (1843) 54). Die primäre ( $W_p$ ), sekundäre ( $W_s$ ) und totale ( $W_t$ ) Wärme des Smee'schen Elements ist nach FAYRE (*Compt. rend.* 68, (1869) 1306; 73, (1871) 971):

Elektrolyt	$W_p$	$W_s$	$W_t$
$H_2SO_4$	15 172	4662	19 834
HCl	16 738	679	17 412
HBr	14 967	2983	17 950
HJ	14 584	3315	17 899

Die EMK. des Smee-Elements beträgt 1.06 Volt. J. MIESLER (*Ber. Wien. Akad.* [II] 96, (1887) 984; *Monatsh.* 8, (1887) 626; *C.-B.* 1888, 90). Sie ist für verd.  $H_2SO_4$  90, CH. WHEATSTONE (*Phil. Trans.* 133, (1843) 216; *Pogg.* 62, (1844) 522); für  $H_2SO_4$  der D. 1.030 und Zinkamalgam 1.300 Volt, PASCHEN (*Wied. Ann.* 41, (1890) 59); für platinirtes Ag,  $H_2SO_4$  der Verd.  $\frac{1}{8}$  und Zinkamalgam 1.288 Volt. R. B. CLIFTON (*Proc. Roy. Soc.* 26, 299; *Wied. Ann. Beibl.* 1, (1877) 566). Pt in verd.  $H_2SO_4$  gegen Zn in verd.  $H_2SO_4$ : 153.9, gegen Zn in  $ZnSO_4$ : 146.6. BEETZ (*Pogg.* 90, (1853) 442). Platinirtes Ag gegen Zinkamalgam in verd.  $H_2SO_4$ : 65. JOULE (*Phil. Mag.* 24, (1844) 113). EMK. des Smee-Elements im Mittel 0.48  $\delta$ . GUGLIELMO (*Rivista Scient. Industr.* 13, (1881) 282; *Wied. Ann. Beibl.* 6, (1882) 296). EMK. gegen amalgamiertes Zn in  $H_2SO_4$  (1 T. (D. 1.838) in 19 T. W.) 1.477 Volt, in fast konz.  $ZnSO_4$ -Lsg. 1.323. [Zahlen für Platinzinn und Platinamalgame siehe bei den betreffenden Abschnitten.] C. HOCKIN u. H. A. TAYLOR (*J. Teleg. Eng.* 8, 282; *Wied. Ann. Beibl.* 3, (1879) 751). Nach BRANLY (*Ann. Ec. norm.* [2] 2, (1873) 228) ist die EMK. bei den Konz. c der  $H_2SO_4$ :

EMK	$\frac{1}{50}$	$\frac{1}{33.3}$	$\frac{1}{25}$	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{5}$
	137.9	133.9	133.8	131	131.4

Die EMK. von Pt gegen amalgamiertes Zn in verschiedenen konz.  $H_2SO_4$  (92 bis 30 und 0% Gehalt) steigt von 1.264 bis 1.345 und sinkt dann auf 1.083 Volt. B. C. DAMIEN (*Ann. Chim. Phys.* [6] 6, (1885) 289; *Wied. Ann. Beibl.* 10, (1886) 185). EMK. von Platinschwarz oder -schwarz in Luft gegen Zn in H mit  $H_2SO_4$  als Verbindungsflüssigkeit bei den Konz. der Säure  $\frac{1}{10}$ : 1.750,  $\frac{1}{20}$ : 1.628,  $\frac{1}{40}$ : 1.681 Volt, A. WRIGHT u. C. THOMPSON (*Proc. Roy. Soc.* 46, (1889) 372; *Wied. Ann. Beibl.* 14, (1890) 52); bei nicht angegebener Konz. der Säure 1.77 Volt. MOND u. LANGER (*Elektrot. Z.* 10, 454; *Wied. Ann. Beibl.* 13, (1889) 959). Während die EMK. der Kombination Zn |  $H_2SO_4$ , aq | Pt nur 1.31 bis 1.54  $\delta$  beträgt, ist sie in Zn |  $H_2SO_4$ , aq |  $H_2S_2O_8$ , aq | Pt 2.06  $\delta$ . F. RICHARZ (*Z. physik. Chem.* 4, (1889) 25). EMK. von Pt in  $H_2SO_4$  mit Gehalten von O, H,  $CrO_3$  gegen Zinkamalgam in  $H_2SO_4$  bei R. RUER (*Z. physik. Chem.* 44, (1903) 90). Die EMK. der Kette Zn | verd.  $H_2SO_4$  | Pt beträgt vor der Schließung 1.507  $\delta$ . FROMME (*Wied. Ann.* 12, (1881) 399). Pt gegen Zn in  $ZnSO_4$ -Lsg. (D. 1.427) mehrere Stunden nach der Zusammenstellung 1.155 Volt. W. WOLFF (*Dissert., Freiburg i. B.* 1888; *Wied. Ann. Beibl.* 12, (1888) 700). Die EMK. zwischen Zn und Pt in  $ZnSO_4$ -Lsg. (etwa 1.063) sinkt bei Entw. von H mit steigendem Druck bis etwa 0.35 und 0.39  $\delta$ . Die EMK. zwischen Ag und Pt, die +0.237 beträgt, ist nach Sättigung mit H umgekehrt und = -0.024. J. GUBKIN (*Dissert., Freiburg i. B.* 1886). Die EMK. in Lsgg. der Sulfate von Zn (Cd, Cu) gegen mit diesen Metallen überzogenes Pt bleibt zuerst längere Zeit konstant und sinkt dann zunächst schnell, darauf langsam, in-

dem sich der Metallüberzug allmählich löst. [Näheres und Zahlen im Original.] A. OBERBECK (*Wied. Ann.* 31, (1887) 337). Die EMK. der Smee'schen Kette bleibt bei Temp.-Erhöhung konstant. A. CROVA (*Compt. rend.* 68, (1869) 440). — Die Kombination Pt | HNO<sub>3</sub> | H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> | Zn, das Grove-Element, wurde angegeben von GROVE (*Compt. rend.* 8, (1839) 567; *Phil. Mag.* [3] 15, (1839) 287; *Pogg.* 48, (1839) 300; 49, (1840) 511). Konstruktives dazu: GRÜEL (*Pogg.* 51, (1840) 381); POGGENDORFF (*Pogg.* 54, (1841) 425; 122, (1864) 496; 134, (1868) 478); BÖTTGER (*J. B. Physik. Ver.* 1862/63); MORSE (*Archives de l'Electr.* 3, (1843) 651); PRZIBRAM, SCHOLZ u. WENZEL (*Z. Instrum.* 5, 109; *Wied. Ann. Beibl.* 9, (1885) 182); O. BEHREND (*C.-B. Elektrot.* 9, 497; *Wied. Ann. Beibl.* 11, (1887) 723). Die thermische Energie des Grove-Elements, bezogen auf die des Daniell-Elements = 1, ist 1.92. THOMSEN. Primäre (W<sub>e</sub>), sekundäre (W<sub>s</sub>) und totale (W<sub>t</sub>) Wärme des Grove-Elements mit HNO<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und verschiedenen Füllungen nach FAVRE (*Compt. rend.* 69, (1869) 1869 [α]; 73, (1871) 890 [β]):

Füllung	W <sub>e</sub>	W <sub>s</sub>	W <sub>t</sub>
HNO <sub>3</sub> und H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	46447	—4957	41490
rauchende HNO <sub>3</sub>	49867	2867	
HMnO <sub>4</sub> und H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	39034	21420	
HClO	50806	12064	

Bei Berechnung der EMK. des Grove-Elements muß die Bildungswärme der entstehenden Platinhydräte mit einem Effekt von etwa 1 Volt abgezogen werden. [Näheres im Original.] M. BERTHELOT (*Compt. rend.* 134, (1902) 869). EMK. des Grove-Elements (Verd. der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 1:4): 1.93 Volt, Widerstand 0.15 Ohm, WINKELMANN (*Handb. Phys.*, IV a, 210); 1.62 Volt. MIESLER; für käufliche HNO<sub>3</sub> (D. 1.36) und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Verd.  $\frac{1}{12}$ ) 1.622. CLIFTON. Ist die EMK. der Kombination Zn | H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ( $\frac{1}{10}$ ) | HNO<sub>3</sub> (D. 1.33) | Pt = 24.73, so ist sie für die Stärke der Säuren  $\frac{1}{5}$  bzw. 1.4: 26.68. POGGENDORFF (*Pogg.* 54, (1841) 427). Pt | HNO<sub>3</sub> (D. 1.367 bzw. 1.213) | ZnSO<sub>4</sub> | Zn: 28.22 bzw. 28.43. R. KOHLRAUSCH (*Pogg.* 75, (1848) 227). EMK. der Kette Pt | HNO<sub>3</sub> | ZnSO<sub>4</sub> | Zn (e=Volt) ohne Zusätze [Werte für Zusätze von Harstoff und wenig oder viel KNO<sub>3</sub> im Original] nach R. IHLE (*Z. physik. Chem.* 10, (1896) 584) [c = Konz. der HNO<sub>3</sub> in Vol.-%, p = Potential der HNO<sub>3</sub> gegen Pt]:

e	95.54	82.05	76.94	69.72	57.70	43.04	35.04	21.70	15.27	6.30
e	2.001	1.966	1.956	1.935	1.888	1.888	1.874	1.850	1.842	1.754
p	-1.477	1.442	1.432	1.411	1.364	1.364	1.350	1.326	1.318	1.230

EMK. der Kette Pt | HNO<sub>3</sub> | ZnSO<sub>4</sub> | Zn [mit Zusatz von 1 cem H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, außer bei dem mit \*) bezeichneten Wert; 40 cem KNO<sub>3</sub> = 3.73 g HNO<sub>2</sub> und 6.61 cem Schwefelsäure von 58.79% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]:

e	1.035	1.445	1.469	1.479	1.493	1.512	1.577
p	-0.511*)	0.921	0.945	0.955	0.969	0.988	1.053

IHLE (*a. a. O.*, 584 und 590). Folgende Werte sind außerdem für die EMK. des Grove-Elements angegeben worden: 170.8. BETZ (*Fortschr. Physik* 1847, 372). Für H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> der Verd.  $\frac{1}{x}$  und HNO<sub>3</sub> der D. y: für  $\frac{1}{4}$  und rauchende 181.2,  $\frac{1}{4}$  und 1.33: 167.3,  $\frac{1}{12}$  und 1.33: 160.3,  $\frac{1}{4}$  und 1.19: 155.8,  $\frac{1}{12}$  und 1.19: 151.2; Zn | ZnSO<sub>4</sub> ( $\frac{1}{12}$ ) | HNO<sub>3</sub> (D. 1.33) | Pt: 155.0, POGGENDORFF (*Pogg.* 53, (1841) 345); für  $\frac{1}{10}$  und reine: 177 bis 180, rauchende 197, BRANLY (*Ann. Ec. norm.* [2] 2, (1873) 225); mit Zinkamalgame für H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> der Verd.  $\frac{1}{10}$  und HNO<sub>3</sub> bzw. H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> (3 T. K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 4 T. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 18 T. H<sub>2</sub>O, D. 1.20): 156.2 bzw. 97.7; relative Widerstände der Elemente 5.04 bzw. 8.30. POGGENDORFF (*Pogg.* 57, (1842) 101). Zn | verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> | rauchende HNO<sub>3</sub> | Pt: 175. H. BUFF (*Pogg.* 73, (1848) 497). Für  $\frac{1}{10}$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und  $\frac{1}{2}$  HNO<sub>3</sub>: 173.2. J. REGNAULD (*Ann. Chim. Phys.* [3] 44, (1855) 453; *Compt. rend.* 43, (1856) 47; *Cosmos* 15, (1859) 443). Zn | verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> | HNO<sub>3</sub> | Pt: 170.8, BETZ (*Pogg.* 90, (1853) 42); 178.7, BUFF (*Ann.* 51, (1857) 13); 187 (für Zinkamalgame), ebenso in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> statt H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. JOULE (*Phil. Mag.* [3] 24, (1844) 113). EMK. der Grove-Kette: 175.9, BUFF (*Ann. Suppl.* 4, (1865/66) 264); 168. POGGENDORFF (*Pogg.* 57, (1842) 101). Die EMK. des Grove'schen Elements ist zwischen +3° und 70° konstant. PETRUSCHESKY (*Bull. Acad. Pétersb.* 15, (1857) 336). Sie nimmt bei Ersatz der HNO<sub>3</sub> durch Chromsäure-Lsg. um etwa 4% zu. FROMME (*Wied. Ann.* 8, (1879) 350). Bei Ersatz der HNO<sub>3</sub> durch eine 2.25% ige H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lsg. ist die EMK. 1.43 δ, nach 50 Minuten 1.21; bei Zusatz von 10 Vol.-% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1.33, mit konz. NaCl-Lsg. am Zn 1.53. A. KÖNIG (*Wied. Ann.* 17, (1882) 347). Mit KMnO<sub>4</sub>-Lsg., die mit  $\frac{1}{30}$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt ist, als depolarisierender Fl. beträgt die EMK. 2.35 Volt, fast unabhängig von der Konzentration. KOESEN (*Pogg.* 144, (1871) 627; *Pogg. Jubelbd.* 1874, 251). Die EMK. der Grove'schen Kette nimmt bei schwachen Strömen mit abnehmender Konz. der HNO<sub>3</sub> allmählich ab, bei wachsender Konz. der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zuerst zu und dann schneller ab. C. FROMME (*Wied. Ann.* 8, (1879) 326). Die EMK. eines geschlossenen Grove-Elements hängt ab sowohl vom Potential als auch von der Oxydationsgeschwindigkeit der HNO<sub>3</sub>. Da letztere sich mit der Verd. der Säure stark vermindert, so wird bei ungefähr 35% ige HNO<sub>3</sub> das Grove-Element zum Smee-Element. Da HNO<sub>3</sub> die

Oxydationsgeschwindigkeit der  $\text{HNO}_3$  beschleunigt, so wird die EMK. eines mit verd.  $\text{HNO}_3$  beschickten Elements durch Zusatz von  $\text{KNO}_3$  erhöht. R. IHLE (*Z. physik. Chem.* 19, (1896) 590). Wrkg. der  $\text{HNO}_2$  s. a. bei IHLE (*Z. Elektrochem.* 2, 174; *C.-B.* 1895 II, 428). Ueber das Verhalten von Grove'schen Ketten mit  $\text{HNO}_3$  und Chromsäuremischung s. FROMME (*Wied. Ann.* 8, (1878) 326; 18, (1883) 552; 19, (1883) 86, 300; Originalmitteilung bei WIEDEMANN (*Lehre von der Elektr.*, 2. Aufl., Braunschweig 1893, I, 891). Theoretisches über die Grove'sche Kette: B. eines Platinoxyds und einer festen Lsg. von ihm mit dem Pt der Elektrode: F. HABER (*Z. physik. Chem.* 57, (1908) 172). — *Callan's Element*: Platinirtes Pb | 2 T. konz.  $\text{HNO}_3$ , 4 T.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 2 T. konz.  $\text{KNO}_3$ -Lsg. |  $\text{H}_2\text{SO}_4$  | Zn; EMK. sehr konstant. CALLAN (*Phil. Mag.* 31, (1847) 81; *Pogg.* 72, (1847) 495). EMK. gleich der des Grove-Elements. POGGENDORFF (*Pogg.* 72, (1847) 495). — EMK. von platinirtem Pt gegen Zinkamalgalam in HCl bei offener Kette 1.604 bis 1.881 Volt. ST. PAGLIANI (*Atti di Torino* 25, 509; *Wied. Ann. Beibl.* 14, (1890) 1141). Zn | HCl | Pt bei  $+13^\circ$  1.450 Volt, bei  $-80^\circ$  1.172 (wenn das Zn), 1.187 (wenn beide Metalle), 1.479 (wenn das Pt gekühlt ist). E. DORN u. B. VÖLLMER (*Wied. Ann.* 60, 468; *C.-B.* 1897 I, 1088). Thermisches über die Kombination Pt gegen Zn in HCl, HBr, HI bei FAVRE. [S. oben im Anfang des Abschnitts  $\beta^{11}$ .] Pt | HCl (D. 1.014) | Zinkamalgalam: 1.0497 Volt. PASCHEN (*Wied. Ann.* 41, (1890) 59). Pt | HCl (D. 1.113), 1 T. auf 9 T. W.) | Zinkamalgalam: 153.7, in konz. NaCl-Lsg. gegen Zn: 134.6. POGGENDORFF (*Pogg.* 70, (1847) 60). Die EMK. der Kette Zn |  $\text{ZnCl}_2$  |  $\text{PtCl}_4$  | Pt nimmt mit Temp.-Erhöhung langsam zu, besonders bei niederen Temp. A. CROVA (*Compt. rend.* 68, (1869) 240). EMK. gegen Zinkamalgalam in  $\text{PtCl}_4$ : 133. CH. WHEATSTONE (*Phil. Trans.* 133, (1843) 216; *Pogg.* 62, (1844) 522). Pt |  $\text{PtCl}_4$  (1 Aeq. in 1 l, wie auch bei der folgenden Lsg.) | HCl |  $\text{ZnCl}_2$  | Zn 150.3 (auf elektromotorisch-m Wege. mit dem Thomson'schen Elektrometer bestimmt) oder 130.6 (galvanometrisch, durch Vergleich mit einem Daniell-Element bestimmt). F. BRAUN (*Wied. Ann.* 16, (1882) 561). Zinkamalgalam in  $\text{ZnCl}_2$  (0.25 T. in 100 T. W.) gegen Pt in  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6$  (0.25 T. + 100 T. W.) 1.70 Volt. E. F. HERRON (*Phil. Mag.* [5] 33, (1892) 516). Pt |  $\text{HNO}_3$  | NaCl | Zinkamalgalam: 198. JOULE (*Phil. Mag.* [3] 24, (1844) 113). Zn | NaCl ( $\frac{1}{2}$ ) |  $\text{HNO}_3$  (D. 1.33) | Pt: 176.5. POGGENDORFF (*Pogg.* 53, (1841) 345). Zn in NaCl gegen Pt in Kaliumpentasulfid: 47.0. BUFF (*Ann. Suppl.* 4, (1865/66) 264). Pt in HCl bzw. KCl bzw. NaCl gegen Zn in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : 137.2 bzw. 150.6 bzw. 149.9. BEETZ (*Pogg.* 90, (1853) 42). Pt |  $\text{PtCl}_4$  (1 Aeq. in 1 l, wie auch bei der folgenden Lsg.) |  $\text{H}_2\text{SO}_4$  |  $\text{ZnSO}_4$  | Zn: 131.7 (galvanometrisch bestimmt). BRAUN. Platinirtes Ag | verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  | NaCl | Zinkamalgalam: 68. JOULE. Die EMK. der Kombination Zinkamalgalam in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\frac{1}{2}$ ) gegen Pt in  $\text{FeCl}_3$ -Lsg. ist 0.923 (bezogen auf die EMK. eines Grove-Elements (1 T.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (D. 1.818) auf 5 T. W., die  $\text{HNO}_3$  von der D. 1.35) = 1). Die EMK. nimmt bei längerer Schließung sehr ab, wobei sich Fe auf dem Pt abscheidet. [Zahlenangaben für die Abnahme im Original.] A. von ECCHER (*Pogg.* 129, (1866) 93). — Pt | KBr (1 T. in 6 T. W.) | Zn: 110.2. POGGENDORFF (*Pogg.* 70, (1847) 60). Pt |  $\text{ZnBr}_2$  + Br |  $\text{ZnBr}_2$  | Zn: 1.781 Volt (bei überschüssigem Br. Die EMK. sinkt bei Verd. Regenerierbar durch Hindurchleiten eines Stroms in entgegengesetzter Richtung. KUGEL (*Elektrot. Z.* 9, (1888) 116; *Wied. Ann. Beibl.* 14, (1890) 351). Die EMK. des Elements Pt | Br |  $\text{H}_2\text{SO}_4$  | Zinkamalgalam (Näheres im Original) ist 1.9 Volt; sehr konstant bei größeren Widerständen. J. H. KOESEN (*Wied. Ann.* 23, (1884) 348). Vgl. a. KOESEN (*Wied. Ann.* 32, (1887) 510). Pt in KBr bzw. NaBr gegen Zn in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : 139.0 bzw. 145.1. BEETZ. Die Kombination Zn |  $\text{H}_2\text{SO}_4$  | Bromwasser | Pt gibt einen konstanten Strom. H. N. WARREN (*Chem. N.* 62, (1890) 4). — Ein Element Pt | Jodlösung | Zn gibt eine konstante EMK., für 0.1%<sub>ig</sub> J-Lsg. 1.460 Volt, 0.001%<sub>ig</sub> Lsg. 1.369 Volt, für KJ (frei von J) 1.172 Volt. A. P. LAURIE (*Chem. N.* 71, (1895) 121). Pt | KJ (1 T. in 4 T. W.) | Zn: 86.4. POGGENDORFF. Pt | KJ | verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  | Zn: 102.1. BEETZ. In Zn |  $\text{ZnJ}_2$  mit J | Pt ändert sich die EMK. bei 3.870 bis 0.003 g  $\text{ZnJ}_2$  in 100 g W. von 0.390 bis 0.894 Volt, bei Zusatz von je 0.014 g J auf 1 cem bei 3.870 bis 0.118 g  $\text{ZnJ}_2$  von 1.075 bis 1.594; bei 0.33 g  $\text{ZnJ}_2$  und 0.20 g bis 0.0006 g J auf 1 cem von 1.287 bis 1.221 Volt. LAURIE (*Proc. Edinb. Soc.* 1884 85, 328; *Wied. Ann. Beibl.* 10, (1886) 238). — Die EMK. von Pt gegen Zn sinkt in NaOH-Lsg. (23.5 bis 2 und 0%<sub>ig</sub> von 1.342 bis 1.287 und 1.083; in KOH-Lsg. (25 bis 0.2 und 0%<sub>ig</sub>) von 1.390 bis 1.282 und 1.083 Volt. B. C. DAMIEN (*Ann. Chim. Phys.* [6] 6, (1885) 289; *Wied. Ann. Beibl.* 10, (1886) 185). Pt | KOH (1 T. auf 6 T. W.) | Zn: 125.7. POGGENDORFF. Pt |  $\text{HNO}_3$  | KOH (1 T. auf 4 T. W.) | Zn: 241 Die Kombination gibt recht konstante Ströme. POGGENDORFF (*Pogg.* 57, (1842) 101). Pt |  $\text{HNO}_3$  | KOH | Zinkamalgalam: 234; Pt (platinirtes Ag) | verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  | KOH | Zinkamalgalam: 98. JOULE. — Pt | konz.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  | Zn: 107.8. POGGENDORFF (*Pogg.* 70, (1847) 60). — Pt | KCN (D. 1.163) | Zinkamalgalam: 0.8110 Volt (inkonstant). PASCHEN (*Wied. Ann.* 41, (1890) 59). — Pt |  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  + 4 Vol. der konz. Lsg. und 1 Vol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  |  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\frac{1}{2}$ ) | Zinkamalgalam: 1.811  $\delta$ . R. B. CLIFTON (*Proc. Roy. Soc.* 26, 299; *Wied. Ann. Beibl.* 1, (1877) 566). — Das *Renard-Element* besteht aus Zn | Chlorchromsäure | Pt (platinirtes Ag), das *Gessner-Element* aus Zn | verd.

HCl oder  $H_2SO_4$  | Lsg. von  $H_2CrO_4$  in konz.  $HNO_3$  | Pt (mit Mohr überzogen). WINKELMANN (*Handb. Phys.*, 2. Aufl., IV a, 193). Pt in  $K_2Cr_2O_7$  gegen Zinkamalgam in KOH bzw. verd.  $H_2SO_4$ : 161 bzw. 102; bei Zugabe von  $H_2SO_4$  zum  $K_2Cr_2O_7$ : 207 bzw. 161. JOULE. [Weitere Angaben für chromhaltige Elektrolyte s. oben beim Grove-Element.] Pt in  $PbO_2$  mit  $H_2SO_4$  gegen Zinkamalgam in KOH: 277. JOULE. — Pt in  $MnO_2$  mit  $H_2SO_4$  oder HCl gegen Zinkamalgam in KOH: 237. JOULE. — Pt gegen Zn in Petroleum, Terpentinöl, Stearin, geschm. Schellack, Olivenöl, Benzin gibt am Elektrometer Ladungen und bei Verb. mit dem Galvanometer sogar Ströme. Mit abnehmender Oberfläche und zunehmender Entfernung voneinander nehmen die Ladungen ab. RIGHI (*N. Cimento* 14, (1876) 131; *Accad. di Modena* [3] 2, (1876); vgl. a. *Mem. di Bologna* [4] 8, 749; *Wied. Ann. Beibl.* 12, (1888) 377). — Ketten von Pt gegen Zn s. a. bei GORE (*Phil. Mag.* [5] 33, 342; *C.-B.* 1892 II, 442). [S. a. GORE unter  $\beta^5$ .]

$\beta^{12}$  Cadmium — EMK. von Cd bzw. Cd-Amalgam |  $KNO_3$  | Pt: 0.963 bzw. 0.959 Volt. W. D. BANCROFT (*Z. physik. Chem.* 12, (1893) 294). — Platinschwarz oder -schwamm in Luft |  $H_2SO_4$  der Konz.  $\frac{1}{10}$ ,  $\frac{1}{20}$ ,  $\frac{1}{40}$  | Cd: 1.505, 1.383, 1.356 Volt, A. WRIGHT u. C. THOMPSON (*Proc. Roy. Soc.* 46, (1889) 372; *Wied. Ann. Beibl.* 14, (1890) 52); bei nicht angegebener Konz. der Säure 1.425 Volt. MOND u. LANGER (*Elektrot. Z.* 10, 45); *Wied. Ann. Beibl.* 13, (1889) 959. [S. a. OBERBECK unter  $\beta^{11}$ ]. Cd bzw. Cd-Amalgam |  $K_2SO_4$ -Lsg. | Pt: 1.076 bzw. 1.075 Volt. BANCROFT. Die EMK. von Pt gegen Cd-Amalgam (1 T. Cd, 4 T. Hg) in  $\frac{1}{10}$  ig.  $CuSO_4$ -Lsg. nimmt bei wiederholtem Umschmelzen des Amalgams ab. G. GORE (*Phil. Mag.* [5] 30, 228; *Wied. Ann. Beibl.* 14, (1890) 1137). — Pt |  $PtCl_4$  (1 Aeq. auf 1 l, wie auch bei den folgenden Lsgg.) | HCl |  $CdCl_2$  | Cd: 127.5 (auf elektromotorischem Wege mit dem Thomson'schen Elektrometer bestimmt) bzw. 105.4 bis 112.4 (galvanometrisch, durch Vergleich mit einem Daniell-Element bestimmt); Pt |  $PtCl_4$  |  $H_2SO_4$  | Cd: 111.3 (galvanometrisch bestimmt). BRAUN. Die EMK. von Cd | KBr-Lsg. verschiedener Konz. | Pt ist nach BANCROFT:

Konz.	$\frac{1}{1000}$	$\frac{1}{500}$	$\frac{1}{100}$	$\frac{1}{50}$	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{5}$
Volt	0.893	0.905	0.930	0.943	0.967	0.977

— In Cd |  $CdJ_2$ -Lsg. ( $\frac{1}{10}$  ig) | Pt steigt bei Zusatz von freiem J von 0.00005 bis 0.0032 g auf 1 cm die EMK. von 1.039 bis 1.087 Volt, beim Umrühren mit der Cd-Platte bis 1.074. Mit wachsendem  $CdJ_2$ -Gehalt der Lsgg. von 0.1 bis 81 g in 100 g W. fällt sie von 1.119 bis 1.034; ebenso bei konstantem J-Gehalt von 1.084 bis 0.974. Beim Erwärmen ändert sich die EMK. unregelmäßig (ungefähre Abnahme für  $1^\circ$ : 0.00037 Volt). LAURIE (*J. Chem. Soc.* 49, (1886) 700; *Phil. Mag.* [5] 21, (1886) 409; *Wied. Ann. Beibl.* 10, (1886) 418; 11, (1887) 52). — Pt | KOH (1 T. auf 6 T. W.) | Cd: 78.8. POGGENDORFF (*Pogg.* 70, (1847) 60). — Die EMK. von Cd bzw. Cd-Amalgam gegen Pt beträgt in Lsgg. von Kaliumacetat: 0.959 bzw. 0.961,  $K_2CO_3$ : 0.741 bzw. 0.743, konz. Oxalsäure: 1.067 bzw. 1.062 Volt. BANCROFT. — EMK. von Cd gegen Pt in W. mit Zn-ätzen von Säuren, Salzen usw.: GORE (*Phil. Mag.* [5] 30, 483; *Wied. Ann. Beibl.* 15, (1890) 117). [S. a. unter  $\beta^5$ .]

$\beta^{13}$  Zinn. — Pt in  $HNO_3$  gegen Sn-Zn-Legierungen, Sn-Pb-Legierungen, Sn-Amalgam: H. E. ARMSTRONG (*Chem. N.* 53, 211; *Wied. Ann. Beibl.* 10, (1886) 506). — EMK. von Pt gegen Sn in HCl 1.005 Volt (während nach der chemischen Rk. nach PELLAT nur 0.054 folgt). ST. PAGLIANI (*Atti di Torino* 25, 509; *Wied. Ann. Beibl.* 14, (1890) 1141). Sn |  $SnCl_2$  | Pt und Sn bzw. Zinnamalgam |  $CrCl_3$  | Pt: A. MAZZUCHELLI (*Gazz. chim. ital.* 31, (1901) II, 374; *C.-B.* 1902 I, 91). Zinnamalgam |  $CrCl_3$  | Pt: S. SKINNER (*Phil. Mag.* [5] 39 (1895) 444). Sn |  $CrCl_2$ -Lsg. | Pt: 0.2607 Volt. CASE (*Proc. Roy. Soc.* 40, 345; *Wied. Ann. Beibl.* 10, (1886) 629). Pt | konz. Lsg. von  $Na_2CO_3$  | Sn: 84.2. POGGENDORFF.

$\beta^{14}$  Blei. — Pt |  $HNO_3$  |  $Pb(C_2H_3O_2)_2$  | Pb: 92.0 bis 93.7 (galvanometrisch bestimmt). [Andere Elektrolyte im Original.] BRAUN. Pt |  $Pb(NO_3)_2$  |  $PbO_2$  | Pt: RAOULT (*Ann. Chim. Phys.* [4] 2, (1864) 371). EMK. von Pt gegen Pb nach 2 Tagen in  $Al_2(SO_4)_3$ -Lsg. 0.3 Volt, in  $(NH_4)_2SO_4$ -Lsg. 0.4 Volt, in  $ZnSO_4$ -Lsg. 0.5 Volt, in  $K_2CO_3$ -Lsg. 0.6 Volt. DAMIEN (*Ann. Chim. Phys.* [6] 6, (1885) 289; *Wied. Ann. Beibl.* 10, (1886) 185). Pb |  $Na_2SO_4$  |  $H_2CrO_4$  | Pt: 0.78 Volt. W. HITTOFF (*Z. physik. Chem.* 34, (1900) 401).

$\beta^{15}$  Eisen. — Ein um einen Fe-Draht gewickelter Platindraht wird in Säure durch Berühren mit Zn elektronegativer und macht den Fe-Draht passiv. L. SCHÖNN (*Pogg. Ergänz.* 5, 319; *C.-B.* 1871, 226). — Fe |  $HNO_3$  | Pt: 0.28 Volt. HITTOFF (*a. a. O.*, 394). Pt |  $HNO_3$  | KOH (1 T. auf 6 T. W.) | Schmiedeeisen: 139. Die EMK. nimmt nach der Schließung schnell wegen der auftretenden Polarisation ab. POGGENDORFF bei WIEDERMANN (*a. a. O.*, 786). Pt |  $HNO_3$  | KOH | Fe: 169. JOULE (*Phil. Mag.* [3] 24, (1844) 113). — EMK. von Pt gegen Fe in verd.  $H_2SO_4$  verschiedener Konz. nach BRANLY (*Ann. Ec. norm.* [2] 2, (1873) 228):

Konz.	$\frac{1}{50}$	$\frac{1}{33.3}$	$\frac{1}{25}$	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{6}$
	91.1	89.1	88.3	83.3	79

Pt gegen Fe in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : 140,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lsg.: 147; platinirtes Ag gegen Fe in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : 17. JOULE. Fe |  $\text{H}_2\text{SO}_4$  |  $\text{HNO}_3$  | Pt: 117.7. POGGENDORFF (*Pogg.* 70, (1845) 60). Pt in  $\text{PbO}_2$  mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gegen Fe in KOH: 177. JOULE. — Pt | HCl | Fe bei offener Kette 0.916 bis 1.028 Volt (nach PELLAT ist Fe | Pt = 0.32 bis 0.38). ST. PAGLIANI (*Atti di Torino* 25, 509; *Wied. Ann. Beibl.* 14, (1890) 1141). Pt |  $\text{HNO}_3$  | NaCl | Fe: 146. JOULE. Pt |  $\text{PtCl}_4$  (1 Aeq. in 1 l, wie auch in der folgenden Lsg.) |  $\text{H}_2\text{SO}_4$  |  $\text{FeSO}_4$  | Fe: 98.0 (galvanometrisch bestimmt). BRAUN. Pt | KJ (1 T. in 4 T. W.) | Fe: 42.7. POGGENDORFF. Fe |  $\text{NaNO}_3$  |  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  | Pt: 1.82 bis 1.84, für frisches Fe 1.81, für in der Bunsenflamme blau angelassenes: 1.764; Fe |  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  |  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  | Pt: 0.95; Fe |  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$  |  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  | Pt: 1.49; Fe |  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  |  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  | Pt: 1.92; Fe | NaOH |  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  | Pt: 1.59; Fe | KCN |  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  | Pt: 1.62 Volt. In neutralen Sulfaten sinkt die Spannung des gegen Pt in  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  geschalteten Fe bei Stromschluß nur wenig. Es bildet sich beständig  $\text{FeSO}_4$ . HITTORF (*a. a. O.*, 388, 392, 393, 395; *C.-B.* 1900 II, 659). Ueber die EMK. der Magnetisierung der Ketten Fe und Fe in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder HCl gegen Pt in  $\text{HNO}_3$ , HCl,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  s. E. L. NICHOLS u. W. S. FRANKLIN (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 35, (1888) 296).

$\beta^{16}$  Nickel. — Ni |  $\text{NaNO}_3$  |  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  | Pt: 1.48; Ni |  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  |  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  | Pt: 0.85; Ni |  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$  |  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  | Pt: 1.44; Ni |  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  |  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  | Pt: 1.54 Volt. HITTORF (*a. a. O.*, 396, 397).

$\beta^{17}$  Kobalt. — Co |  $\text{NaNO}_3$  |  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  | Pt: 1.45; Co |  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  |  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  | Pt: 1.52; Co |  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  |  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  | Pt: 0.95; Co |  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$  |  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  | Pt: 1.52 Volt. HITTORF (*a. a. O.*, 397).

$\beta^{18}$  Kupfer. — Pt | verd.  $\text{HNO}_3$  (D. 1.222, 9 T. W.) | Cu: 61.6. POGGENDORFF (*Pogg.* 70, (1847) 60). S. a. H. E. ARMSTRONG (*Chem. N.* 53, (1886) 211). — Pt ist gegen Cu in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  negativ. Nach der Kontakttheorie würde nach PELLAT Cu gegen Pt = 0.2 Volt sein; aus den thermischen Rkk. müßte dagegen Cu um -0.669 Volt negativ sein. PAGLIANI. Die Kombination Pt gegen Cu in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zers. Wasser. TOMMASI (*Compt. rend.* 93, 638; *C.-B.* 1881, 737). EMK. von Platinschwartz oder -schwamm in Luft gegen Cu in H mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als Verbindungs-Fl. bei den Konzz.  $\frac{1}{10}$ ,  $\frac{1}{20}$  und  $\frac{1}{40}$  der Säure: 0.780, 0.658 und 0.636 Volt, A. WRIGHT u. C. THOMPSON (*Proc. Roy. Soc.* 46, (1889) 372; *Wied. Ann. Beibl.* 14, (1890) 52); bei nicht angegebener Konz. der Säure: 0.70 Volt. MOND u. LANGER (*Elektrot. Z.* 10, 454; *Wied. Ann. Beibl.* 13, (1889) 959). Pt |  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 T. Säure, D. 1.838, in 49 T. W.) | Cu: 60.4. POGGENDORFF. Ueber die in der Kette Pt |  $\text{CuSO}_4$ ,  $5\text{H}_2\text{O}$  (4 g in 20 g W.) | Cu durch den galvanischen Strom erzeugte Wärme: E. BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* [3] 9, (1843) 54). Pt |  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\frac{1}{10}$ ) |  $\text{CuSO}_4$  | Cu: 51. RAOULT (*Ann. Chim. Phys.* [4] 2, (1864) 345). Pt |  $\text{HNO}_3$  |  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bzw. verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  | Cu: 92 bzw. 91. JOULE (*Phil. Mag.* [3] 24, (1844) 113). Cu |  $\text{CuSO}_4$ -Lsg. |  $\text{HNO}_3$  (D. 1.34) | Pt: 71.1. POGGENDORFF. Cu | verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  | rauchende  $\text{HNO}_3$  | Pt: 71.2. H. BUFF (*Pogg.* 73, (1848) 497). Cu |  $\text{CuSO}_4$  gegen Pt in  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ : -22, in  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ : -38, in  $\text{AgNO}_3$ : -44. JOULE. Die EMK. von Pt gegen Cu (bzw. Ag) in  $\text{CuSO}_4$ - (bzw.  $\text{AgNO}_3$ -)Lsg. (nicht in W.) nimmt durch einen Druck von 100 Atmm. um 0.001 bzw. 0.002 Volt zu. BICHAT u. BLONDLOT (*J. Phys.* [2] 2, (1883) 503; *Wied. Ann. Beibl.* 8, (1884) 314). Ueber die Aenderung der EMK. durch Druck s. a. KROUCHKOLL (*Compt. rend.* 100, 1213; *Wied. Ann. Beibl.* 9, (1885) 687). — Pt | verd. HCl (D. 1.113, 9 T. W.) | Cu: 74.3 mit konz. NaCl-Lsg. statt HCl: 67.3. POGGENDORFF. Kombination Cu |  $\text{CuCl}_2$  |  $\text{PtCl}_4$  | Pt 57.4 gleich nach Schließung, 57.2 nach 48 Stunden. STRENTZ (*Ber. Wien. Akad.* [II] 77, 140; *Wied. Ann. Beibl.* 2, (1878) 426). Pt |  $\text{HNO}_3$  | NaCl | Cu: 116. JOULE. Pt | HCl |  $\text{CuSO}_4$  | Cu: 7.10 (bezogen auf die EMK. des Grove-Elements = 37.26). BEETZ (*Pogg.* 90, (1853) 42). Cu in  $\text{CuSO}_4$  gegen Pt in  $\text{PtCl}_4$  der Verd.  $\frac{1}{5}$ ,  $\frac{1}{20}$  und  $\frac{1}{1000}$ : 53, 55, 59; in  $\text{BaCl}_2$ : -24,  $\text{CuCl}_2$ : -39,  $\text{AgCl}$ : -54. RAOULT. Pt |  $\text{PtCl}_4$  (1 Aeq. auf 1 l, wie auch in der folgenden Lsg.) |  $\text{CuSO}_4$  | Cu: 40.3 (galvanometrisch bestimmt). BRAUN. — Pt | KBr (1 T. in 6 T. W.) | Cu: 45.2. POGGENDORFF. — Pt |  $\text{HNO}_3$  | KOH | Cu: 120. JOULE. Cu |  $\text{CuSO}_4$  | KOH ( $\frac{1}{10}$ ) | Pt: -18. RAOULT. — Cu |  $\text{CuSO}_4$  |  $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  bzw.  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  bzw.  $\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  | Pt: -19 bzw. -33 bzw. -39. RAOULT. — Pt | konz.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  | Cu: 90.9. POGGENDORFF. — [S. a. bei  $\beta^{16}$ ] und OBERBECK unter  $\beta^{11}$ .]

$\beta^{19}$  Silber. — Pt in  $\text{HNO}_3$  gegen Ag in KOH, NaCl,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : 66, 95, 78, 53. JOULE. Pt |  $\text{PtCl}_4$  (1 Aeq. auf 1 l, wie auch in der folgenden Lsg.) |  $\text{HNO}_3$  |  $\text{AgNO}_3$  | Ag: 73 bis 14 (galvanometrisch bestimmt). F. BRAUN (*Wied. Ann.* 16, (1882) 561; andere Ketten zwischen Ag und Pt: *Wied. Ann.* 17, (1882) 628). — EMK. gegen Ag in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verschiedener Konzz. nach BRANLY (*Ann. Ec. nom.* [2] 2, (1873) 228):

Konz.	$\frac{1}{50}$	$\frac{1}{33.3}$	$\frac{1}{25}$	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{6}$
	27.5	26.4	23.3	25.5	24.8



— Pt | HCl (D. 1 113, 9 T. W.) | Ag: 62.0. [Ketten mit  $H_2SO_4$ , KOH, NaCl, KBr, KJ und KCN als Elektrolyt im Original.] POGGENDORFF. — Ag |  $Na_2SO_4$  |  $H_2CrO_4$  | Pt: 0.78 Volt. W. HITORF (*Z. physik. Chem.* 34, (1900) 401). — Ag,  $Ag_2O$  | n. NaOH |  $H_2$ , Pt: 1.170 Volt; Pt,  $Ag_2O_2$ ,  $Ag_2O$  | n. NaOH |  $Ag_2O$ , Ag: 0.23 Volt. R. LUTHER u. F. POKORNÝ (*Z. anorg. Chem.* 57, (1908) 297). Ueber die EMK. der Kette Ag | AgCl | HCl | Halogen-Lsg. | Pt s. LUTHER (*Z. physik. Chem.* 30, (1899) 628; *C.-B.* 1900 I, 387). [S. a.  $\beta^{10}$ ] und BICHAT u. BLONDLOT unter  $\beta^{18}$ ].

$\beta^{20}$  Gold. — Pt gibt mit Au (nach völliger Depolarisation durch Glühen) in W. keinen Galvanometerausschlag. BECQUEREL (*Compt. rend.* 70, 1313; *C.-B.* 1870, 524). — Au |  $AgNO_3$  ( $1/10$ ) | Pt: 11, Pt | konz.  $NaNO_3$  | Au: 20. RAOULT. — Pt |  $PtCl_4$  (1 Aeq. auf 11, wie auch in der folgenden Lsg.) |  $AuCl_3$  | Au: —13.5 bis —16.4 bzw. —20.7 (elektromotorisch mit dem Thomson'schen Elektrometer bzw. galvanometrisch durch Vergleich mit einem Daniell-Element bestimmt). BRAUN.

$\beta^{21}$  Quecksilber. — EMK. der Kette Pt |  $HNO_3$  | Normalelektrode nach R. IHLB (*Z. physik. Chem.* 19, (1896) 584) [c = Konz. der  $HNO_3$  in Vol.-%, p = Potential der  $HNO_3$  gegen Pt] in Volt [e]:

c	90.46	70.77	58.32	42.39	28.70	17.12
e	0.943	0.879	0.854	0.863	0.827	0.780
p	1.503	1.439	1.414	1.423	1.387	1.340

[S. a. BURCH u. VELEY unter  $\beta^{10}$ .] Pt | verd.  $H_2SO_4$  (1 Gew.-T. Säure, D. 1.838, in 49 T. W.) | Hg: 23.1. POGGENDORFF. EMK. von Pt gegen Hg mit einer dünnen Schicht  $Hg_2SO_4$  und verd.  $H_2SO_4$  darüber 0.67 bis 0.70  $\delta$ , nach einigen Stunden 0.753, nach 3 Tagen 0.650, Polarisation gering. Die EMK. des Elements Hg |  $Hg_2SO_4$  |  $H_2SO_4$  | Pt wächst von zuerst 0.09  $\delta$  nach mehreren Tagen auf 0.2  $\delta$ . Pt in  $H_2S_2O_8$  gegen Zinkamalgam in verd.  $H_2SO_4$  (40%) anfangs 1.75 bis 1.8, später 2.06. RICHARZ (*Z. physik. Chem.* 4 (1889) 18; *Wied. Ann. Beibl.* 14, (1890) 58). Pt gibt in  $O_3$  enthaltender  $H_2SO_4$  (kombiniert mit der HgCl-Normalelektrode) eine EMK. von 1.34 Volt. R. LUTHER (*Z. Elektrochem.* 8, (1902) 646). Die EMK. von Hg gegen Pt beträgt in Lsgg. von  $K_2SO_4$ : 0.106,  $KNO_3$ : 0.092,  $KC_2H_3O_2$ : 0.063,  $K_2CO_3$ : 0.079, konz. Oxalsäure: 0.095 Volt. In  $BaCl_2$ -Lsgg. der Konz. m [=g-Mol. in 11] beträgt die EMK. von Hg gegen Pt (e in Volt):

	m	$1/2000$	$1/1000$	$1/200$	$1/100$	$1/20$	$1/10$
e	{	gef. 0.158	0.164	0.186	0.193	0.212	0.220
		ber. 0.158	0.166	0.186	0.194	0.213	0.221

Ferner wurden noch die folgenden Kombinationen untersucht (a = Hg | KCl | Pt, in andern Fällen wurden auch, ohne einen Erklärungsgrund, EMKK. gef., die um 0.026 Volt höher waren, b = Hg | KBr | Pt, c = Hg | KJ | Pt):

Konz.	$1/1000$	$1/500$	$1/100$	$1/50$	$1/10$	$1/5$
a	0.152	0.164	0.190	0.201	0.227	0.238
b	0.233	0.245	0.271	0.283	0.308	0.319
c	0.388	0.400	0.425	0.436	0.463	0.473

[Ber. Zahlen im Original.] Allgemein läßt sich sagen, daß die EMK. nur von dem negativen Ion der Salzlösung abhängt, wenn Pt (oder Hg) die eine Elektrode bildet. Taucht Pt in eine Lsg. eines Halogenids ein, so ändert sich die EMK. mit der Konz. nach den Formeln  $dE = \frac{1}{2} RT d \log C$  für einen Zerfall des Salzes in 3 Ionen,  $dE = \frac{2}{5} RT d \log C$  für einen Zerfall in 2 Ionen. W. D. BANCROFT (*Z. physik. Chem.* 12, (1893) 294). EMK. gegen KCl | Hg in Volt: für Pt |  $K_2Cr_2O_7$  0.503, Pt |  $NaHSO_3$  0.102, Pt |  $K_4Fe(CN)_6$  0.053, Pt |  $HNO_3$  0.697, Pt |  $FeSO_4$  neutr. 0.075, Pt |  $H_2Cr_2O_7$  0.827. B. NEUMANN (*Z. physik. Chem.* 14, (1894) 228. Mit Schwarz überzogenes Pt |  $H_2PtCl_6$  | KCl | Hg: 0.580 Volt. NEUMANN (a. a. O., 213). — Zwischen Hg in verd.  $H_2SO_4$  und Platinschwamm, der außerdem mit der Luft in Berührung ist („Luftplatte“), kommt ein Strom zustande, durch den sich  $Hg_2SO_4$  bildet. In KCN-Lsg. entsteht das Doppelcyanid. WRIGHT u. THOMPSON (*Proc. Roy. Soc.* 43, (1888) 268). — Die EMK. eines Elements  $Pt_{H_2} : HCl, aq : HgCl$  | Hg ist bei Verwendung konzentrierter Säure ganz inkonstant, da HgCl zum Teil in  $HgCl_2$  und Hg zerlegt wird, wodurch immer größere Mengen von Hg-Salz in Lsg. gehen. Die EMK. wechselt bei konzentrierteren Säuren das Vorzeichen. F. DOLEZALEK (*Z. physik. Chem.* 26, (1898) 332). — Weitere Ketten mit Hg s. bei R. PETERS (*Z. physik. Chem.* 26, 193; *C.-B.* 1898 II, 321); W. MUTHMANN u. F. FRAUNBERGER (*Ber. Bayr. Akad.* 34, (1904) 201); E. HEYN u. O. BAUER (*Mitt. Materialpr. Amt* 26, (1908) 68); FOERSTER (*Z. physik. Chem.* 60, (1909) 236).

γ) In flüssigen und erstarrten Schmelzen. — Pt gibt in geschm. Bleiglätte gegen Zn einen Strom, DAVY (*Phil. Trans.* 116, (1826) II, 408); in geschm.  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{PbJ}_2$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  gegen Cu einen Strom in derelben Richtung wie in Säuren; in geschm.  $\text{AgNO}_3$  und  $\text{AgCl}$  gegen Fe einen entgegengesetzten. FARADAY (*Exp. Res. Ser. 5*, (1833) § 476). — Kombination: Pt (Platintiegel), durch Schmelzen von KOH oder NaOH darauf mit einer Schicht von  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $2\text{PtO}_2$ ,  $6\text{H}_2\text{O}$  (bzw. der K-Verb.) bedeckt, gegen Kohle in geschm. NaOH bei FABINY u. FARKAS (*Compt. rend.* 106, 1597; *Wied. Ann. Beibl.* 12, (1888) 682). — In geschm.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ist  $695^\circ$  w. Pt gegen  $435^\circ$  bis  $658^\circ$  w. Cu positiv, negativ, wenn die Temp. beider Metalle  $845^\circ$  beträgt. Die EMK. sinkt im ersteren Falle von 0.444 auf 0.338 Volt, kann aber bis auf 0.811 Volt steigen, in letzterem der 0.226 Volt. In geschm. KCl ist  $549^\circ$  w. Pt gegen  $31^\circ$  w. Cu positiv, mit einem Maximum der EMK. von 0.920 Volt. In geschm.  $\text{KNO}_3$  bei  $630^\circ$  und in geschm.  $\text{KClO}_3$  bei  $392^\circ$  sind die EMKK. im allgemeinen sehr gering. TH. ANDREWS (*Z. Elektrochem.* 3, (1896/97) 118). — In einer Kombination: Pistolenlauf | Glasrohr in diesem | Platinstab in diesem geht ein Strom durch das Glas zum Eisen. BEQUEREL (*Compt. rend.* 38, (1854) 905). — Pt (abgeleitet) macht von ihm durch Glas getrenntes Hg negativ. WIEDEMANN (*a. a. O.*, I, 726). — Pt gibt in geschm. und dann erstarrten Salzen gegen verschiedene Metalle die folgenden EMKK. in Volt (die Zahlen in ( ) gelten für die bis zum Maximum durch Hindurchleiten eines äußeren Stroms polarisierten Kombinationen): gegen Zn in  $\text{PbCl}_2$  (amorph): 0.912 (1.65),  $\text{PbBr}_2$  (amorph) 0.860 (1.65),  $\text{PbJ}_2$  (amorph) 0.750 (1.18),  $\text{AgCl}$  0.205 (1.23),  $\text{AgBr}$  0.193 (1.26),  $\text{AgJ}$  0.203 (0.810),  $\text{HgCl}_2$  0.09 (?),  $\text{HgBr}_2$  1.091 (1.26),  $\text{HgJ}_2$  0.829 (1.452),  $\text{ZnS}$  0.764,  $\text{Cu}_2\text{S}$  0.012,  $\text{CuCl}$  0.725,  $\text{ZnO}$  0.196,  $\text{CoB}$  0.385,  $\text{BaCrO}_4$  0.852,  $\text{Ti}_2\text{S}$  0.019,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  0.402; — gegen Pb in  $\text{PbCl}_2$  (krist.) 0.600, (amorph) 0.580 (0.924),  $\text{PbBr}_2$  (amorph) 0.592 (1.28),  $\text{PbJ}_2$  (krist.) 0.610, (amorph) 0.574 (1.22),  $\text{AgCl}$  0.029,  $\text{HgBr}_2$  0.238; — gegen Ag in  $\text{PbCl}_2$  (krist.) 0.396, (amorph) 0.400,  $\text{PbBr}_2$  (krist.) 0.415, (amorph) 0.405,  $\text{PbJ}_2$  (krist.) 0.421,  $\text{AgBr}$  0.064,  $\text{AgJ}$  0.071 (?) (0.676),  $\text{HgCl}_2$  0.009 (?); — gegen Cu in  $\text{PbCl}_2$  (krist.) 0.315, (amorph) 0.272,  $\text{PbBr}_2$  (krist.) 0.326, (amorph) 0.320,  $\text{PbJ}_2$  (amorph) 0.249,  $\text{CuCl}_2$  0.065). NEGBAUR (*Dissert.*, Leipzig 1892).

g) Lichtelektrischer Effekt. — Pt ist in bezug auf die dissoziierende Wrkg. von Strahlen nur gegen solche sehr lichtempfindlich, deren Wellenlänge kleiner als  $0.252 \mu$  ist (gemessen durch die hervorgerufene Entladung an einem Elektroskop). G. LE BOU (*Compt. rend.* 135, 32; *C.-B.* 1902 II, 493). — Der lichtelektrische Strom vom Azimut des polarisierten Lichts hat sehr starken Einfluß bei Pt (und Cu). Er ist für unpolarisiertes Licht vom Einfallswinkel nicht ganz unabhängig. Die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen bei Polarisation des Lichtes ist vom Einfallswinkel und Azimut unabhängig. Für beide Hauptlagen des Azimuts besteht innerhalb weniger Prozente eine Proportionalität zwischen der Lichtabsorption und dem photoelektrischen Strom. R. POHL (*Verh. d. physik. Ges.* 11, 339; *C.-B.* 1909 II, 1314). Fällt ultraviolettes Licht auf ein Platinblättchen (dargestellt durch Zerstäubung auf einem Quarzblättchen), das so dünn (Durchmesser =  $10^{-7}$  cm) ist, daß seine Absorption vernachlässigt werden kann, so ist der von dem austretenden Strahl verursachte photoelektrische Effekt größer als der von dem einfallenden Strahl veranlaßt. Der Unterschied beträgt maximal 17%. O. STUELMANN (*Phil. Mag.* [6] 20, 331; *C.-B.* 1910 II, 715). Vgl. a. STUELMANN (*Phil. Mag.* [6] 22, (1911) 854; *C.-B.* 1912 I, 468). Für dünne auf Quarz bei niedrigem Druck niedergeschlagene Platinschichten gibt es eine Dicke, für die das Verhältnis Emergenz- zu Inzidenzstromstärke = 1 ist. Diese Schichtdicke ist bei Anwendung derselben Lichtquelle identisch mit der Schichtdicke, für die das Verhältnis von Emergenz- zu Inzidenzgeschwindigkeit = 1 ist. Die Emergenz- und Inzidenzströme haben größere Dissymmetrie als die Geschwindigkeiten. Bei Zunahme der Dicke der Platinschicht erfolgt bei  $10^{-7}$  cm eine plötzliche Zunahme des Photostroms. Für Filme, die dünner als  $10^{-7}$  cm sind, ist das Verhältnis von Emergenz- zu Inzidenzstrom konstant. Strahlungen aus dem Funken erzeugen schnellere Elektronen als solche aus dem Bogen. Die Dissymmetrie ist um so ausgeprägter, je schneller die erzeugten Elektronen sind. Durch die Annahme, daß Photoelektronen genügende Energie besitzen, um Pt-Mol. zu ionisieren, wird die plötzliche Zunahme des Photostroms bei der Schichtdicke  $10^{-7}$  cm am besten erklärt. Die Orientierung der Polarisationsebene des Lichts ist ohne Einfluß auf die Dissymmetrie. J. ROBINSON (*Phil. Mag.* [6] 25, 115; *C.-B.* 1913 I, 681). Photoelektrische Eigenschaften dünner Pt-Schichten: ROBINSON (*Phil. Mag.* [6] 23, 542; *Physikal. Z.* 13, 276; *C. B.* 1912 I, 1807). Photoelektrische Wrkkg. untersuchten an Licht der Wellenlängen 25, 23 und 21 (Einheit  $10^{-6}$  cm). O. W. RICHARDSON u. K. T. COMPTON (*Phil. Mag.* [6] 24, (1912) 137). S. hierzu ferner COMPTON u. RICHARDSON (*Phil. Mag.* [6] 26, 549; *C.-B.* 1913 II, 1644). Lichtelektrische Unters. von kathodisch niedergeschlagenen Platinschichten: A. PARTZSCH u. W. HALLWACHS (*Ann. Phys.* [4] 41, (1913) 266). — Aktives Verhalten von Pt in der Flamme und Wrkg. von ultraviolettem Licht: J. G. DAVIDSON (*Physikal. Z.* 8, 658; *C.-B.* 1907 II, 1581). — Initialgeschwindigkeit von Elektronen als Funktion der Wellenlänge beim photoelektrischen Effekt: J. KUNZ (*Phys. Rev.* 31, (1910) 536). — Ein anodisch in

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> polarisiertes Platinblech stellt eine lichtempfindliche Elektrode dar. EMK. gegen die n. HgCl-Elektrode nach dem Polarisieren im Dunkeln konstant 0.913 Volt, nach Zutritt des Tageslichts in einer halben Stunde 0.956 Volt. Die Lichtempfindlichkeit, die bei längerem Stehen der Elektrode allmählich abnimmt, wird durch längeres Polarisieren (wobei sich die Elektrode mit einer goldgelben Oxydschicht überzieht) erhöht. Nach Abstellung der Belichtung sinkt das Potential viel langsamer, als es im Licht (von dem das blaue Ende des Spektrums am meisten wirkt) steigt. R. RUEER u. E. SCHARFF (*Nernst-Festschr.*, 395; *C.-B.* 1912 II, 1087). — Veränderung der Oberfläche des Pt in elektromotorischer Beziehung durch Sonnenstrahlen: E. BECQUEREL (*Traité de l'Electric.* 1840, VI, 63). Ueber die Wrkg. von Bestrahlung s. a. HANKEL (*Ber. Sächs. Ges.* 27, (1875) 399; *Wied. Ann.* 1, (1877) 402); PELLAT (*Compt. rend.* 89, (1879) 227; *Wied. Ann. Beibl.* 4, (1880) 65); GROVE (*Phil. Mag.* [4] 16, (1858) 426); BÖRNSTEIN (*Verh. Ver. Heidelb.* 2, 1; *Wied. Ann. Beibl.* 1, (1877) 577).

h) *Verschiedenes.* — Resonanzerscheinung und Absorptionsvermögen des Pt für die Energie elektrischer Wellen: V. BJERKNÆS (*Wied. Ann.* 47, (1892) 69). — Beobachtungen an elektrisch polarisierten Platinspiegeln: L. ARONS (*Ber. Berl. Akad.* 1890, 969; *Wied. Ann.* 41, (1890) 473; *Z. physik. Chem.* 6, (1890) 287). — Oszillationen eines weißglühenden Platindrahts durch wiederholte Stromunterbrechungen: T. ARGYROPOULOS (*Wied. Ann.* 41, (1890) 503). — Verhalten einer Platinelektrode bei Stromunterbrechung: WEHNELT (*Wied. Ann.* 68, (1899) 233). — Allgemeines Theoretisches über das elektrische Verhalten von Pt und seinen Legierungen: C. BARUS (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 36, (1888) 427).

VIc. **1.** Chemisches Verhalten. — *Übersicht:* VIc. 1. Katalytische Wirkungen, S. 129. — VIc. 2. Okklusions- und Absorptionserscheinungen, S. 160. — VIc. 3. Einw. von Reagentien, S. 164.

VIc. **1.** Katalytische Wirkungen. — [Vgl. a. Abschnitt VIc. 2.] — *Übersicht:* A. Allgemeines, S. 129. — B. Katalytische Wirkungen auf anorganische Stoffe. B<sup>1</sup>. Auf Gase, S. 133. — B<sup>2</sup>. Auf Lösungen, S. 140. — B<sup>3</sup>. Auf Schmelzen und feste Stoffe, S. 151. — C. Katalytische Wirkungen auf organische Stoffe, S. 152.

A. *Allgemeines.* — [Zu den hier folgenden Angaben vgl. auf spezielle Fälle Bezügliches bei B. und C.]

a) *Theorie der Platinkatalyse.* α) *Oxydtheorie.* — Bei der Katalyse überzieht sich das Pt bei Ggw. von O mit einer dünnen Schicht eines höheren oder niederen Oxyds. Dieses wird durch H zu Metall reduziert, letzteres wieder durch den vorhandenen O oxydiert usw. DE LA RIVE (*Pogg.* 46, (1839) 489). Derselbe Forscher hielt auch schon FARADAY'S Beobachtungen über die Inaktivierung des Platinschwamms durch H<sub>2</sub>S, HCl, PH<sub>3</sub>, AsH<sub>3</sub>, CO, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, SO<sub>2</sub> und NH<sub>3</sub> für eine Reduktions-, die Reaktivierung mit konz. HNO<sub>3</sub> für eine Oxydationserscheinung. [Diese und die folgenden Angaben über Anhänger der Oxydtheorie nach L. WÖHLER (*Die pseudokatalytische Sauerstoffaktivierung des Pt, Habilitationsschrift, Karlsruhe 1901*, 23).] S. a. DÖBEREINER (*Schw.* 34, (1822) 91). Für eine Oxydation des Metalls hält die Aktivierung des Luft-O durch Pt auch SCHÖNBEIN (*Verh. Naturf. Ges. Basel* 2, (1858) 35; *Gelehrt. Anz. München* 47, (1858) 89; *Pogg.* 105, (1858) 258; *J. prakt. Chem.* 75, (1856) 107; 89, (1863) 31 [s. aber die frühere Arbeit desselben Forschers: *Pogg.* 56, (1842) 145, 235; *Ber. naturf. Ges. Basel* 5, (1843) 21]). In klarer Weise bejahte die Oxydierbarkeit des Pt durch O und die Reduzierbarkeit des entstandenen Prod. durch Wasserstoff M. TRAUBE (*Gesammelte Abhandll., Berlin 1899*, 95), wobei er eine Spaltbarkeit des O-Mol. durch Pt und Pd annahm. Darin folgten ihm neuerdings BODLÄNDER (*Ueber langsame Verbrennung, Stuttgart 1899*, 395, 421, 431), EULER (*Z. physik. Chem.* 36, (1901) 663), F. HABER (*Z. anorg. Chem.* 18, (1898) 39; *Z. physik. Chem.* 31, (1900) 515) und E. BOSE (*Z. physik. Chem.* 34, (1900) 707). Eine Zwischen-B. von wirklichen chemischen Verb. des Pt mit O (Suboxyde) nimmt auch M. BERTHELOT (*Compt. rend.* 94, 1377; *C.-B.* 1882, 457; *Compt. rend.* 119, (1894) 834; *C.-B.* 1895 I, 9) [s. a. γ)] an. Ebenso lassen die Unters. von MOND, RAMSAY u. SHIELDS (*Z. physik. Chem.* 19, (1896) 25; 25, (1898) 657) darauf schließen. Die starke Bindung von Knallgas durch Platinblech nach Verwendung als Anode zeigte FARADAY (*Ostwalds Klassiker* 87, 29 31) und führte die Erscheinung auf oberflächliche Oxydation zurück. LIEBIG (*Pogg.* 17, (1829) 102) beobachtete, daß der in der Leere getrocknete Platinschwamm sogar unter Erglügen O aufnimmt. Die elektrische Verstärkung von Platindrähten geht nach ELSTER u. GEITEL (*Wied. Ann.* 31, (1887) 126; 37, (1889) 319; 40, (1890) 181) nur in oxydierenden Gasen vor sich. Nach R. W. HALL (*J. Am. Chem. Soc.* 22, (1900) 494) vermindert sich in oxydierenden (nicht in reduzierenden oder indifferenten) Gasen das Gew. des Pt beim Erhitzen, bei gleichzeitiger Platinspiegel-B. an den Wänden. Außer diesen von WÖHLER angeführten Forschern wurde die chemische Theorie der Knallgas- und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Katalyse durch Pt vertreten von FAYREY (*J. Chem. Soc.* 31, (1877) 1, 135); SCHÖNE (*Ann.* 192, (1878) 285; 193, (1878) 241); BAYLEY (*Phil. Mag.* [5] 7, 126; *J. B.* 1879,

180); BODENSTEIN (*Z. physik. Chem.* 29, (1899) 690); BREDIG (*Anorgan. Fermente*, 44). — Bei der katalytischen Wrkg. des Pt (als Mohr) handelt es sich (z. B. bei der O-Uebertragung auf H und bei andern katalytischen Zerss.) um eine Bindung von O an das Pt, infolge der leichten Oxydierbarkeit von fein verteiltem Pt (ohne äußere Energiezufuhr) an der Luft und der leichten Abgabe des O an oxydierbare Substanzen. Diese B. der Pt-O-Verb. erfolgt nicht als Neben-Prod., sondern ist für das Eintreten der Katalyse notwendig. WÖHLER (*a. a. O.*, 52). Daß die katalytische Wrkg. des Platinmohrs auf der Ggw. von Oxyden des Pt im Mohr beruht, geht daraus hervor, daß sie durch Reduktionsmittel aufgehoben werden kann. So verliert der Mohr durch Einw. vieler organischer Substanzen seine Rk. auf neutrales KJ (die er infolge seines O-Gehalts ausübt), beim Kochen damit auch die auf saures KJ, z. B. durch Stärke. Ebenso erfolgt völlige Reduktion durch Rohrzucker, Oxalsäure, A., Ae., Harnstoff und CS<sub>2</sub>. Doch oxydiert sich das Pt schon an der Luft nach einigen Stunden wieder. Auch Kautschuk mit Koch. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> macht sofort inaktiv. NH<sub>3</sub> entwickelt beim Kochen mit Platinmohr N. Auch hier wird der inaktivierte Rückstand an der Luft schnell wieder aktiviert. Mit KHCO<sub>3</sub> alkal. gemachte H<sub>2</sub>AsO<sub>3</sub> wird von Platinmohr, selbst bei Luftabschluß in ziemlich beträchtlicher Menge unter B. von Arsenat oxydiert; nicht nur, wie E. MULDER (*Rev. trav. chim. Pays-Bas* 2, 44; *J. B.* 1883, 331) angibt, durch direkte Uebertragung des Luftsauerstoffs, sondern unter gleichzeitiger Lsg. von etwas Pt. [Zahlen im Original.] WÖHLER (*a. a. O.*, 35). Fein verteiltes reines Pt (Schwamm oder inaktivierter Mohr) amalgamiert sich mit Hg leicht, aktiver Platinmohr dagegen, trotz seiner noch feineren Verteilung nur sehr viel schwerer. WÖHLER (*a. a. O.*, 39). Die wirksame Substanz ist im wesentlichen Pt(OH)<sub>2</sub>. [Vergleich dieser Wrkg. und der des Platinmohrs sowie Erklärung der Verschiedenheiten im Original.] WÖHLER (*a. a. O.*, 98). Allgemein erfolgen die katalytische Knallgasvereinigung und die Oxydationen durch Pt im Sinne der Gleichungen: a)  $Pt_x + O_2 = Pt_xO_2$ ; b)  $Pt_xO_2 + H_4 = 2H_2O + Pt_x$ , oder b<sub>1</sub>)  $Pt_xO_2 + H_2 = Pt_x + H_2O_2$  und b<sub>2</sub>)  $Pt_xO_2 + 2H_2O_2 = Pt_x + 2H_2O + 2O_2$ . Gleichung a) erklärt, daß Pt nur bei genügender Oxydationsfähigkeit (also feiner Verteilung) wirkt, und daß bei völligem Mangel an Oxyd die Rk. nur langsame Anfangsgeschwindigkeit zeigt, die Wirksamkeit aber mit der Temp. wächst. Weiter sieht man aus Gleichung a), daß auch PtO wie Mohr reagieren muß, wenn bei gleich feiner Verteilung seine Reduktion zu Metall unter vorhandenen Umständen möglich ist (z. B. durch H und CO bei der katalytischen Knallgasvereinigung). Die Gleichungen gelten nur so lange, bis die Temp. infolge der Rk.-Wärme so hoch gestiegen ist, daß der passive Widerstand des Knallgases und anderer Oxydationssysteme überwunden wird und dann die Rk. von selbst verläuft. [Weitere theoretische Einzelheiten im Original.] WÖHLER (*a. a. O.*, 100). Die Mehraufnahme von O durch Platinmohr in der Hitze und die Beständigkeit des O im Pt wird bestätigt. Es wird festgestellt, daß bei der die Katalyse hervorrufenden Oxydation des Pt seine feine Verteilung eine Hauptrolle spielt. HNO<sub>3</sub> oxydiert viel schneller als Luft. C. ENGLER u. L. WÖHLER (*Z. anorg. Chem.* 29, (1902) 5). — Aktives Platinschwarz ist eine sehr labile Verb. von Pt und Sauerstoff. R. VONDRÁČEK (*Z. anorg. Chem.* 39, (1904) 38). Die katalytische Wrkg. von Pt beruht nicht allein auf der B. von PtO oder Pt(OH)<sub>2</sub>, sondern auch auf dem intermediären Auftreten von PtO<sub>2</sub> oder Pt<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bzw. PtO(OH)<sub>2</sub> oder Pt<sub>2</sub>O(OH)<sub>2</sub>. [Einzelheiten im Original.] ENGLER u. WÖHLER (*a. a. O.*, 13). S. a. WÖHLER (*a. a. O.*, 102, 108). — Gegen die Oxyd-B. bei der katalytischen Wrkg. ist auf Grund von Verss. über die Einw. von CO und von H auf O bei Ggw. von Pt im Gegensatz zum Verhalten von CO und H gegen PtO, PtO<sub>2</sub> und Pt(OH)<sub>2</sub> E. VON MEYER (*J. prakt. Chem.* [2] 14, (1876) 124). [Einzelheiten im Original.] Die Verss. beweisen dies nicht. ENGLER u. WÖHLER (*a. a. O.*, 11). Ein Unterschied in der Wirkungsweise von gasförmigem O bei Ggw. von Platinmohr und von chemisch gebundenem O des PtO bei der Oxydation eines CO-H-Gemisches ist nicht vorhanden. [Zahlenangaben im Original.] WÖHLER (*a. a. O.*, 74).

β) *Okklusionstheorie.* — Die Nernst'sche Diffusionstheorie wurde an der Platin-katalyse des H geprüft und bestätigt gef. von H. HEYMANN (*Z. physik. Chem.* 81, (1912) 204). Bei den katalytischen Vorgängen am Pt handelt es sich um Oberflächeneffekte, wirkliche Verdichtungen des H und des Sauerstoffs. H. VON HELMHOLTZ (*Pogg.* 150, (1873) 483). Die katalytische Wrkg. des Pt beruht auf seiner Fähigkeit, namentlich in fein verteiltem Zustand, auf seiner

Oberfläche O infolge größerer Löslichkeit des Gases reichlich zu verdichten. Die Kraft, die dieser Verdichtung entspricht, ber. sich für Platinmohr nach DAVY auf etwa 1000 Atm. Druck. FARADAY (*Phil. Trans.* 124, (1834) 55; *Ann.* 14, (1835) 1; *Pogg.* 33, (1834) 151) bei VON MEYER (*a. a. O.*, 125). S. hierzu BREDIG u. FINDLAY bei BREDIG (*Anorganische Fermente*, 92). — Die katalytische Wrkg. des Pt wird durch die hohe Oberflächenkonzentration, wie sie durch die Oberflächenkräfte bewirkt wird, herbeigeführt. H. G. DENHAM (*Z. physik. Chem.* 72, (1910) 694). Nicht in Löslichkeits-, sondern in Oberflächenspannungswirkungen erblickt die Ursache der erhöhten Konz. [nach Angabe von DENHAM] J. J. THOMSON (*Applic. of Dyn.*, 206, 236). Die Wichtigkeit solcher Oberflächen-Konzz. nehmen [nach DENHAM] auch an SPRING (*Bull. Acad. Belg.* [3] 30, (1895) 37); BODLÄNDER [*Ueb. langsame Verbrennung*, 425, 429]; M. BODENSTEIN (*Z. physik. Chem.* 60, (1907) 1); EULER (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 1900, 267); HENRI (*Z. Elektrochem.* 11, (1905) 790); BAYLISS (*Nature of Enzyme Action* 1908, 14). — Die katalytische Wrkg. des Pt scheint [nach Platinschwamm] nur in Ggw. eines Elektrolyten aufzutreten und darf nicht durch „Oberflächenwirkung“ des Pt erklärt werden. WM. FRENCH (*Chem. N.* 81, 292; *C.-B.* 1900 II, 162). — Die sogenannte „katalytische Kraft“ des Pt besteht darin, daß das Platinschwarz gasförmigen H begierig aufnimmt. B. NEUMANN (*Z. physik. Chem.* 14, (1894) 196). Durch die Fähigkeit des Pt, den Zusammenhang der Atome im O-Mol. zu lockern, wird der O befähigt, H schon bei gewöhnlicher Temp. zu oxydieren. HÜFNER (*J. prakt. Chem.* [2] 10, (1874) 396, 408). S. dagegen O. LOEW (*J. prakt. Chem.* [2] 11, (1875) 374).

γ) *Sonstiges.* — Ein Gas, das mit zwei andern unter dem Einfluß von Platinschwamm Verb. bilden kann, verbindet sich vorzugsweise mit dem, das einen größeren Absorptionskoeffizienten für Pt hat, bei dessen Verdichtung also mehr Wärme frei wird. Diese frei werdende Wärme leitet die Rk. ein. D. TOMMASI (*Rend. Ist. Lombard.* [2] 11, (1878) 128; *Monit. scient.* 21, (1879) 866; *Ber.* 11, (1878) 811). Die energische Oxydations-Wrkg. des mit O beladenen Platinmohrs beruht darauf, daß die Wärmeschwingungen beim Uebergang in das Platinatom eine Modifikation erfahren und den am Pt verdichteten O in einen korrespondierenden Zustand versetzen. O. LOEW (*Ber.* 23, (1890) 677). Die katalytische Wrkg. von Pt läßt sich wahrscheinlich in mehreren Fällen auf aktive Emanation von Metall zurückführen. G. T. BEILBY (*Chem. N.* 88, 178; *C.-B.* 1903 II, 1048). An eine Wrkg. der von h. Pt ausgestrahlten Ionen denkt auch P. J. KIRKBY (*Phil. Mag.* [6] 10, 467; *C.-B.* 1905 II, 1311). [Näheres s. unten bei der Knallgaskatalyse.] Setzt man zur Entscheidung darüber, ob die Katalyse auf einer Art Strahlung oder der B. von Zwischen-Prod. beruht, Knallgas der Wrkg. von Platinschwarz aus, das sich in Häutchen aus Gelatine, Kolloidum oder ganz dünn geblasenem Glase befindet, so erfolgt in den ersten beiden Fällen eine sehr langsame, im letzten keine Wrkg.: das Gas scheint durch die Haut zum Pt zu diffundieren und beim Kontakt zu reagieren. Ebenso spricht für Absorption und nachherige Rk. der Umstand, daß die katalysierte Menge dem jeweiligen Druck proportional ist. B. L. VANZETTI (*Atti dei Linc. Rend.* [5] 17 II, 285; *C.-B.* 1908 II, 1712). — Bei der Katalyse durch Pt spielen die Platinhydride [s. diese] sicherlich eine Rolle. M. BERTHELOT (*Compt. rend.* 94, (1882) 1377; *Ann. Chim. Phys.* [5] 30, (1883) 536; *Bull. soc. chim.* [2] 39, (1883) 112). — Daß die Vereinigung von O und A-Dampf unter geeigneten Umständen nur an der Grenzfläche des glühenden Pt eintritt, wird theoretisch gedeutet von K. FUCHS (*Repert. Physik* 25, 255; *C.-B.* 1889 II, 176).

b) *Aufhebung der katalytischen Wirkung.* — In H oder CO<sub>2</sub> geglühter Mohr, der bei Rotglut körnig und metallisch grau wird, ist inaktiv und reagiert erst schwach nach dem Wiedererhitzen in O auf 200° bis 300°, oder wenn er in O geglüht und darin erkalten gelassen wurde. Von solchem reaktivierten Pt wird Knallgas, wenn auch langsam und ohne Explosion, vereinigt. Nach der Oxydation mit rauchender HNO<sub>3</sub> unter Luftabschluß reagiert solches Platinpulver, obwohl nicht fein verteilt, stark auf KJ und Knallgas, wie an der Luft oxydierter feiner Platinmohr. WÖHLER (*a. a. O.*, 39). Sehr scharf geglühter Platinschwamm (der kein Oxyd enthält) bringt Knallgas nicht zur Explosion und wirkt anfangs nur sehr schwach auf H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ebenso verhält sich der mit H geglühte oder durch HCl inaktivierte Platinmohr zunächst, während er später sich leicht oxydiert und so wieder wirksam wird. C. ENGLER u. L. WÖHLER (*Z. anorg. Chem.* 29,

(1902) 6). Die Wirksamkeit des Platinmohrs wird besonders gehindert durch die Ggw. von Chloriden, weil sich dadurch in sauren Fl. leicht ein die O-Absorption hindernder Ueberzug von  $\text{PtCl}_2$  bildet. O. LOEW (*Ber.* 23, (1890) 289). Ueber die Giftwirkung von As auf die Platinkatalyse s. E. OPL (*Chem. Ztg.* 29, (1905) 757). Lähmung der Platinkatalyse durch Gifte: G. BREDIG u. K. IKEDA (*Z. physik. Chem.* 37, 1; C.-B. 1901 I, 1260); R. W. RAUDNITZ (*Z. physik. Chem.* 37, 551; C.-B. 1901 II, 263); G. BREDIG (*Z. physik. Chem.* 38, 122; C.-B. 1901 II, 614). Die Katalyse wird durch  $\text{HCN}$  verzögert. A. S. LOEVENHART (*Ber.* 39, 130; C.-B. 1906 I, 749). Die giftige Eigenschaft von  $\text{HCN}$  zeigt sich gegen platinirtes Platinblech 50000 mal schwächer als gegen kolloides Pt. In saurer Lsg. sind Platinbleche widerstandsfähiger gegen Vergiftung als in neutraler. K. JABLŒZYŒSKI (*Z. physik. Chem.* 64, (1908) 756; *Dissert., Freiburg i. d. Schweiz, 1908*; *Anz. Akad. Krakau* 1908, 398; *Abh. Krakauer Akad.* [A.] 48, (1908) 75). Vergiftung der Knallgaskatalyse und der Hydrogenisation von Knallgas mit kolloidem Pt durch  $\text{HCN}$ ,  $\text{KCN}$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{HgO}$  (frisch gefälltes und kolloides),  $\text{CS}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , Chloroform, Aceton, Bzl., Acetophenon, Acetonitril: A. SCHWARZ (*Ueber die katalyt. Hydrogenisation ungesätt. Verb. und über den Einfluß antikatalyt. Stoffe auf den Hydrogenisationsprozeß, Dissert., Erlangen* 1912, 62). Ueber die Art, wie die Giftwirkung auf die Katalyse des  $\text{H}_2\text{O}_2$  durch Pt zustande kommen könnte, stellen Hypothesen auf BREDIG u. IKEDA (*a. a. O.*, 64). Die von BREDIG gef. Vergiftungen des Platinsols sind wahrscheinlich durchweg auf chemische Einww. zurückzuführen, so die Vergiftung mit J auf B. von unl.  $\text{PtJ}_4$  oder  $\text{PtJ}_2$ , welche unl. Verb. jedoch beim Erwärmen mit H reduziert werden, wodurch sich trotz dieser Giftwirkung die katalytische B. von HJ aus J und H mit Pt erklärt. Die meisten Platingifte sind Reduktionsmittel gegenüber dem wirksamen Platinoxyd, sodaß bei dessen geringer Menge auch nur geringe Mengen des Giftes nötig sind; oder sie lösen es auf, wie  $\text{HCl}$ . Die Platinvergiftung durch  $\text{KCN}$  ist (nach HÖBER (*Arch. Physiol.* 82, (1900) 631)) nur an der O-Elektrode, nicht an der Kathode, auffallend. WÖHLER (*a. a. O.*, 107). Die Ursache der Giftwirkung in chem. Einww. sehen auch ENGLER u. WÖHLER (*a. a. O.*, 16).

c) *Vergleich der Platinkatalyse mit Fermentwirkungen.* — C. F. SCHÖNBEIN (*J. prakt. Chem.* 89, (1863) 32, 325; 105, (1868) 207, 208 Fußnote); BREDIG u. IKEDA (*a. a. O.*, 65); P. BERGELL (*Z. klin. Mediz.* 57, 381; C.-B. 1905 II, 1310); TH. BOKORNY (*C.-B. Bakteriöl.* [II] 21, 193; C.-B. 1908 II, 217); H. MOUTON (*Ann. Inst. Pasteur* 14, 571; C.-B. 1900 II, 1052); BREDIG u. F. SOMMER (*Z. physik. Chem.* 70, 34; C.-B. 1910 I, 1103). [S. a. die Angaben am Schluß von Abschnitt B<sup>2</sup>, a,  $\delta$ ].

d) *Verschiedenes.* — Katalyse (Verbrennung unter Einfluß von Platinschwamm usw): T. L. PHIPSON (*La force catalytique ou études sur les phénomènes de contact, Haarlem* 1858; *Verh. d. Maatsch. Wet. Haarlem* 14, (1861) 1). — Die katalytische Wrkg. der kolloiden mit protalbin- und lysalbinsaurem Na dargestellten Metalle ist am stärksten beim Os, dann folgt Pd und zuletzt Platin. KALLE & Co. (*D. R.-P.* 157172 (1903)). Bei der katalytischen Einw. auf die Reduktion von Nitrobenzol durch H zu Anilinchlorhydrat ist, wenn man von gleichen Vol.-Mengen der kolloiden Hydrosole ausgeht, sowohl Pt wie auch Ir dem Pd an Aktivierungsvermögen überlegen. Bei Zugrundelegung gleicher Gewichtsmengen aber wirkt Pd am stärksten, dann folgt Pt und zuletzt Ir. [S. a. bei den einzelnen Metallen und die Zahlen und Kurven im Original.] C. PAAL u. J. GERUM (*Ber.* 40, (1907) 2219). — Man muß bei Platinschwarz (und ähnlich bei allen Platinmetallen in fein verteiltem Zustand) streng zwei Formen unterscheiden: O enthaltendes und von O freies. Die Wrkkg. des Schwarz sind primär oxydierend. Sekundär kann, wenn reduktionsfähige Substanzen anwesend sind, auch ihre Reduktion durch von O freies Pt eintreten. R. VONDRÁČEK (*Z. anorg. Chem.* 39, (1904) 39). Beschleunigt werden durch Pt die folgenden Rkk.:  $\text{NH}_3 + \text{O}$ ,  $\text{SO}_2 + \text{O}$ ,  $\text{KMnO}_4 + \text{NH}_3$  [hierzu und zu den 3 folgenden Rkk. s. a. C. F. SCHÖNBEIN (*Abh. Bayr. Akad.* 8, (1857) 37; *Pogg.* 105, (1858) 258)],  $\text{H}_2\text{CrO}_4 + \text{KJ}$ ,  $\text{HJO}_3 + \text{Indigo}$ ,  $\text{HClO}_3 + \text{Indigo}$ . Ferner wird bei Ggw. von Platinschwarz  $\text{KClO}_3$  durch Kochen mit W. und A. bzw. Glukose reduziert (ohne Platinschwarz nicht). Auch die Rk. zwischen  $\text{KClO}_3$  und  $\text{FeCl}_2$  verläuft bei Ggw. von Platinschwarz fast augenblicklich. VONDRÁČEK (*a. a. O.*, 38). Mehrere „neue“ Rkk. des Platinschwamms gab an F. KUHLMANN (*Compt. rend.* 7, (1838) 1107; *Am. J. sci. (Sill.)* 37, (1839) 198; *Dingl.* 73, (1839) 60). S. hierzu MUSLER (*Compt. rend.* 7, (1838) 1162). Nach BREDIG durch Zerstäubung dargestellte Platinlösung wirkt bei einer Reihe von Rkk. (Bläuung von KJ-Stärkekleister durch Luftsauerstoff, Oxydation von verd.  $\text{NH}_3$ -Lsg. durch  $\text{KMnO}_4$ , Zerstörung von Indigo-Lsg. durch mit ihr vermischte verd.  $\text{HClO}_3$ ,

Bleichung des Indigo durch  $H_2O_2$ , Zerfall von Hypochloriten zu Chloriden und O, Entw. von H durch eine Lsg. von Chromochlorid, Knallgas-Vereinigung bei gewöhnlicher Temp.) wie Platinmohr. G. BREDIG u. R. MÜLLER VON BERNECK (*Z. physik. Chem.* **31**, (1899) 265). Die katalytische Wrkng. von mit schwachen Strömen (4 bis 6 Amp.) dargestellten kolloiden Pt-Lsgg. ist bei gleicher Pt-Konz. beträchtlich größer als die mit starken Strömen (8 bis 12 Amp.) erhaltener: Schon bei 1 g-At. Pt in 100000 bis 50000 l ist in neutraler Lsg. eine sehr kräftige Einw. auf  $H_2O_2$  wahrzunehmen. Die Wrkng. der Lsg. ist (nach geringer Aenderung in den ersten Tagen) mehrere Wochen genügend konstant. BREDIG u. IKEDA (*a. a. O.*, 2). Die Erhöhung der katalytischen Aktivität des Pt durch Platinieren beruht nicht allein auf der Vergrößerung seiner Oberfläche. JABLČZYŃSKI (*a. a. O.*, 751). — Oxydation von  $NH_3$  durch O mit Hilfe von Platinschwamm als Vorlesungsvers.: A. VALENTINI (*Gazz. chim. ital.* **14**, 214; *J. B.* **1884**, 312). Veranschaulichung verschiedener Typen von katalytischen Wrkngg. unter Verw. von Platin: A. A. NOYES u. G. V. SAMMET (*Z. physik. Chem.* **41**, 11; *C.-B.* **1902** II, 181). — Apparat zur Unters. von Kontakt-Wrkngg. mittels Platinspirale: A. TRILLAT (*Bull. soc. chim.* [3] **27**, 797; *C.-B.* **1902** II, 673).

### B. Katalytische Wirkungen auf anorganische Stoffe. B<sup>1</sup>. Auf Gase.

a) Ozon. — Einbringen von platinierem Asbest in eine Ozonisationsröhre scheint die Ozonisation etwas zu begünstigen. VON BABO (*Ann. Suppl.* **2**, (1862/63) 297). Am positiven Ende eines elektrisch glühenden Platindrahts beobachtet man Ozongeruch. VAN DER WILLIGEN (*Pogg.* **98**, (1856) 511). S. hierzu auch LE ROUX (*Compt. rend.* **50**, (1860) 691; *J. ELSTER* u. H. GEITEL (*Wied. Ann.* **39**, 321; *C.-B.* **1890** I, 850). Nach E. SAINT-EDME (*Compt. rend.* **52**, (1861) 408) bildet sich dabei ein höheres N-Oxyd. — Ozon wird durch Platinschwamm zerstört. WILLIAMSON (*Ann.* **54**, (1845) 127). Katalytische Zers. von Ozon durch „Platinmohr“ s. a. bei SCHÖNBEIN (*J. prakt. Chem.* **98**, (1866) 85). Ozon verwandelt sich durch Ueberleiten über Pt, ohne daß das Metall dabei an Gew. zunimmt, in O. Man kann annehmen, daß diese Wrkng. durch den gewöhnlich vom Platinschwarz gebundenen O erfolgt, der durch das Pt etwas „dislociert“, das heißt dessen Mol. etwas in die At. getrennt ist, und so das Ozon zerstört. Vielleicht erfolgt die Rk. auch durch  $H_2O_2$ , das aus H und O bei Ggw. von Platinschwarz gebildet sein könnte. E. MULDER u. H. G. L. VAN DER MEULEN (*Mededels. Akad. Amsterdam* **18**, (1883) 170; *Rec. trav. chim. Pays-Bas* **1**, (1882) 167; *Ber.* **16**, (1883) 386; *Bull. soc. chim.* [2] **42**, (1884) 242). — [S. a. bei Lösungen.]

b) Knallgas. — Die Konstante der Rk.  $2H_2 + O_2 = 2H_2O$  ist bei katalytischer Einw. von Platindrahtnetz: 0.55. E. ORLOFF (*J. russ. phys. Ges.* **40**, (1908) 1596; *C.-B.* **1909** I, 899). — Aus Platinhydroxyd bei gewöhnlicher Temp. durch Reduktion mit H erhaltener Platinmohr zers. in dieselbe Röhre gebrachtes Knallgas sofort lebhaft zu Wasser. W. MÜLLER (*Pogg.* **136**, (1869) 63). In Berührung mit sauerstoffhaltigem Platinschwarz verwandelt H den O nur in den Partien in W., mit denen er zuerst in Berührung kommt, wobei der übrige H an die Stelle des verschwundenen O tritt. Dieselbe Erscheinung in genau umgekehrter Reihenfolge tritt ein bei Einw. von O auf wasserstoffhaltiges Schwarz. Es können also H und O gleichzeitig in demselben Präparat nebeneinander vorhanden sein, ohne W. zu bilden. L. MOND, W. RAMSAY u. J. SHIELDS (*Z. physik. Chem.* **25**, (1898) 672). Fein verteiltes Pt ist allein, das heißt ohne Mitwirkung von  $H_2O$  oder anderen Elektrolyten, nicht imstande, H und O bei gewöhnlicher Temp. zu vereinigen. WM. FRENCH (*Chem. N.* **81**, 292; *C.-B.* **1900** II, 162). — Einw. von Platinschwamm auf Knallgas: J. FIELD (*Pharm. J.* **8**, 381; *Pharm. C.-B.* **1849**, 381). — Bei Berührung von Knallgas mit kolloider Platinlösung findet wirkliche Vereinigung der Bestandteile des Gases zu W. statt, ohne daß B. von  $H_2O_2$  und von Ozon nachgewiesen werden kann. Die in der Zeiteinheit umgesetzte Menge Knallgas ist direkt proportional der abs. Menge des Pt. Der Temp.-Koeffizient ist sehr klein und wird bei höheren Temp. negativ. Die Einw. von brennenden oder beschleunigenden Stoffen ist, soweit untersucht, parallel derjenigen auf die  $H_2O_2$ -Katalyse durch kolloides Pt. [Ausführliche Zahlenangaben und Kurven im Original.] C. ERNST (*Z. physik. Chem.* **37**, (1901) 484).

Schon von 0.0001 g kolloidem Pt an wird die Vereinigung von H und O beschleunigt. Die Schnelligkeit ist abhängig von der Menge des Pt. Das Maximum der Vereinigung wird erreicht bei normaler Zus. des Knallgases. Weder H noch O im Ueberschuß beschleunigen. [Zahlen im Original.] SCHWARZ (*Dissert.*, 21). — *Kompaktes* hinreichend reines Pt katalysiert Knallgas schon bei Zimmer-Temp. mit einer wegen ihrer Größe eben noch meßbaren Geschwindigkeit. Dabei bildet sich bei gleicher Temp. des Pt und seiner Umgebung ein Beschlag von fl. H<sub>2</sub>O auf dem Pt. Die Geschwindigkeit der Rk. läßt sich unter diesen Bedingungen ungefähr durch eine Gleichung erster Ordnung darstellen. Vielleicht ist die Lösungsgeschwindigkeit des O (in Ausnahmefällen des H) in dieser Wasserhaut der gemessene Vorgang, dem die Verbrennung der gelösten Gase am oder im Pt dann mit einer nahezu unendlich großen Geschwindigkeit folgt. Ist das Pt wärmer als seine Umgebung und bleibt es demzufolge trocken, so wird die Geschwindigkeit ganz außerordentlich erhöht. Die nun bedeutend komplizierteren Erscheinungen lassen sich am besten durch die Annahme erklären, daß die gemessene Geschwindigkeit die der Lsg. von O im Pt ist, und daß diesem Vorgang wieder eine sehr schnelle Vereinigung der Gase im Pt folgt. Dabei wird die Form der Rk.-Kurve (wieder eine Gleichung erster Ordnung) durch die Gegenströmung des vom Pt wegdiffundierenden W.-Dampfes sehr stark modifiziert. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von Konz. und Temp. ist sehr gering. Durch Vergiftung mit J (Vers. mit H<sub>2</sub>S und Nitrobenzol lieferten keine reproduzierbaren Ergebnisse) sinkt die Geschwindigkeit, und die Rk.-Kurve nähert sich mit steigender Vergiftung immer mehr einer solchen erster Ordnung. Die Frage, worauf das Wesen der katalytischen Beschleunigung im Pt zurückzuführen ist, läßt sich auf Grund der Messungen nicht beantworten. [Ausführliche Zahlenangaben im Original.] M. BODENSTEIN (z. T. mit MITTASCH) (*Z. physik. Chem.* **46**, (1903) 775). — Die kathodische Reduktion von O am blanken Pt wird, in Uebereinstimmung mit der Fähigkeit des mit H beladenen Pt, die Vereinigung von H mit O stark zu katalysieren, durch Beladung der Elektrode mit H beschleunigt. O. SACKUR (*Z. physik. Chem.* **54**, 641; *C.-B.* 1906 I, 1221). — *Temperatur*: Platinschwamm wirkt bei sehr niedrigen Temp. auf Knallgas nicht. A. SCHROTTER (*Compt. rend.* **20**, (1845) 193; *Pogg.* **64**, (1845) 471). Die Anfangstemp. der katalytischen Wirksamkeit von Pt auf die Vereinigung von Knallgas liegt für Blech und platinirtes Blech bei 180° bis 190°, für Schwamm unterhalb Zimmertemperatur. A. BERLINER (*Dissert.*; *Wied. Ann.* **35**, (1888) 791; *Ber.* **22**, 125; *J. Chem. Soc.* **56**, 206; *C.-B.* 1889 I, 7). Die Anwesenheit von Platinschwarz verleiht O und H so starke Rk.-Fähigkeit, daß sie sich noch bei -190° zu W. vereinigen. A. VON HEMPTINNE (*Bull. Acad. Belg.* [3] **36**, (1898) 155; *Z. physik. Chem.* **27**, (1898) 436). — Ein elektrisch erhitzter dünner Platindraht ruft auch bei niedrigen Drucken eine Vereinigung von H und O hervor. Die Wrkg. tritt beim allmählichen Erwärmen plötzlich auf und verschwindet ebenso plötzlich beim Abkühlen. Mit einem 20 cm langen und 0.112 mm dicken Draht tritt die Druckänderung (die die beginnende Vereinigung anzeigt) bereits bei etwa 275° (unabhängig vom Druck) ein bei Drucken von 40 bis 2 mm Hg. Wird der Vers. kurz nach erfolgter Abkühlung wiederholt, so ist die Temp.-Grenze etwas niedriger. (Ein erhitzter Ag-Draht ruft keine Veränderung hervor.) Die katalytische Wrkg. des Pt ist in diesem Falle eine Folge der Ionisation (erhitztes Pt sendet von 160° an negative Ionen aus) und der ihr folgenden Dissoziation der Moleküle. P. J. KIRKBY (*Phil. Mag.* [6] **10**, 467; *C.-B.* 1905 II, 1311). — Platinschwamm ruft in Abwesenheit von *Licht* keine Vereinigung von sorgfältig getrocknetem Knallgas hervor. Nach der Berührung mit Platinschwamm bewirkt auch Feuchtigkeitszusatz keine Explosion mehr. FRENCH (*Proc. Chem. Soc.* **13**, (1896/97) 52; *C.-B.* 1897 I, 675). — Ueber die Vereinigung von H und O in Berührung mit h. Pt s. a. W. A. BONE u. R. V. WHEELER (*Trans. Roy. Soc.* **206**, (1906) 1; *Proc. Roy. Soc.* [A] **77**, 146; *C.-B.* 1906 I, 898). — Vergleich der katalytischen Kraft der Elemente für die Knallgasvereinigung: O. SACKUR (*Z. Elektrochem.* **12**,



637; C.-B. 1906 II, 1034). — Vermöge der katalytischen Wrkg. der Pt-Elektrode vereinigt sich vielleicht ein Teil des bei der Wechselstromelektrolyse gebildeten Knallgases sofort wieder zu Wasser. G. MANEUVRIER u. J. CHAPPUIS (*Compt. rend.* 106, 1719; C.-B. 1898, 1050). S. hierzu E. DRECHSEL (*J. prakt. Chem.* [2] 38, 75; C.-B. 1888, 1262). Wiedervereinigung von durch h. Platindraht zers. W.-Dampf infolge der katalytischen Wrkg. des Pt wurde angenommen, konnte jedoch experimentell nicht nachgewiesen werden von A. HOLT (*Phil. Mag.* [6] 13, 630; C.-B. 1907 II, 11). — Gifte: Pt katalysiert Knallgas nur, wenn es sehr sauber ist. Die Wrkg. wird stark gehemmt durch Aethylen, CO, H<sub>2</sub>S, PH<sub>3</sub>, CS<sub>2</sub>, Ae, und Benzol. FARADAY bei W. OSTWALD (*Berührungswirkung, Dekanatsprogramm Leipzig 1897*, 29). Giftwirkung von CO und CH<sub>4</sub> auf die Knallgaskatalyse: HENRY (*Ann.* 23, (1837) 140). Vermindert, ja vernichtet wird durch H<sub>2</sub>S auch die Wrkg. einer kolloiden Platinlösung, G. BREDIG u. R. MÜLLER VON BERNECK (*Z. physik. Chem.* 31, (1899) 268); noch in einer Verd. des H<sub>2</sub>S von  $\frac{1}{345\,000}$  Mol. auf 1 Liter. BREDIG u. MÜLLER VON BERNECK (*a. a. O.*, 325). S. a. BREDIG u. K. IKEDA (*Z. physik. Chem.* 37, (1901) 7) und ERNST (*a. a. O.*, 483). Ueber die Aufhebung der Wrkg. des Mohrs bei der Knallgaskatalyse s. a. R. BÖTTGER (*Schw.* 63, (1831) 372). Bei einer Knallgaskette vergiftet KCN das Platinblech der O-Elektrode, während es an der H-Elektrode unwirksam ist. Ebenso verhält sich Hydroxylamin. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S und CS<sub>2</sub> wirken an beiden Elektroden giftig. HgCl<sub>2</sub> erniedrigt das Potential der O-Elektrode nur wenig, das der H-Elektrode dagegen sehr stark. Wahrscheinlich beruht die Gift-Wrkg. auf der B. eines komplexen Platinsalzes. R. HÖBER (*Arch. Physiol.* 82, (1900) 631; C.-B. 1901 I, 7). — Theorie: Die Knallgaskatalyse durch blankes Pt kann durch abwechselnde Oxydation und Reduktion des Pt nicht erklärt werden. R. RUER (*Z. Elektrochem.* 11, (1905) 679). Ferner s. zur Theorie der Knallgaskatalyse F. HOPPE-SEYLER (*Ber.* 22, 2215; C.-B. 1889 II, 840); A. STOCK u. O. GUTTMANN (*Ber.* 37, 901; C.-B. 1904 I, 988); M. BODENSTEIN (*Ber.* 37, 1361; *Z. physik. Chem.* 47, 52; C.-B. 1904 I, 1324). — Von älteren Angaben über die Knallgaskatalyse seien hier noch erwähnt: ANONYMUS (*Phil. Mag.* 65, (1825) 158); W. C. HENRY (*Phil. Mag.* [3] 9, (1836) 324; *Ann.* 23, (1837) 140); H. HESS (*Mém. Acad. Pétersb.* [6] 1, (1831) 587; *Göttinger Gelehrt. Anzeig.* 1833, 139; *Pharm. C.-B.* 1833, 379).

c) Ammoniak. — Bildung: Beim Leiten eines Gemisches von reinem N (aus NH<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>) und H über Platinschwamm bei niedriger Rotglut bildet sich NH<sub>3</sub>; in einem Falle 0.0144 g in 2 $\frac{1}{2}$  Stunde. G. S. JOHNSON (*J. Chem. Soc.* 39, (1881) 128, 130; *Chem. N.* 43, (1881) 42). Vgl. dagegen L. T. WRIGHT (*J. Chem. Soc.* 39, 357; *Chem. N.* 43, 244; C.-B. 1881, 402), der fand, daß sich NH<sub>3</sub> nur aus H und Stickoxyd (nicht aber aus N) unter obigen Bedingungen bildet. S. hierzu F. KUHLMANN (*Compt. rend.* 9, (1839) 496; *J. prakt. Chem.* 19, (1840) 50). Replik von JOHNSON (*Chem. N.* 43, 288; C.-B. 1881, 519). Mit Pt imprägnierter Meerscham ruft keine Vereinigung von N und H zu NH<sub>3</sub> hervor. L. BRUNEL u. P. WOOG (*Compt. rend.* 145, (1907) 922; C.-B. 1908 I, 209). Ueber B. von NH<sub>3</sub> an der Luft s. a. L. WÖHLER (*Ber.* 36, (1903) 3475) und LOEW (*Ber.* 23, (1890) 1443). Platinasbest verwenden zur katalytischen Darst. von NH<sub>3</sub> und Verb. des NH<sub>3</sub> aus N-O-Verb. und H oder Gemischen von H mit CO enthaltenden Gasen oder geeigneten Kohlenwasserstoffen bei höherer Temp. *Elektrochemische Werke* (D. R.-P. 238 137 (1910); C.-B. 1911 II, 1078). — Anwendung von Platinfolie als Katalysator bei der Best. des Gleichgewichts: 2NH<sub>3</sub>  $\rightleftharpoons$  N<sub>2</sub> + 3H<sub>2</sub> bei W. NERNST u. F. JOST (*Z. Elektrochem.* 13, (1907) 521). — Oxydation: Platinmohr verliert in NH<sub>3</sub> seine Zündkraft, vermutlich infolge eines Oxydationsvorganges. W. DÖBEREINER (*Ann.* 1, (1832) 29). Schwamm bewirkt bei 193° in einem Gemische von gleichen Mengen NH<sub>3</sub> und O eine langsame B. von Wasser. W. HENRY (*Ann. Phil.* 25, (1825) 424). Schwarz läßt sich mittels NH<sub>3</sub> von O befreien. L. MOND, W. RAMSAY u. J. SHIELDS (*Z. physik. Chem.* 25, (1898) 657). Die Oxydation von NH<sub>3</sub> durch O im Kontakt geht nach der Gleichung  $x\text{NH}_3 + y\text{O}_2 = x\text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_2 + w\text{NO}$  vor sich. A. A. NOYES u. G. V. SAMMET (*Z. physik. Chem.* 41, (1902) 15). Man kann Stickoxyde dadurch gewinnen, daß man ein Gemenge von NH<sub>3</sub> und Luft über Platinschwamm leitet. W. OSTWALD (*Engl. P.* 698 (1902); *Chem. Ztg.* 27, (1903) Rep., 457). NH<sub>3</sub> wird beim schnellen Leiten über einen Platindraht bei 800° zu etwa 8% zers., G. T. BEILBY u. G. G. HENDERSON (*J. Chem. Soc.* 79, (1901) 1254); gibt beim Leiten mit W.-Dämpfen über eine dunkelrotglühende Platinspirale

$\text{NH}_4\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  und etwas freien Stickstoff. A. TRILLAT (*Compt. rend.* 136, 54; *C.-B.* 1903 I, 438). Bei Anwendung von Pt und Pt-Asbest als Kontaksubstanz erhält man aus  $\text{NH}_3$  durch Oxydation durch den O der Luft 75 bis über 80% des  $\text{NH}_3$  als N-O-Verbb. Als ihr erstes Prod. wurde NO festgestellt, das jedoch in den meisten Fällen sogleich zu  $\text{N}_2\text{O}_3$  (etwa 80 bis 90% der gesamten Oxydationsprodukte) oxydiert wird. Der Rest ist  $\text{N}_2\text{O}_5$ . Danach scheint die gewinnbringende Darst. von  $\text{HNO}_3$  aus  $\text{NH}_3$  zunächst nicht möglich, wohl aber die von  $\text{HNO}_2$ . Das Temp.-Optimum der Rk. scheint bei Tageslicht eben sichtbare Rotglut zu sein. Bei höherer Temp. fällt die Ausbeute. O. SCHMIDT u. R. BÜCKER (*Ber.* 39, 1366; *C.-B.* 1906 I, 1864). In einem Gemisch von  $\text{NH}_3$  und Luft erfolgt Oxydation des  $\text{NH}_3$  durch die katalytische Wrkg. eines Platindrahts erst von  $310^\circ$  an, steigt aber dann mit steigender Temperatur. D. MENEGHINI (*Gazz. chim. ital.* 42, I, 126; *C.-B.* 1912 I, 1281). Beim Erhitzen von  $\text{NH}_3$  mit Luft bei Ggw. von Pt als Katalysator lassen sich 80 bis 90% zu  $\text{HNO}_3$  und  $\text{N}_2\text{O}_3$  oxydieren, am günstigsten bei  $600^\circ$ . W. REINDERS u. A. CATS (*Chem. Weekbl.* 9 47; *C.-B.* 1912 I, 708). Oxydation von  $\text{NH}_3$  durch den O der Luft bei Ggw. von Pt als Vorlesungsvers.: A. KLAGES (*Chem. Ztg.* 22, 449; *C.-B.* 1898 II, 253); K. KRAUT (*Ann.* 136, (1865) 69; *Ber.* 20, 1113; *C.-B.* 1887, 838). — Stark erhitzter platinierter Bimsstein als Katalysator zur Darst. von Cyanwasserstoff aus  $\text{NH}_3$  und flüchtigen oder gasförmigen C-Verbb.: H. CH. WOLTERECK (*D. R.-P.* 151 130 (1903); *C.-B.* 1904 I, 1306).

d) *Stickstoffoxyde.* — *Bildung:* Beim Ueberleiten von gereinigter Luft über erhitztes Pt, -Draht (bei  $280^\circ$  bis  $350^\circ$  nach etwa  $1\frac{1}{2}$  stündigem Erhitzen verliert sich die Wrkg.), -Schwamm (beginnt gegen  $250^\circ$ , steigt bei  $300^\circ$ , wird über  $350^\circ$  schwächer, nach 3 bis 4 Stunden gleich Null) oder -Schwarz (beginnt bei  $180^\circ$ , ist bei  $250^\circ$  maximal, wird von  $300^\circ$  an schwach), tritt  $\text{N}_2\text{O}_3$  auf. Alle Arten Pt erlangen die katalytische Fähigkeit nach einiger Zeit wieder zurück. L. LOSVAY DE N. LOSVA (*Soc. hongroise sci. nat.*, 12. Oktober 1889; *Bull. soc. chim.* [3] 2, (1889) 734; *C.-B.* 1890 I, 153). Diese Angabe, ebenso wie die der B. von Spuren von Nitrit aus Luft und Alkali bei Ggw. von Platinschwarz nach LOEW (*Ber.* 23, (1890) 1443) wurde bestätigt von L. WÖHLER (*Ber.* 36, (1903) 3479). Platinschwamm als Kontaksubstanz verbessert bei der elektrischen Gewinnung von Salpetersäure aus der Luft die Ausbeute. D. R. LOVEJOY (*Am. P.* 829 872 (1901)). Mit Platinkontaksubstanz gewinnt man oxydische N-Verbb. aus HCN und O bei  $500^\circ$  bis  $600^\circ$ . O. DIEFFENBACH u. W. MOLDENHAUER (*Am. P.* 914 813 (1908); *Chem. Ztg.* 33, (1909) *Rep.*, 219). Kontakt-Wrkg. des Pt bei der Darst. von N-Oxyden: K. KAISER (*Am. P.* 987 375 (1910); *Chem. Ztg.* 35, (1911) *Rep.*, 248). [S. a. bei Verwendung.] — *Zersetzung:* NO wird beim Ueberleiten über glühendes Pt in N und  $\text{N}_2\text{O}_3$  zerlegt. GAY-LUSSAC bei F. EMICH (*Monatsh.* 13, 78; *Ber.* 25, (1892) *Ref.*, 365). Die Zers. beginnt bei  $520^\circ$ . Es treten dabei N, O und  $\text{N}_2\text{O}_4$  auf. BERTHELOT bei EMICH. Eine vollständige Spaltung in N und O wird erst bei einer nahe dem Schmp. des Pt liegenden Temp. erzielt, EMICH; unter  $550^\circ$ , der Zers.-Temp., nicht. P. SABATIER u. J. B. SENDERENS (*Compt. rend.* 114, 1429; *C.-B.* 1892 II, 202). Pt wirkt auf die Zers. von  $\text{NO}_2$  und von NO stark ein, mit steigender Temp. weniger. [Einzelheiten im Original.] K. JELLINEK (*Z. anorg. Chem.* 49, (1906) 276). — Die Reduktion durch H zu  $\text{NH}_2\text{OH}$  erfolgt in Ggw. von Platinschwarz bei  $115^\circ$  bis  $120^\circ$ . Daneben bilden sich  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$ . Herrscht diese Rk. vor, so wird das Pt glühend. A. JOUVE (*Compt. rend.* 128, 435; *C.-B.* 1899 I, 659). Es bildet sich  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{O}$ , bei H-Ueberschuß  $\text{NH}_2\text{OH}$ ,  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  (sehr schnell verlaufend). NO wird durch CO zu  $\text{N}_2\text{O}$  oder N reduziert, ebenso durch  $\text{NH}_3$ . Ebenso wird  $\text{N}_2\text{O}$  durch H, CO oder  $\text{NH}_3$  reduziert. S. COOKE (*Proc. Phil. Soc. Glasgow* 18, (1887) 285; *Chem. N.* 58, (1888) 103; *Z. physik. Chem.* 3, (1889) 239). Platinmohr als Kontakt bei der Rk.  $2\text{NO} + 5\text{H}_2\text{O} = 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ : WESTDEUTSCHE THOMASPHOSPHAT-WERKE G. M. B. H. (*D. R.-P.* 157 287 (1901); *C.-B.* 1905 I, 196).

Ueber die B. von  $\text{NH}_3$  aus H und Stickstoffoxyden durch Platinschwamm s. die Angaben unter c.)

e) *Bildung von  $\text{SO}_3$  aus  $\text{SO}_2$ .* — Platinschwamm oder -Schwarz (Platinasbest) bildet aus  $\text{SO}_2$  und Luft bzw. O durch Kontaktwirkung  $\text{SO}_3$ . CL. WINKLER (*Dingl.* 218, 128; *C.-B.* 1875, 755). Diese Rk. erwähnt schon C. F. SCHÖNBEIN (*Pogg.* 67, (1846) 233). Der erste, der die katalytische Wrkg. des Pt zur Darst. von  $\text{SO}_3$  aus  $\text{SO}_2$  benutzte, war P. PHILLIPS JR. (*Engl. P.* 6096 (1831); *Schw.* 65, (1832) 443; *J. techn. Chem.* 14, (1832) 330). Bestätigt wurden seine Angaben von J. W. DÖBEREINER (*Pogg.* 24, (1832) 603; *Ann.* 2, (1832) 343) und MAGNUS (*Pogg.* 24, (1832) 610). Bei der Rk. wird bei  $700^\circ$  (und bei höheren Temp.) O durch das Pt absorbiert. Wahrscheinlich erfolgt dabei eine Verb. des Pt mit dem O, und zwar eine Verb. anderer Art wie die von L. WÖHLER (*Z. Elektrochem.* 9, (1903) 748) gef., da hier die B. bei viel höherer Temp. als dort die Zers. erfolgt. Jedenfalls befindet sich der O dabei in einem andern Zustande wie im Platinmohr. H wirkt auf dieses oxydierte Pt nicht. Die Farbe des Pt ist etwas dunkler als vor der O-Aufnahme. K. VON KÖPPEN (*Bildungsgeschwindigkeit u. Dissoc. von  $\text{SO}_3$  bei Anwesenheit von Pt, Dissert., Braunschweig [Techn. Hochschule] (Halle a. S.) 1903, 46*). Beim Vergleich der katalytischen Wrkg. von Pt als Metall, PtO und PtO<sub>2</sub> auf die B. von  $\text{SO}_3$  aus  $\text{SO}_2$  und O zeigt sich, daß bei gleichen Mengen Pt in annähernd gleicher Verteilung bei derselben Temp. und ähnlicher Geschwindigkeit des Gasgemisches das PtO zu Anfang nur etwa  $\frac{1}{5}$  der Wrkg. des Metalls zeigt. Die Wrkg. des Metalls bleibt ziemlich konstant, die des PtO aber verbessert sich allmählich wesentlich, bis die Wrkg. des Metalls ziemlich erreicht ist; und zwar erfolgt die Verbesserung der Wrkg. in demselben Maße, wie das PtO durch das Kontaktgemisch zu Pt reduziert wird. Die Wrkg. von PtO<sub>2</sub> ist noch geringer als die von PtO. Auch sie steigert sich (freilich viel langsamer) durch allmähliche Reduktion zu Metall. Die katalytische Wrkg. kann also in diesem Falle auf der Zwischenbildung von PtO oder PtO<sub>2</sub> nicht beruhen (beides sind Pseudokatalysatoren und wirken erst dann erfolgten Umwandlungen im Laufe des Prozesses), vielmehr wird es wohl ein endothermes Oxyd, ein Peroxyd, sein, das als wirksames Zwischenprodukt auftritt. [Zahlenangaben und Einzelheiten im Original.] Vergleicht man die verschiedenen Platinmetalle miteinander, so besteht ein Zusammenhang zwischen Oxydierbarkeit und katalytischer Maximalwirkung auf die B. von  $\text{SO}_3$  aus  $\text{SO}_2$  und O beim Pt, Pd und Ir nicht einmal in der Reihenfolge beider Eigenschaften: Das Maximum des katalytischen Vermögens des Pt liegt bei  $400^\circ$ , des Pd bei  $700^\circ$ , oberhalb und unterhalb stark abfallend, des Ir zwischen  $550^\circ$  und  $600^\circ$ , sodaß, während die Oxydbeständigkeit in der Reihe Pt  $\rightarrow$  Pd  $\rightarrow$  Ir wächst, die Temp. des katalytischen Maximums nach Pt  $\rightarrow$  Ir  $\rightarrow$  Pd ansteigt. L. WÖHLER, A. FOSS u. W. PLÜDDEMANN (*Ber.* 39, (1906) 3539). — Die Geschwindigkeit der Vereinigung von  $\text{SO}_2$  und O an blankem Pt ist (bis zu sehr kleinen Beträgen der Gase) unabhängig von der Konz. des O, proportional der Konz. des  $\text{SO}_2$  und umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der des  $\text{SO}_3$ . Daraus wird die theoretische Folgerung gezogen, daß die Geschwindigkeit, mit der die Gase, nachdem sie einmal an das Pt gelangt sind, reagieren, sehr groß ist, daß sie aber, um dorthin zu kommen, eine Schicht von absorbiertem  $\text{SO}_3$  passieren müssen, und daß die Geschwindigkeit, mit der das langsamere  $\text{SO}_2$  durch diese Schicht diffundiert, maßgebend für die gemessene Rk.-Geschwindigkeit ist. Bei großem  $\text{SO}_2$ -Ueberschuß diffundiert der O langsamer, und dessen Diffusionsgeschwindigkeit ist dann das Maßgebende. Der Einfluß fremder Gase ( $\text{CO}_2$ , N) und der Temp.-Koeffizient passen in den Rahmen der Theorie. M. BODENSTEIN u. C. G. FINK (*Z. physik. Chem.* 60, (1907) 45). [Ausführliche Zahlenangaben und viele Einzelheiten im Original.] Nach dieser Theorie verliefen auch die Verss. von G. BODLÄNDER u. K. KÖPPEN (*Z. Elektrochem.* 9, 559; *C.-B.* 1903 II, 531). Ueber das Gleichgewicht von  $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$  bei Ggw. von Platinschwamm s. a. M. BODENSTEIN u. W. POHL (*Z. Elektrochem.* 11, 373; *C.-B.* 1905 II, 201). —  $\text{SO}_2$  und O vereinigen sich durch die katalytische Wrkg. von h. platinisiertem Bimsstein umso weniger, je vollständiger die Feuchtigkeit ausgeschlossen ist. Bei ihrer völligen Abwesenheit dürfte überhaupt keine Rk. erfolgen. E. J. RUSSEL u. N. SMITH (*J. Chem. Soc.* 77, (1900) 348). — Die Temp. der maximalen Umwandlung steigt umso mehr, je ärmer die Kontaktsubstanz an Pt ist, wobei gleichzeitig der Prozentsatz des umgewandelten Gases

sinkt. RAYNAUD u. PIERRON (*Engl. P.* 16254 (1900)). — Platinasbest ist andern Katalysatoren beim  $\text{SO}_2$ -Kontaktprozeß darum überlegen, weil er bereits bei verhältnismäßig niedriger Temp., wo die Zers. von  $\text{SO}_3$  noch wenig in Betracht kommt, stark beschleunigend wirkt. A. SKRABAL (*Oesterr. Chem. Ztg.* 6, (1903) 533; *C.-B.* 1904 I, 246). — *Gifte:* Platinmohr als Katalysator bei der Darst. von  $\text{SO}_3$  ist gegen minimale Giftmengen sehr stark empfindlich. VON KÖPPEN (*Dissert.*, 17). So wird die Wrkg. von Platinblech durch Phosgen völlig verhindert. BODENSTEIN u. FINK (*a. a. O.*, 35). Das Pt wird leicht durch As vergiftet, das sich anscheinend in Form nicht flüchtiger O-Verbb. an das Pt anlagert. FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS u. BRÜNING (*D. R.-P.* 135 887 (1902); *C.-B.* 1902, II, 1228). Polemik über die Giftwirkung des As: BADISCHE ANILIN- UND SODAFABRIK (*Z. angew. Chem.* 18, (1905) 1902; 19, 334; *C.-B.* 1906 I, 408, 1050); F. WINTELER (*Z. angew. Chem.* 18, 1655; 19, 237; *C.-B.* 1905 II, 1516; 1906 I, 1058); A.-G. FÜR ZINKINDUSTRIE VORM. WILHELM GRILLO (*Chem. Ztg.* 30, 268; *C.-B.* 1906 I, 1804). Einfluß der Verunreinigungen der Röstgase auf die Kontaktmasse: CH. L. REESE (*J. Soc. Chem. Ind.* 22, 351; *C.-B.* 1903 I, 1448). — *Reaktivierung* unwirksam gewordener Pt-Kontaktmasse durch Beimengung von flüchtigen Halogenverbb. ( $\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ , Sulfurylchlorid, Phosgen, halogen-substituierten Kohlenwasserstoffen, wie Aethylenbromid, Monochlorbenzol, Trichlortoluolen, gechlorten Naphthalinen, Säurechloriden usw.) zum Röstgasstrom: BAD. ANILIN- u. SODAFABRIK (*D. R.-P.* 142 895 (1902); *C.-B.* 1903 II, 168). Man setzt sie bei höherer Temp. der Einw. eines trocknen  $\text{SO}_2$ -Stroms (Näheres im Original) aus. BAD. ANILIN- u. SODAFABRIK (*D. R.-P.* 143 196 (1902); *C.-B.* 1904 I, 410). Weitere Angaben zur Reaktivierung: REESE; FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS UND BRÜNING (*D. R.-P.* 135 887 (1902); *C.-B.* 1902 II, 1228); A.-G. FÜR ZINKINDUSTRIE VORM. WILHELM GRILLO u. SCHRÖDER (*D. R.-P.* 102 244 (1898); 115 333 (1899)). — *Kontaktmassenträger:* Als Träger für Platinmohr als Kontaktsubstanz bei der Darst. von  $\text{SO}_3$  erwies sich Asbest als ungeeignet [Näheres im Original] und hat sich wohl auch in der Großindustrie nicht bewährt. Vorgeschlagen wurden in verschiedenen Patenten als Unterlage: Alkalisulfate, Sulfate der alkal. Erden, Phosphate, Oxyde des Fe, Cu und Cr. Geeignet erscheint auch Quarz. [Ueber die Anwendung von blankem Platindrahtnetz s. das Original.] VON KÖPPEN (*Dissert.*, 16). Die katalytische Wrkg. des Pt wird durch als Unterlagen benutzte Oxyde (Pyritabrand,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ) erhöht. BAD. ANILIN- u. SODAFABRIK (*D. R.-P.* 140 353 (1901); *C.-B.* 1903 I, 940). Als Kontaktmasse ist Platinasbest geeignet. E. HÄNISCH u. M. SCHRÖDER (*Engl. P.* 9188 (1887); *D. R.-P.* 42 215 (1887); *C.-B.* 1887, 1419; 1888, 650). Darst. der Schröder'schen Pt-Kontaktmasse: G. C. STONE (*J. Soc. Chem. Ind.* 22, 350; *C.-B.* 1903 I, 1447). Platinasbest wurde schon angewendet von JULLION (*Engl. P.* 11425 (1846)) und von TORNTHWAITTE (*Engl. P.* 188 (1854)). Asbest oder Bimsstein als Träger der Kontaktmasse empfahl auch CL. WINKLER (*D. R.-P.* 4566 (1878); *C.-B.* 1879, 736). Mit Platinlösung getränkter Bimsstein: PIRIA bei R. KNIETSCH (*Ber.* 34, (1901) 4069). Mit  $\text{PtCl}_4$  imprägnierter und dann auf Rotglut erhitzter Thon: A. TREEMANN (*Engl. P.* 982 (1854)). Thonkörper auch bei CHEM. FABRIK VORM. GOLDENBERG, GEROMONT & Co. (*D. R.-P.* 119 279 (1899); *C.-B.* 1901 I, 805). Endlich s. noch die Vorschläge für Träger: A.-G. FÜR ZINKINDUSTRIE (*Engl. P.* 25 158 (1898); 10 412 (1901)); NEUENDORF (*D. R.-P.* 127 846 (1899)); BAD. ANILIN- u. SODAFABRIK (*Engl. P.* 15 950 (1898); 17 034 (1900); 6828 (1901)); RAYNAUD u. PIERRON; EFRÉM (*Engl. P.* 14 339 (1899)); CHEM. FABRIK VORM. GOLDENBERG, GEROMONT & Co. (*Engl. P.* 618 (1900)). — *Geschichte des Kontaktverfahrens:* KNIETSCH; F. WINTELER (*Z. angew. Chem.* 18, 1512, 1654; *C.-B.* 1905 II, 1294, 1516). Polemik dagegen: R. MESSEL (*Z. angew. Chem.* 19, 238; *C.-B.* 1906 I, 1058). Bericht über das Verf. von WINTELER: R. MESSEL u. W. SQUIRE (*Chem. N.* 33, 177; *C.-B.* 1876, 568). — Ersatz des Pt als Kontaktmittel durch Vanadin-Verbb.: E. HÄEN (*D. R.-P.* 128 616 (1900); *C.-B.* 1902 I, 608).

f) *Halogenwasserstoffe.* — *Fluor:* Bei Berührung mit Pt wirkt  $\text{HF}$  schnell auf Nb ein, ohne Pt beim Erwärmen nur träge. W. von BOLTON (*Z. Elektrochem.* 13, (1907) 145). — *Chlor:* Unter der katalytischen Einw. von mäßig erwärmtem Platinblech [Apparatur im Original] verbindet sich  $\text{H-Cl}$ -Knallgas, wenn es unter dünneren oder dickeren (mindestens 10 cm dicken) Schichten von konz. Alaun-Lsg. dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt wird, ohne Explosion zu  $\text{HCl}$ . P. PEROTTI (*Lycealprogramm von Cagliari*) bei H. SCHIFF (*Ber.* 11, (1878) 1691). Mit Platinschwamm belegter Asbest (oder anderweitiger poröser Körper) zers. darüber geleitetes  $\text{HCl}$ -Gas: Darst. von Chlor. W. WELDON (*Engl. P.* 2170 (1871); *Ber.* 5, (1872) 341). Pt zers. bei  $550^\circ$   $\text{HCl}$  nicht. M. BERTHELOT (*Compt. rend.* 87, (1878) 623; *Ann. Chim. Phys.* [5] 16, (1879) 433; *J. Pharm. Chim.* [4] 28, (1878) 521; *Bull.*

*soc. chim.* [2] **31**, (1879) 302). Die Dissoziation von HCl ist bei Ggw. von Pt schon bei 800° bis 1100° (gegen 1500° ohne katalytische Mitwrkg.) merklich. M. G. LEVI u. O. GARAVINI (*Gazz. chim. ital.* **41** I, 756; *C.-B.* 1911 II, 1632). — *Jod*: Beim Leiten über erhitzten Platinasbest verbinden sich H und Jod. M. BODENSTEIN u. V. MEYER (*Ber.* **26**, 1146; *C.-B.* 1893 II, 9).

g) *Kohlenoxyde*. — Pt spaltet CO nicht. J. L. BELL (*Chem. N.* **23**, (1871) 268). Pyrogenetische Oxydation von CO und H durch Kontaktwirkung des Pt [Zahlen im Original]: G. ORLOFF (*Ber.* **42**, (1909) 895). Platinmohr oxydiert bei Ggw. von O unter sehr heftiger Anfangs-Rk. mehr H als CO. Durch äußere Temp.-Steigerung wird die Rk. heftiger, ebenso durch die Ggw. einer größeren Menge O. Je höher ferner die Temp. ist, desto mehr H<sub>2</sub>O bildet sich und desto weniger CO<sub>2</sub> wird gefunden. In H stark geglühter Mohr reagiert, wie auf Knallgas, auch auf CO-Gasgemisch nicht; auf letzteres frisch bereiteter Platinschwamm ebenfalls so gut wie nicht. [Zahlenangaben im Original.] L. WÖHLER (*Die pseudokatalytische Sauerstoffaktivierung des Pt, Habilitationsschrift, Karlsruhe 1901*, 64). Bei Ggw. eines glühenden Drahts wird ein Gemenge von trockenem CO und O völlig verbrannt, H. B. DIXON (*Chem. N.* **51**, 309; *C.-B.* 1885, 577); ebenso CN im Gemenge mit O zu CO<sub>2</sub>. DIXON (*Chem. N.* **53**, 164; *J. Chem. Soc.* **49**, 384; *C.-B.* 1886, 423). Pt oxydiert auch in wasserstofffreiem Zustande CO bei Ggw. von W. und O zu CO<sub>2</sub>. Dabei entsteht auch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Beim Schütteln von Pt als Blech oder Draht mit H, Luft und W. entsteht reichlich H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. M. TRAUBE (*Ber.* **15**, (1882) 2854, s. a. 2325 [vorläufige Mitteilung]; *Dingl.* **247**, (1883) 95). Die Ggw. von CO in Gemischen von H und O hebt die Wirksamkeit des Pt nicht auf, sondern schwächt sie nur ab. Je stärker der Gehalt an CO ist, desto langsamer gelangt der vorhandene O zur Tätigkeit. Zuerst oxydiert der O vorwiegend das CO zu CO<sub>2</sub>. Größere Mengen vereinigen sich erst dann mit dem O, wenn das CO bis auf geringe Mengen verbrannt ist. Das Mengenverhältnis der oxydierten Gase ändert sich sprunghaft, sodaß die in bestimmten Zeiträumen entstehenden Mengen H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> (also auch die ihnen entsprechenden Mengen H und CO) in einfachen mol. Verhältnissen zueinander stehen. Verhältnismäßig mehr H als CO nimmt an der Oxydation teil, wenn die Einw. des Pt bei erhöhter Temp. erfolgt. [Zahlreiche Einzelheiten im Original.] E. VON MEYER (*J. prakt. Chem.* [2] **13**, (1876) 148, 154 [I]). H kann seine Verbindungsfähigkeit mit O bei Ggw. von Pt vollständig einbüßen, wenn CO beigemischt ist. FARADAY bei E. VON MEYER (*J. prakt. Chem.* [2] **10**, (1874) 301). Theorie der katalytischen Wrkg. von Pt auf die Rk. CO + O bei VON MEYER (I, 155). An h. Draht wird aus N<sub>2</sub>O und CO Stickstoff und CO<sub>2</sub> gebildet. G. O. KEMP (*John Hopkins Univ. Circular* **14**, 116; *Chem. N.* **71**, 108; *C.-B.* 1895 I, 759). Wrkg. von glühendem Platindraht bei der Einw. von W.-Dampf auf CO: J. COQUILLION (*Compt. rend.* **88**, 1204; *C.-B.* 1879, 483). — Pt zers. bei Weißglut CO<sub>2</sub>, MORREN (*Compt. rend.* **70**, (1870) 991); beeinflusst (als Elektrodenmaterial) die Dissoziation von CO<sub>2</sub> in der Hochspannungsflamme katalytisch stark. W. MUTHMANN u. A. SCHAIDHAUF (*Z. Elektrochem.* **17**, (1911) 499). Fein verteiltes Pt bewirkt unterhalb 420° keine Reduktion von CO und CO<sub>2</sub> durch H zu Methan. P. SABATIER u. J. B. SENDERENS (*Compt. rend.* **134**, 689; *C.-B.* 1902 I, 974). Ueber die katalytische Zers. von CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O durch h. Pt-Draht s. a. J. LANGMUIR (*J. Am. Chem. Soc.* **28**, (1906) 1357; *C.-B.* 1907 I, 6). — Auf 800° erhitzter Platinschwamm dient als Katalysator für die B. von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> aus Acetylen und Stickoxyd. O. ANGELUCCI (*Gazz. chim. ital.* **36**, (1906) II, 517; *C.-B.* 1907 I, 213). — Das in Flammgasen herrschende Gleichgewicht wird durch Einführung von Pt verschoben. Ein Le Chatelier-Pyrometer zeigt in der Flamme des Bunsenbrenners gänzlich verschiedene

Temp. an, wenn es ohne Schutzhülle, in einer Quarzröhre, in einer mit einer Platinröhre, mit einem Platindrahtnetz oder mit einer Platinspirale umgebenen Quarzröhre in die Flamme gebracht wird. A. BAJKOFF (*J. russ. phys. Ges.* 37, 156; C.-B. 1905 I, 1357).

B<sup>2</sup>. *Auf Lösungen.* a) *Wasserstoffperoxyd.* — Die Zers. von  $H_2O_2$  durch Berührung mit Pt wurde schon von THENARD beobachtet. C. F. SCHÖNBEIN (*J. prakt. Chem.* 78, 1857 88. — a) *Wirkung der verschiedenen Arten Platin.* — Unter 60° hat blank poliertes Pt keine Wrkg. auf  $H_2O_2$ . Zeigt das Pt kleine Kratzer, so erfolgt an diesen Stellen schon bei 12° eine Entw. von Gas, die bei Erhöhung der Temp. stärker und anhaltend wird. W. SPRING (*Z. anorg. Chem.* 10, (1895) 166; *Bull. Acad. Belg.* [3] 30, (1895) 32). Blech oder Draht bildet beim Schütteln mit H. Luft und W. sofort reichlich  $H_2O_2$ . TRAUBE.  $H_2O_2$  wird durch blankes Platinblech nur sehr langsam zersetzt. J. TELETOFF (*Katalytische Rk.-Geschwindigkeit in heterogenen Systemen, Dissert., Heidelberg 1906; J. russ. phys. Ges.* 39, (1907) 1358; C.-B. 1908 I, 793). Die Zers. von  $H_2O_2$  nur durch Kontakt-Wrkg. des Pt erfolgt sehr langsam. Bei Stromdurchgang ist sie sehr bedeutend. S. TANATAR (*Ber.* 36, 199; C.-B. 1903 I, 431). Die katalytische Einw. von blankem Pt auf  $H_2O_2$  leidet während dessen kathodischer B. sehr. Hohes Kathodenpotential inaktiviert die katalytische Kraft stärker als tiefes. Das elektrolytisch entstandene  $H_2O_2$  selbst verursacht die Erscheinung, sodaß also kathodische Polarisation nur dann inaktivierend wirkt, wenn sie die B. von  $H_2O_2$  verursachen kann. Auf fein verteiltes Pt findet diese Einw. des  $H_2O_2$  nicht statt. Das inaktivierte Pt vermag, wenn man es stark anodisch polarisiert oder der Wrkg. eines starken Oxydationsmittels ( $KMnO_4$ ) aussetzt, wieder  $H_2O_2$  unter sichtbarer Entw. von O zu zers., allerdings nicht so lebhaft wie in frisch geglühtem Zustande. Es bildet sich also wahrscheinlich ein Platinoxyd, das dieselbe charakteristische Gruppe O<sub>2</sub> enthält wie  $H_2O_2$ . Dieses „autozonide“ (nach SCHÖNBEIN'S Ausdruck) Platinoxyd müßte durch starke Oxydation wieder zers. werden und dabei müßte eines der normalen Oxyde des Pt entstehen. K. BORNEMANN (*Z. Elektrochem.* 15, (1909) 676). Ueber die Zers. von elektrolytisch gebildetem  $H_2O_2$  an Platinelektroden s. a. F. HABER u. S. GRINDBERG (*Z. anorg. Chem.* 18, 37; *Jahrb. Elektrochem.* 5, (1898) 199). Die Grenze der elektrolytischen B. von  $H_2O_2$  an Pt-Draht als Kathode liegt bei 0.029%. TRAUBE (*Ber. Berl. Akad.* 1887, 1041; C.-B. 1888, 217). Eine mit O beladene Pt-Elektrode übt auf B. und noch mehr auf Zers. des  $H_2O_2$  eine größere katalytische Wrkg. aus als eine von O freie. BORNEMANN (*Z. anorg. Chem.* 34, 1; C.-B. 1903 I, 615). Kritik dieser Verss. bei RICHARZ (*Z. anorg. Chem.* 37, [1903] 75). B. von  $H_2O_2$  an Platinelektroden auch bei A. VON BAYER u. VILLINGER (*Ber.* 34, [1901] 853).

Die Zersetzungsgeschwindigkeit von  $H_2O_2$  an *platinisiertem Platin* beträgt bei 18.8° und 200 Rührerumdrehungen in der Minute [t = Zeit in Minuten, V = Vol. der Lsg. in ccm, c = Anzahl ccm einer etwa n<sub>40</sub>.  $KMnO_4$ -Lsg., die zur Titration von 5 ccm  $H_2O_2$ -Lsg. verbraucht wurde, k (Geschwindigkeitskonstante)  $\frac{2.3 V}{O t} \log \frac{a}{a-x}$  wo O die Oberfläche des Pt in qcm, t die Zeit in Sekunden, a bzw. a-x die Konz. des  $H_2O_2$  zur Zeit Null und zur Zeit t sind]:

t	0	6	10	17	22	20	
V	210	205	200	195	190	185	
c	58.51	57.27	55.15	51.46	47.15	43.42	
k		0.00305	0.00314	0.00329	0.00314	0.00312	0.00308
t		25	24	26	30	33	
V		180	175	170	165	160	
c		39.18	35.51	31.89	28.05	24.29	
k			0.00299	0.00292	0.00294	0.00291	

Bei verschiedenen Rührergeschwindigkeiten wurden für k die Mittelwerte bei 18° gef.: bei R = 200 : 0.00312, R = 300 : 0.00406, R = 400 : 0.00455,

$R = 500 : 0.00516$ . H. HEYMANN (*Z. physik. Chem.* 51, (1912) 211). Die Zers. des  $H_2O_2$  an platinierem Pt verläuft bei konstanter Temp., konstanter Pt-Oberfläche, konstantem Fl.-Vol. und konstanter Rührgeschwindigkeit nach dem Reaktionsgesetz erster Ordnung. Das Pt ist dabei (ebenso wie kolloides) vergiftbar und wird durch Behandlung mit h. konz.  $H_2SO_4$  wieder wirksam gemacht. Durch Alkali-Zusatz wird die Zers.-Geschwindigkeit des  $H_2O_2$  beeinflusst (ebenso wie bei organischen und anorganischen Fermenten). Kleine Alkalimengen beschleunigen (mit einem Maximum). Die Ordnung der Rk. bleibt unverändert (Gegensatz zu kolloidem Pt). Zusatz von Essigsäure verzögert. Die Zers.-Geschwindigkeit ist direkt proportional der Platinoberfläche und umgekehrt proportional dem Vol. der Lsg., ferner annähernd proportional der  $^2$ , Potenz der Rührgeschwindigkeit. Sie fällt mit zunehmendem Abstand des Rührers vom katalysierenden Bleche. Der Temp.-Koeffizient der Zers.-Geschwindigkeit beträgt von  $25^0$  bis  $55^0$  2.8 % auf  $1^0$ . Vergrößerung der Zähigkeit des Mediums verzögert die Zers.-Geschwindigkeit, jedoch viel schwächer als bei der Katalyse mit kolloidem Pt. Aus den Vers. folgt, daß die katalytische Zers. des  $H_2O_2$  durch Platinblech auf einen Diffusionsvorgang, der sich in der das feste Pt umgebenden Fl.-Schicht abspielt, zurückzuführen ist. Die Dicke der adhärenenden Schicht wird ber. zu  $\delta = 0.014$  mm, während aus analogen Vers. von HENRI (*Z. Elektrochem* 11, 1905) 790; C.-B. 1906 I, 7)  $\delta = 0.065$  mm folgt. Von Ir freies Platinblech liefert dieselbe Größenordnung der Geschwindigkeitskonstanten, zeigt jedoch eine sehr wechselnde Aktivität. TELETOFF. Durch anodische Vorpolarisation wird die Zers.-Geschwindigkeit des  $H_2O_2$  an platinierem Pt herabgesetzt, WILSON (*Z. physik. Chem.* 60, (1907) 541); HEYMANN; und zwar umso mehr, je stärker man vorpolarisiert. Nach kurzer Zeit, wenn die Polarisation verschwunden ist, ist auch die Zersetzungsgeschwindigkeit wieder normal. An granem Pt erhält man ähnliche Ergebnisse; doch fällt hier nach dem Aufhören der Polarisation die Zersetzungsgeschwindigkeit. HEYMANN.

**Mohr und Schwamm:** Platinmohr, der durch einen H- und darauf durch einen  $CO_2$ -Strom von absorbiertem O befreit worden ist, bewirkt in einer  $H_2O_2$ -Lsg. anfangs keine Entw. von O, während gewöhnlicher, der an der Luft gelegen hat, diese sofort lebhaft hervorruft. Erst nach 3 Minuten wird die Zers. durch beide Proben gleichartig. Nach dieser Zeit hat der anfangs reduzierte Platinmohr sich mit einem Teil des entwickelten O gesättigt und dadurch seine ursprüngliche Wirkungsfähigkeit wieder erlangt. H. EULER (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 57, 267; *Wied. Ann. Beibl.* 24, (1900) 949). Aktiver Platinschwamm zers.  $H_2O_2$  weit schwächer als Platinmohr, der es stürmisch zers. In H oder in  $CO_2$  scharf geglühter Schwamm und Mohr, oder durch sd. A. von Oxyd befreiter Mohr zers. eine  $\frac{1}{2}$  % ige  $H_2O_2$ -Lsg. anfangs kaum, nur äußerst schwach; erst nach mehreren Sekunden wird die Wrkg. stärker, und zwar um so schneller, je feiner verteilt das Pt ist; auch durch Erhitzen wird die Wrkg. erhöht. Mit HCl oder  $SO_2$  inaktivierter Mohr wirkt auf  $H_2O_2$  zwar ebenfalls nur sehr langsam, aber doch heftiger als Schwamm oder gar geglühter Mohr. Während bei der katalytischen Einw. in der Kälte keine durch Glühverlust sehr merkliche Veränderung im O-Gehalt des Pt eintritt, erfolgt beim Erwärmen des  $H_2O_2$  mit dem Mohr bis zum Sieden sowohl in alkal. wie in schwefelsaurer Lsg. völlige Reduktion, indem sich das Pt körnig und schwer (nach dem Trocknen inaktiv gegen Diphenylamin und KJ) aus der klaren Fl. absetzt. L. WÖHLER (*Die pseudokatalytische Sauerstoffaktivierung des Pt, Habilitationsschrift, Karlsruhe 1901, 79, 80*).

**Kolloide Platinlösung** (nach BREIDIG) katalysiert  $H_2O_2$  in alkal. Lsg. äußerst heftig, ist aber auch in saurer Lsg. stark wirksam. G. BREIDIG u. R. MÜLLER VON BERNECK (*Z. physik. Chem.* 31, (1899) 265). Das Pt beschleunigt noch in einer Verd. von 1 g-At. in ungefähr 70 Millionen l die  $H_2O_2$ -Zers. merklich. Die Zers. ist, bei konstanter Menge und konstantem Zustande des katalysierenden Pt in neutraler und saurer Lsg., eine monomolekulare Rk., die eine charakteristische Kurve mit Maximum zeigt, wie sie auch bei der Katalyse des  $H_2O_2$  durch

organische Fermente gef. wurde. Die Pt-Fl. ändert, freiwillig langsam, schneller bei gewissen Zusätzen [vgl. die Einzelheiten im Original] und beim Erwärmen ihren Zustand und damit die katalytische Wirksamkeit. Durch Elektrolyte wird ihr kolloider Zustand und damit auch die Aktivität (in häufig zeitlich und meßbar langsamem Verlaufe) beeinflußt. Mit der Konz. des Pt nimmt die Katalyse schnell (jedoch nicht proportional) zu. Bei Verd. mit W. erhält man für die Geschwindigkeit eine einfache Exponentialfunktion der Pt-Konz., die jedoch bei Elektrolytzusatz ungültig wird. Solange die freiwillige Zustandsänderung des Pt während der Katalyse langsam im Verhältnis zu dieser verläuft, gilt für die Temp.-Funktion der katalysierten Geschwindigkeit die Gleichung von Arrhenius. Doch vermindert Pt, namentlich bei Ggw. von Elektrolyten, bei höherer Temp. seine Wirksamkeit erheblich und merklich schnell, sodaß man wahrscheinlich bei höherer Temp. nach genügend langer Vorwärmung ein ähnliches Temp.-Optimum erreicht, wie es für organische Ferment-Lsgg. charakteristisch ist. Das Licht hat keinen erheblichen Einfluß auf die Platinkatalyse des  $H_2O_2$ . [Ueber die Inaktivierung des Pt bei der  $H_2O_2$ -Zers. siehe unter  $\beta$ ). Wegen der zahlreichen Zahlenangaben und weiteren Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden.] BREDIG u. MÜLLER VON BERNECK (*a. a. O.*, 351). Die Aktivität derselben Menge Pt ist anscheinend relativ etwas kleiner, je größer die in der Zeiteinheit von ihr umgesetzte abs. Menge  $H_2O_2$  ist. [Zahlen im Original.] Dabei scheint es sich um eine Zustandsänderung des Pt durch die Rk. selbst zu handeln, um die B. einer festen Sauerstoffphase des Pt, in Uebereinstimmung mit der Theorie von Haber. BREDIG u. K. IKEDA (*Z. physik. Chem.* 37, (1901) 4). Die durch kolloides Pt erzielte Reaktionsgeschwindigkeit nimmt ab durch den Sekundärstrom eines Induktionsapparats. Bei Ggw. von NaOH wächst sie bei erheblich verringertem elektrischen Widerstand. Die bei 25° ausgeführten Verss. geben mit und ohne Strom befriedigende Konstanten. [Zahlen und hypothetische Darlegungen im Original.] A. LEBEDEV (*Bull. soc. chim.* [4] 3, 56; *C.-B.* 1908 I, 707). Der Zersetzungsverlauf von  $H_2O_2$  durch kolloides Pt wird nicht merklich beeinflußt, wenn der Druck des O über dem Reaktionsgemisch von 1 bis 200 Atm. gesteigert wird. [Einzelheiten im Original.] E. B. SPEAR (*Dissert., Heidelberg 1907; J. Am. Chem. Soc.* 30, 195; *C.-B.* 1908 I, 1250). Auch Durchleiten von Luft beschleunigt die Rk. durchaus nicht. BREDIG u. MÜLLER VON BERNECK (*a. a. O.*, 338). Während die Zers. von  $H_2O_2$  durch die mit H behandelten kolloiden Lsgg. der Platinmetalle stark beschleunigt wird (weitaus am meisten durch Os, dann in abnehmendem Maße durch Pd, Pt, Ir), ist die Wrkg. der Hydrosole erheblich geringer, wenn sie zuvor nicht mit H behandelt worden sind. [Zahlen und Geschwindigkeitskonstanten der Rk. im Original.] C. PAAL u. C. AMBERGER (*Ber.* 40, (1907) 2205, 2207). Die Aktivität kolloider Platinlösungen wird durch Einleiten von wenig H erhöht, um so mehr, je schneller der Gasstrom ist. Nach längerem Stehen geht die Aktivität wieder zurück. Viel H setzt die Aktivität herab. Einleiten von N steigert die Aktivität; selbst große Mengen setzen sie nicht herab. [Theoretische Anschauungen im Original.] Ozonisierte Luft schädigt die katalytische Wrkg. ganz beträchtlich. L. LIEBERMANN u. W. VON GENERSICH (*Arch. Physiol.* 104, 155; *Orvosi hetilap* 48, 577; *J. B. Fortschr. Tierchem.* 34, (1904) 994; vgl. a. *Ber.* 37, 1520; *C.-B.* 1904 II, 881).

$\beta$ ) *Aufhebung der katalytischen Wirksamkeit.* — Erhitzen inaktiviert den Platinschwamm. GERNEZ (*Ann. Ec. norm.* [2] 4, (1875) 337). — Dem Kation kommt (bei Platinschwamm) im allgemeinen eine hemmende oder hindernde, dem Anion eine beschleunigende Wrkg. zu. Untersucht wurden von Kationen  $\frac{1}{30}$ ,  $\frac{1}{60}$ ,  $\frac{1}{1512}$ . Lsgg. von  $NH_4Cl$ ,  $KCl$ ,  $LiCl$ ,  $CaCl_2$ ,  $SrCl_2$ ,  $BaCl_2$ ,  $MgCl_2$ ,  $AlCl_3$ ,  $CoCl_2$ , von Anionen  $Fl^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$ , saures Phosphat, organische Säuren als Na-Salze. C. HUGH NEILSON u. O. H. BROWN (*Am. J. Physiol.* 10, (1903) 225; *J. B. Fortschr. Tierchem.* 34, (1904) 950; vgl. a. *Am. J. Physiol.* 12, 378; *J. B. Fortschr. Tierchem.* 34, (1904) 1000). Die Giftwirkung von  $H_2S$  rührt von der



B. einer Oberflächenschicht von Platinsulfid her. Durch Halogensalze wird die Wrkg. abgeschwächt, jedenfalls infolge eines sich bildenden aus unl. Platinsalz bestehenden Ueberzuges, worauf auch die alkal. Rk. beim Schütteln von Platinpulver mit neutralem Bromid hinweist. A. S. LOEVENHART u. J. H. KASTLE (*Am. Chem. J.* 29, 397; *C.-B.* 1903 I, 1289). Auf die Wirksamkeit der kolloiden Lsg. wirken 0.000001 Mol. HCN in 1 l [über die Wrkg. von HCN s. a. F. Böck (*Oesterr. Chem. Ztg.* 6, 49; *C.-B.* 1903 I, 614)] bereits merklich verzögernd, ebenso 0.001 Mol. HgCl<sub>2</sub>. Bei der Wrkg. des HCN werden dieselben „Erholungserscheinungen“ beobachtet wie bei den organischen Fermenten. Auch KCN-Zusatz lähmt die Wrkg. der Pt-Fl. auf H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Wenn jedoch die Pt-Fl. einige Zeit mit konz. KCN-Lsg. und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Berührung gewesen ist, wird das Pt in bekannter Weise durch das KCN ausgefällt. Dann erst beginnt an den ausgefallten Platinflocken die H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Katalyse unter deutlicher Gasentwicklung, sodaß also kolloides Pt durch HCN und KCN vergiftet wird, nicht aber Platinmohr. Phenol, Salicylsäure, Formaldehyd und Strychnin scheinen nicht erheblich zu verzögern. BREDIG u. MÜLLER VON BERNECK (*a. a. O.*, 332, 353). Die Wrkg. von Giften beträgt (G = Verd. der Gift-Lsg., die die Rk. um die Hälfte verlangsamt) für je rund 100 × 10<sup>-7</sup> g-At. Pt: 1. *Sehr starke Gifte*: HCN (G = 21000000, mit Erholung), Cyanjodid (12800000), J (7000000), H<sub>2</sub>S, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CO (mit Erholung), P (mit Erholung), PH<sub>3</sub> (mit Erholung), AsH<sub>3</sub>, Hg(CN)<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub>. 2. *Mittelstarke Gifte*: Anilin (30000), Hydroxylamin (18000, mit Erholung), Br (23000), HCl (3100), Oxalsäure (1260), Amylnitrit, wss. As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (mit Erholung), NH<sub>4</sub>Cl. 3. *Schwache Gifte*: H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> (900), NaNO<sub>2</sub> (280), HNO<sub>3</sub>, Pyrogallol, Nitrobenzol, HF, NH<sub>4</sub>Fl. 4. *Beschleuniger*: Ameisensäure, Hydrazin, verd. HNO<sub>3</sub>. 5. *Fast indifferenten Stoffe*: Verd. KClO<sub>3</sub>, A., Amylalkohol, Ae., Glycerin, Terpentinöl, Chloroform. [Ausführliche Zahlentabellen und Kurven für die angeführten Substanzen im Original.] BREDIG u. IKEDA (*a. a. O.* 63).

γ) *Wirkung in Gegenwart anderer Stoffe.* — Einfluß von Persulfaten auf die katalytische Zers. von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> durch kolloides Pt: T. SLATER PRICE u. A. D. DENNING (*Z. physik. Chem.* 46, 89; *C.-B.* 1904 I, 426); PRICE u. J. A. N. FRIEND (*Proc. Chem. Soc.* 20, (1904) 187; *C.-B.* 1905 I, 138). — Bei Ggw. von Platinmohr wird verd. HCl durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> beim Erwärmen auf dem Wasserbade zu Cl oxydiert. WÖHLER (*a. a. O.*, 108); C. ENGLER u. WÖHLER (*Z. anorg. Chem.* 29, (1902) 17). Die Reduktion von HgCl<sub>2</sub> durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wird durch Ggw. von Platinsol beschleunigt. G. BREDIG u. W. REINDERS (*Z. physik. Chem.* 37, 323; *C.-B.* 1901 II, 87). — Einfluß des Mohrs auf die Oxydation von HSCN durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: J. H. KASTLE u. CL. R. SMITH (*Am. Chem. J.* 32, 376; *C.-B.* 1904 II, 1496). — Einw. von Pt auf die Oxydation von Formaldehyd und Ameisensäure durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: LOEVENHART u. KASTLE. — Mit Platinmohr geschüttelter stark H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-haltiger Ae. verliert die Fähigkeit, mit CrO<sub>3</sub> Blaufärbung zu geben, und reagiert sauer. Beim Schütteln von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mit Indigo-Lsg. in Ggw. von Platinmohr wird die Fl. schnell entbläut, d. h. das Indigoblau zu Isatin oxydiert. C. F. SCHÖNBEIN (*J. prakt. Chem.* 78, (1859) 90; *Ann. Chim. Phys.* [3] 58, (1860) 479).

δ) *Theorie.* — Während früher die Katalyse von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> als Wrkg. des in Pt gelösten O auf H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> unter B. von H<sub>2</sub>O und freiem O aufgefaßt wurde [diese Theorie entspricht den Ergebnissen des Vers. am besten, G. BREDIG u. K. IKEDA (*Z. physik. Chem.* 37, (1901) 5)], ist, nachdem die B. von Oxyden des Pt aus dem Metall und O nachgewiesen ist, der Vorgang so aufzufassen, daß die Verb. Pt(OH)<sub>x</sub> durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> unter B. von Pt, W. und freiem O zers. wird. F. HABER (*Z. anorg. Chem.* 51, (1906) 362). Die Annahme von abwechselnder B. und Zers. von Zwischenoxyden bei der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Katalyse durch Pt wurde bereits von TH. FAIRLEY gemacht. SCHÖNBEIN (*J. prakt. Chem.* 78, (1859) 90; *Gelehrte Anz. München* 49, (1859) 169; *Verh. Naturf. Gesellsch. Basel* 2, (1860) 280; *Pogg.* 100, (1860) 130). Die H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Katalyse durch Pt wird durch die intermediäre B. von PtO<sub>2</sub> verursacht: Pt + 2H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = PtO<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O; PtO<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = Pt + 2H<sub>2</sub>O + 2O<sub>2</sub>. TRAUBE (*Ber.* 15, (1882) 672). Von den Oxyden des Pt bildet sich PtO<sub>2</sub> nicht. ENGLER u. WÖHLER (*a. a. O.*, 9). Bei der Rk. handelt es sich nicht um einen Zerfall in H und O, sondern um einen Spezialfall der

Oxydationskatalyse durch Pt. Die Rkk. sind: 1a)  $Pt_xO_2 + 2H_2O_2 = Pt_x + 2H_2O + 2O_2$ ; 2a)  $PtO + H_2O_2 = Pt + H_2O + O_2$  (gilt für die Einw. von Platinoxid) und 2b)  $Pt_x + O_2 = Pt_xO_2$ . [Einzelheiten im Original.] WÖHLER (*a. a. O.*, 103). Das Wesentlichste ist die Art, wie sich die Pt-O-Verb. bildet. Die Annahme, daß die B. durch mol. O erfolgt (im Gegensatz zu HABER, nach dem sie so vor sich geht:  $Pt + H_2O_2 = PtO + H_2O$ ), wird dadurch bestätigt, daß es gelingt, aktiven O in einer Lsg. von Pt auch nachzuweisen, bevor sie mit  $H_2O_2$  in Berührung war. Einleiten indifferenten Gase in die Lsg. des Pt bewirkt Zerfall der lockeren Verb. Pt-O; der O wird ausgetrieben. Auch Sieden entfernt den aktiven O. Die katalytische Wrkg. der Platin-Lsgg. wächst mit der Menge des aktiven O. Wahrscheinlich ist der aktive O in der Lsg. nicht frei, sondern an Pt gebunden. [Näheres im Original.] L. LIEBERMANN (*Arch. Physiol.* 104, 119; *Ber.* 37, 1519; *J. B. Fortschr. Tierchem.* 34, 991; *C.-B.* 1904 II, 880). — Die Diffusions- und Konvektionstheorie der Rk.-Geschwindigkeiten [Näheres im Original] läßt sich auch auf den katalytischen Zerfall von  $H_2O_2$  durch kolloides Pt anwenden, W. NERNST (*Z. physik. Chem.* 47, (1904) 52); nicht die Diffusionshypothese, denn auf Grund der NERNST'schen Hypothese ergibt sich für die Geschwindigkeitskonstante der Rk. eine viel (mindestens 16-fach) größere Zahl, als sie BREDIG u. MÜLLER VON BERNECK und BREDIG u. IKEDA experimentell bestimmten. SAND (*Proc. Roy. Soc.* 74, (1905) 356; *Z. physik. Chem.* 51, (1905) 641). Die Abweichungen von der einfachen logarithmischen Formel bei der katalytischen Zers. des  $H_2O_2$  durch kolloides Pt haben ihren Grund in durch Konvektionsströme verursachten Störungen. Da aber ein solcher Einfluß nicht stattfinden dürfte, bewahrt sich die Hypothese von NERNST bei der untersuchten Rk. in dieser Hinsicht nicht. Richtig ist nur, daß die Diffusionsgeschwindigkeit im Vergleich zur chemischen Geschwindigkeit nicht groß ist. Andre Ueberlegungen aber sprechen wieder im Gegenteil zugunsten der Diffusionshypothese. [Einzelheiten im Original.] G. SENTER (*Proc. Roy. Soc.* 74, (1905) 566; *Z. physik. Chem.* 52, (1905) 746; 53, (1905) 604). Daß die Zers. von  $H_2O_2$  durch die katalytische Wrkg. von platinierem Pt der Diffusionstheorie von NERNST streng folgt, indem sie der Formel für monomolekulare Rkk. gehorcht, eine Abnahme der Zers.-Geschwindigkeit zeigt, wenn das Lösungsmittel durch Zusatz von A. oder Zucker zäher gemacht wird, und schließlich den Temp.-Koeffizienten 1,28 für  $10^\circ$  aufweist, wurde nachgewiesen von TELETOFF. Die Rk. verläuft an platinierem Pt („mikroheterogenes System“, im Gegensatz zu dem System mit kolloidem Pt, das „mikroheterogen“ genannt wird) genau nach der Voraussage von NERNST-BRUNNER für solche Rkk., bei denen die Rk. an der Grenzfläche schnell vor sich geht gegen die Diffusion des reagierenden Stoffes. Dementsprechend wächst auch die Geschwindigkeit der Rk. mit der  $\frac{2}{3}$  Potenz der Rührgeschwindigkeit. Unter Umständen nimmt die Wirksamkeit der katalytischen Platinoberfläche ab. Sie kann dann zwar bisweilen durch Erwärmen mit konz.  $H_2SO_4$  wieder hergestellt werden, bisweilen aber auch nur durch frische Platinierung. Im mikroheterogenen System gelten nicht ganz dieselben Gesetzmäßigkeiten, weil die Rührung der Fl. durch die Eigenbewegung der kolloiden Teilchen in unberechenbarer Weise verändert wird. So ist der Temp.-Koeffizient im mikroheterogenen System größer als im makroheterogenen (1,7 gegen 1,3) und ebenso der Einfluß der die Viskosität der Lsg. vergrößernden Zusätze (z. B. Rohrzucker-Lsg.). BREDIG mit TELETOFF (*Z. Elektrochem.* 12, 581; *C.-B.* 1906 II, 1039). — Die katalytische Wrkg. von Platinmohr auf die Zers. des  $H_2O_2$  kommt dem von dem Mohr absorbierten O zu. H. EULER (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 57, 267; *Wied. Ann. Beibl.* 24, (1900) 949). — Die Theorie von GERNEZ (*Ann. Ec. norm.* [2] 4, (1875) 336), daß Pt auf  $H_2O_2$  nur ebenso wirke wie lufthaltige Körper auf übersättigte Gaslösungen, konnte nicht bestätigt werden. [Einzelheiten im Original.] BREDIG u. MÜLLER VON BERNECK (*a. a. O.*, 353). — Eine „physikalische“ Katalyse nahm an BAYLEY (*Phil. Mag.* [5] 7, 126; *J. B.* 1879, 180). — Ueber die verschiedenen Theorien s. a. BREDIG (*Anorgan. Fermente, Leipzig* 1901, 89). — Analogie mit Ferment-Wrkgg.: BÖCK (*Oesterr. Chem. Ztg.* 6, 49; *C.-B.* 1903 I, 614). Beziehungen zur Zers. durch organische Extrakte: O. H. BROWN u. C. H. NEILSON (*Am. J. Physiol.* 13, 427; *C.-B.* 1905 II, 96). Zwischen der Katalyse des  $H_2O_2$  durch kolloides Pt und durch Hämasäure (dem wirksamen Enzym des Blutes) scheint kein wesentlicher Unterschied zu bestehen. G. SENTER (*Z. physik. Chem.* 44, (1903) 318). Während viele Gifte eine ähnliche Wrkg. auf die Katalyse durch Pt und durch Hämasäure ausüben, verhalten sich andere völlig verschieden. SENTER (*Proc. Roy. Soc.* 74, (1905) 201; *Z. physik. Chem.* 51, (1905) 705).

b) *Stickstoffhaltige Lösungen.* α) *Ammoniak.* — B. von  $\text{NH}_3$  aus  $\text{HNO}_3$ , A. und Platinmohr: J. W. DÖBEREINER (*Schw.* 63, (1831) 476). — Mit  $\text{HMnO}_4$  oder  $\text{KMnO}_4$  tiefrot gefärbtes wss.  $\text{NH}_3$  entfärbt sich beim Schütteln mit Platinmohr fast augenblicklich unter B. von Manganperoxydhydrat und B. von  $\text{KNO}_3$  oder  $\text{NH}_4\text{NO}_2$  (bei Ggw. von überschüssigem  $\text{NH}_3$ ). C. F. SCHÖNBEIN (*J. prakt. Chem.* 75, (1858) 101).  $\text{NH}_3$  kann in Lsgg. und schon bei gewöhnlicher Temp. durch Platinschwarz oxydiert werden. Auch die Ammoniumsalze unterliegen dieser Oxydation. Die Menge des oxydierten  $\text{NH}_3$  ist nicht durch die Menge des Salzes, sondern nur durch den O-Gehalt des Pt bedingt. Die physikalische Beschaffenheit des Platinschwarzes wird dabei verändert: Es kann infolge der Reduktion untätig werden, aber auch die Neigung erlangen, den verlorenen O wieder zu erwerben, ja selbst reduzierende Wrkgg. ausüben. [Vers. im Original.] R. VONDRÁČEK (*Z. anorg. Chem.* 39, (1904) 31).

β) *Hydrazin und seine Salze.* — In h. wss. Lsg. wird etwas  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  enthaltendes Hydrazin durch Platinmohr nach  $2\text{N}_2\text{H}_4 = 2\text{NH}_3 + \text{N}_2 + \text{H}_2$ , bei Ggw. von viel NaOH nach  $3\text{N}_2\text{H}_4 = 2\text{NH}_3 + 2\text{N}_2 + 3\text{H}_2$  katalytisch zers. S. TANATAR (*Z. physik. Chem.* 41, 37; *C.-B.* 1902 II, 183). Die Zers. des reinen Hydrazins durch Platinmohr verläuft ausschließlich nach  $3\text{N}_2\text{H}_4 = 4\text{NH}_3 + \text{N}_2$ . Die Best. der Reaktionsgeschwindigkeit ergibt keine bestimmte Reaktionsordnung, wohl weil eine heterogene Katalyse vorliegt. Gegen Platinmohr zeigt kolloides Pt große Unterschiede in der Wirksamkeit. Das gebildete  $\text{NH}_3$  wirkt lähmend, doch beeinflusst vor der Rk. zugesetztes  $\text{NH}_3$  die Rk. nicht merklich. Bei Ggw. von  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  entsteht auch  $\text{H}_2$ , dessen Menge mit der Konz. an  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  steigt. Für  $\text{Ba}(\text{OH})_2 = \infty$  wird die Rk.:  $\text{N}_2\text{H}_4 = \text{N}_2 + 2\text{H}_2$ . Das  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  übt einen, bei den verschiedenen Platinsorten verschiedenen, lähmenden Einfluß auf die Katalyse aus. Bei Ggw. von NaOH bildet sich auch  $\text{H}_2$ , doch nur die Hälfte. Demnach zerfällt das Hydrazin am Pt zuerst in N und  $\text{H}_2$ , der sofort zwei weitere Mol. Hydrazin zu  $\text{NH}_3$  reduziert. Wird durch starke Basen die Dissoziation des Hydrazins zurückgedrängt, so wird die Reaktionsfähigkeit des  $\text{H}_2$  zum Teil gelähmt, und er entweicht gasförmig. Die Geschwindigkeit der Rk. ist fast proportional der Menge des Katalysators. Das Maximum der zers. Menge Hydrazin liegt bei 93%. Die Reaktionsordnung ist abhängig von der Beschaffenheit des Platin. K. NEUNDLINGER (*Katalyse des Hydrazins durch Platinmohr, Dissert., Erlangen 1913, 66*); A. GUTBIER mit NEUNDLINGER (*Z. physik. Chem.* 84, (1913) 248). [Einzelheiten im Original.] — *Hydrazinsulfat* wird durch Platinmohr in N und  $\text{NH}_3$  zers. TANATAR. Seine Zersetzungsgeschwindigkeit steigt ziemlich proportional mit wachsender Zusatzmenge von Platinmohr an. Bei verlängerter Einw. verliert das Schwarz allmählich, vor allem infolge der erhöhten Temp., sein Katalysierungsvermögen. Es erlangt es weder beim Abkühlen noch beim Entfernen der Rk.-Prodd. wieder, wenn man dafür sorgt, daß das Pt außer Berührung mit der Luft bleibt. Beim Waschen und Trocknen an der Luft wird es jedoch wieder aktiv. Inaktivität tritt ferner auf bei längerem Kochen des Pt mit reinem W. (durch Abkühlung ohne Berührung mit Luft nicht aufhebbar), beim Erhitzen und Abkühlen im H-Strom, bei Darst. und Anwendung des Platinschwarzes unter Luftabschluß. Die Aktivität ist umso größer, je feiner das Schwarz verteilt ist. Daraus geht hervor, daß die Aktivität des Pt dem in ihm okkludierten O zuzuschreiben ist. Ein gegenüber Hydrazinsulfat inaktives Platinschwarz zeigt gegen  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{NH}_2\text{OH}$  energische Aktivität, ohne daß es durch die Einw. dieser Substanzen seine Aktivität gegenüber Hydrazin wieder erlangt. Die Zers. des Hydrazins ist also, entgegen TANATAR, verschieden von der des Hydroxylamins und beruht auf einem System Pt-O als Katalysator. Bei Hydrazinnitrat, -sulfat, -chlorid, -chloridchlorhydrat, -bromid, -bromidbromhydrat und -acetat wirkt die in der Lsg. dissoziierte Säure als Gift auf das Pt. Je nach der Stärke der Gift-Wrkgg. wird dadurch die Zers.-Geschwindigkeit verlangsamt. Die Gift-Wrkgg. fällt von HBr über HCl bis  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Auf die Zers. des Hydrazinsulfats üben außer Borsäure sämtliche untersuchten Säuren ( $\frac{1}{20}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\frac{1}{100}$  bzw.  $\frac{1}{1000}$  HFl, HCl, HBr und HJ,  $\frac{1}{300}$   $\text{H}_3\text{PO}_3$ ,  $\frac{1}{100}$  bzw.  $\frac{1}{1000}$  Ameisensäure und Essigsäure usw.) eine schwächende für jede Säure spezifische Wrkgg. aus. [Näheres im Original.] Auch  $\text{HgCl}_2$  und noch mehr  $\text{H}_2\text{S}$  schwächen die Katalyse

bedeutend. Bei Ggw. von  $\text{HNO}_3$  erfolgt ein ganz anderer Verlauf wie bei andern Salzen, anscheinend nach  $\text{N}_2\text{H}_4 + 2\text{O} = 2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$ . A. PURGOTTI u. L. ZANICHELLI (*Gazz. chim. ital.* **34** I, 57; *C.-B.* 1904 I, 985).

γ) *Hydroxylamin*. — Während auf dem Wasserbad erhitzte wss. Hydroxylaminchlorhydrat-Lsgg., in denen fein verteiltes Pt suspendiert ist, sich beim Einleiten von H nicht verändern, werden sie quantitativ zu  $\text{NH}_4\text{Cl}$  reduziert, wenn man  $\text{PtCl}_4$  anstelle des Pt anwendet, V. MEYER (*Ber.* **8**, (1875) 219); und zwar, weil dann durch den H erst kolloides Pt entsteht, und dieses den H aktiviert. C. PAAL u. J. GERUM (*Ber.* **40**, (1907) 2215). Der Reduktionsvorgang von Hydroxylamin an Kathoden von platinierter Pt wird durch das Platinmohr verhältnismäßig stark beschleunigt. [Zahlen im Original.]  $\text{NH}_2\text{OH}$  zers. sich sehr energisch in N,  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$ , wenn neben etwas NaOH noch Platinschwarz in der Lsg. zugegen ist. O. LOEW (*Ber.* **20**, (1887) 145); O. FLASCHNER (*Ber. Wien. Akad.* [II b] **116**, (1907) 141). Die Zers. von Hydroxylamin nach  $4\text{NH}_2\text{OH} = 2\text{NH}_3 + \text{N}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$  wird bei Ggw. von KOH durch Zusatz geringer Mengen von Platinschwarz (0.1 bis 0.2 g auf 7 g Hydroxylaminchlorhydrat) stark beschleunigt. Bei Abwesenheit von KOH katalysiert das Pt viel langsamer. Pt wirkt als O-Ueberträger: Wahrscheinlich vermag dabei das  $\text{NH}_2\text{OH}$  das Pt zu oxydieren, indem es selbst zu  $\text{NH}_3$  reduziert wird, worauf das entstandene Oxyd des Pt einen andern Teil des  $\text{NH}_2\text{OH}$  oxydiert, und sich dann diese abwechselnde Oxydation und Reduktion des Pt bis zum Ende der Rk. wiederholt. Gegen die O-Uebertragungshypothese spricht aber, daß auch Hydrazinsulfat in wss. Lsg. durch Pt beim Erwärmen unter Abscheidung von N schnell katalysiert wird, demzufolge man annehmen müßte (da Hydrazinsalze keinen O enthalten), daß Pt sich auf Kosten des W. oxydieren kann. Das gebildete Platinoxid ist ein niedrigeres als das, welches HJ unter Abscheidung von J oxydieren kann: Platinschwarz, das vorher eine Lsg. von KJ weingelb färbte, tut das nach der katalytischen Wrkg. auf Hydroxylamin nicht mehr, obgleich es die Katalyse auf Hydroxylamin unverändert weiter ausübt. Ferner löst sich etwas von dem mit Hydroxylamin behandelten und gewaschenen Pt in HCl auf, und es hinterbleibt beim Eindampfen der Lsg. eine Verb. des Platins. S. TANATAR (*Z. physik. Chem.* **40**, (1902) 478).

δ) *Salpetrige Säure, Salpetersäure und ihre Salze*. — Die Reduktionsgeschwindigkeit von  $\text{HNO}_2$  an platinieren Kathoden ist etwa 50 mal größer als an glattem Platin. O. FLASCHNER (*Monatsh.* **28**, 209; *C.-B.* 1907 I, 1528). — B. von  $\text{KNO}_3$  und  $\text{NaNO}_2$  mit Hilfe von Platinschwarz: H. N. WARREN (*Chem. N.* **63**, (1891) 290; *J. Chem. Soc.* **60**, (1891) 1321). — Bei Ggw. von Platinschwarz zers. sich Lsgg. von  $\text{NH}_4\text{NO}_2$  mit merklicher Geschwindigkeit. O. LOEW (*Ber.* **23**, (1890) 866, 3018). Die Zers. des  $\text{NH}_4\text{NO}_2$  wird durch kolloides Pt beschleunigt, J. MEYER u. E. TRÜTZNER (*Z. Elektrochem.* **14**, 69; *C.-B.* 1908 I, 1028); nicht beschleunigt. A. A. BLANCHARD (*Z. physik. Chem.* **41**, (1902) 681). Die Zers. durch Schwarz verläuft in 2 Perioden: Oxydation des gelösten  $\text{NH}_4\text{NO}_2$  durch O enthaltendes Pt und dann Reduktion der zurückbleibenden  $\text{HNO}_2$  durch von O freies Pt. Die Geschwindigkeit der Zers. ist proportional der Menge des Pt (bei denselben Präparaten; Platinschwarz mit genau gleicher Aktivität zweimal darzustellen gelingt nicht). Sie ist (unproportional) größer bei höheren Konz. und steigt mit zunehmender Temp. [Zahlenangaben im Original.] R. VONDRÁČEK (*Z. anorg. Chem.* **39**, (1904) 28, 40). — Sauerstoffreies Platinschwarz kann Lsgg. von  $\text{HNO}_2$  und  $\text{HNO}_3$  reduzieren und dadurch und auch durch den O der Luft die früheren oxydierenden Eigenschaften zurückgewinnen. VONDRÁČEK (*a. a. O.*, 39). Bei Ggw. von Pt werden  $\text{HNO}_2$  und  $\text{HNO}_3$  durch H zu  $\text{NH}_3$  reduziert. Auch Nitrate werden reduziert und geben Geruch nach  $\text{NH}_3$ . S. COOKE (*Proc. Phil. Soc. Glasgow* **18**, (1887) 285; *Chem. N.* **58**, (1888) 103; *Z. physik. Chem.* **3**, (1889) 239). Mit H beladenes Pt reduziert  $\text{KNO}_3$  zu Nitrit und  $\text{NH}_3$ . GLADSTONE (*Chem. N.* **37**, (1878) 245). Platinmohr wirkt beim Erwärmen katalytisch zers. auf  $\text{HNO}_3$  ein unter B. von Untersalpetersäure

und O (während reine  $\text{HNO}_3$  beim Erhitzen keine Spur von Untersalpetersäure gibt). C. F. SCHÖNBEIN (*J. prakt. Chem.* 75, (1858) 104). Die Zers. erfolgt selbst unter  $0^\circ$ . SCHÖNBEIN (*J. prakt. Chem.* 57, (1852) 62). Verd. freie  $\text{HNO}_3$  wird mit Hilfe von Platinschwarz bei Ggw. von Glukose in  $\text{NH}_3$  umgewandelt (während Nitrobenzoesäure, Pikrinsäure und verwandte Verbb. die B. der entsprechenden Amino-Verbb. nicht erkennen lassen). Nur mit wenig W. befeuchtetes Schwarz bildet nach einigen Monaten nachweisbare Mengen von  $\text{HNO}_2$  und von  $\text{NH}_3$ . O. LOEW u. K. ASO (*Bull. Coll. Agric. Tokyo* 7, 1; C.-B. 1906 II, 492). Mit Zinkstaub gefälltes Schwarz reduziert (infolge des Zinkgehalts)  $\text{NaNO}_3$  und  $\text{KNO}_3$  zu Nitriten. Durch Ggw. von A., Formaldehyd oder Ameisensäure wird der Betrag des gebildeten Nitrits um das 10- bis 20-fache gesteigert, die Einw. durch Formaldehyd bedeutend beschleunigt. Nach andern Methoden erhaltenes Schwarz zeigt viel geringere Aktivität, nach einigen Methoden erzeugtes reduziert überhaupt nicht. [Weitere Angaben und Zahlen im Original.] J. H. KASTLE u. E. ELVOVE (*Am. Chem. J.* 31, (1904) 635). Mit O beladener Platinmohr wirkt auf ein Gemenge von Dextrose (oder Methylalkohol, doch auf diesen äußerst wenig) und  $\text{KNO}_3$  bei 6-stündigem Erhitzen auf  $60^\circ$  bis  $65^\circ$  katalytisch ein unter B. von  $\text{NH}_3$ . [Einzelheiten und Zahlen im Original.] O. LOEW (*Ber.* 23, (1890) 677).

c) Schwefelhaltige Lösungen. — Es ist wahrscheinlich, daß durch Platinschwarz  $\text{SO}_2$  auch in wss. Lsg. oxydierbar ist. E. MULDER (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* 2, 43; C.-B. 1883, 401). Mit H beladenes Pt reduziert  $\text{H}_2\text{SO}_3$  zu  $\text{H}_2\text{S}$ . GLADSTONE. — Pt, das H okkludiert enthält, entwickelt beim Zusammenbringen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  etwas  $\text{SO}_2$ . J. H. GLADSTONE u. A. TRIBE (*J. Chem. Soc.* 35, (1879) 178; *Ber.* 12, (1879) 391). Konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gibt mit H bei katalytischer Einw. von Pt langsam  $\text{SO}_2$ . COOKE. Die Ggw. von Pt verhindert die Beschleunigung der B. von  $\text{SO}_2$  aus  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und H durch  $\text{HgSO}_4$ . J. MILBAUER (*Z. physik. Chem.* 57, (1907) 649). Die Maximal-Wrkg. von Pt bei der Oxydation von H mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei  $174^\circ$  äußert sich nach der Sättigung (nicht Uebersättigung) der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durch ein l. Pt-Salz (wohl  $\text{Pt}(\text{SO}_4)_2$ ); langsam bei Anwendung von kompaktem Pt, schneller bei Schwamm, am besten bei Schwarz. Eine klare Lsg. des Sulfats, dessen Löslichkeit sehr gering ist, katalysiert am besten bei der Sättigung im Sinne der Gleichungen:  $\text{Pt}_n(\text{SO}_4)_x + x\text{H}_2 = \text{Pt}_n + x(\text{H}_2\text{SO}_4)$ ;  $\text{Pt}_n + 2x(\text{H}_2\text{SO}_4) = \text{Pt}_n(\text{SO}_4)_x + x(\text{SO}_2) + 2x(\text{H}_2\text{O})$ . Diese Lsg. wird durch die Ggw. von  $\text{As}_2\text{O}_3$  vergiftet. Nicht suspendiertes Pt verhält sich in seiner Wrkg. wie eine indifferente Substanz. MILBAUER (*Z. physik. Chem.* 77, 380; C.-B. 1911 II, 1203). Beim Kochen von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  enthaltender  $\text{H}_2\text{SO}_4$  beobachtet man einen mit der Dauer des Siedens steigenden Verlust an N, der durch die katalytische Wrkg. des Pt nach  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{N}_2 + 3\text{SO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  entwickelt wird. M. DELÉPINE (*Compt. rend.* 141, (1905) 886; *Bull. soc. chim.* [3] 35, (1906) 8). — Platinschwarz bildet aus  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  etwas  $\text{HNO}_3$ . M. G. LEVI u. E. MIGLIORINI (*Gazz. chim. ital.* 36, (1906) II, 599; C.-B. 1907 I, 322). „Uebertragungskatalyse“ (indirekter Oxydationsvorgang bei der elektrolytischen Oxydation von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  zu  $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$  mit Platinelektroden) und Wrkg. von Platingiften ( $\text{Hg}(\text{CN})_2$  und Bruicin) dabei: C. J. THATCHER (*Z. physik. Chem.* 47, 691; C.-B. 1904 I, 1321). — Platinschwarz beschleunigt die Zers. von Persulfaten (angewandt wurden die Salze des  $\text{NH}_4$ , K und Na) auch bei Zimmer-Temp. proportional der Menge des Zusatzes und des Persulfats. Die Rk. ist keine monomolekulare. Glattes Pt ist unwirksam. Bei Ggw. von Pt zers. (umgekehrt wie ohne) Alkali stärker als Säure. Pt selbst wirkt sogar in sauren Lsgg. schwächer als in alkal. LEVI u. MIGLIORINI. Kolloides Pt, das  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ - oder  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Lsgg. (neutral oder schwach schwefelsauer) nicht zu zers. scheint und auch  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Lsg. nicht angreift, zers. Caro'sche Säure allein zwar nur langsam, sehr schnell aber zusammen mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Reduktion). T. SLATER PRICE (*Ber.* 35, (1902) 291). Caro'sche Säure reagiert ähnlich wie  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,

auf Platinmohr, der dabei etwas O verliert. L. WÖHLER (*Die pseudokatalytische O-Aktivierung des Pt, Habitationsschrift, Karlsruhe 1901, 82*). Die Zers. von bei der Elektrolyse von 40%ig.  $H_2SO_4$  gebildeter  $H_2S_2O_8$  durch Platinmohr zeigte schon M. TRAUBE (*Ber. 22, 1518; C.-B. 1889 II, 237; J. B. 1889, 386*). Die Ausbeute an Perschwefelsäure bei der Elektrolyse von  $H_2SO_4$  hängt von der Platinanode ab, die oxidiert wird und dadurch die Ausbeute an  $H_2S_2O_8$  verringernde katalytische Eigenschaften erhält. G. PETRENKO (*J. russ. phys. Ges. 36, (1904) 1081; C.-B. 1905 I, 6*). — Platinschwamm zers.  $(NH_4)_2SO_3 \cdot 2NO^-$  bzw.  $K_2SO_3 \cdot 2NO$  in  $N_2O$  und  $(NH_4)_2SO_4$  bzw.  $K_2SO_4$ . HANTZSCH (*Ber. 27, (1894) 3264*).

d) *Halogenhaltige Lösungen.* — Platinmohr zerlegt Chlorwasser unter B. von HCl und die Lsgg. der Hypochlorite unter B. von Chlorid, in beiden Fällen unter Entw. von gewöhnlichem O. Unter der Annahme, daß Cl und HClO Ozonide sind [Näheres im Original] ist die Ursache dieser Zers. die Wrkg. des Pt auf ozonisierten O, den es schon bei gewöhnlicher Temp. in gewöhnlichen überführt. C. F. SCHÖNBEIN (*J. prakt. Chem. 98, 76; Ann. Chim. Phys. [4] 7, 103; 8, 465; J. Pharm. Chim. [4] 4, 395; J. B. 1866, 105; Verh. naturf. Gesellsch. Basel 4, (1867) 286*). — Beim Stehen einer Lsg. von NaCl über Hg mit einem Platindraht bildet sich HgCl unter gleichzeitigem Auftreten von NaOH. CH. A. PETERS (*Z. anorg. Chem. 74, (1912) 170*). HgCl<sub>2</sub>-Lsg. wird bei Ggw. von fein verteiltem Pt wahrscheinlich zum Teil reduziert. H. LEY (*Z. physik. Chem. 30, (1899) 247*). Reduktion von AuCl<sub>3</sub> durch H bei Ggw. von Platin: T. L. PHIPSON (*Chem. N. 41, 13; J. B. 1880, 361*); D. TOMMASI (*Chem. N. 41, 116; J. B. 1880, 361*). — Durch Einw. von H bei Ggw. von Pt geben Cl, Br und J die Halogenwasserstoffe. KClO und KClO<sub>3</sub> werden zu KCl reduziert. KClO<sub>4</sub> zeigt dagegen keine Wrkg. COOKE. Mit H beladenes Pt reduziert KClO<sub>3</sub> zu KCl. GLADSTONE (*Chem. Soc., 6. Juni 1878; Chem. N. 37, (1878) 245*). Die Zers. von ClO<sub>2</sub> erfolgt bei Ggw. von platinisiertem Pt nach  $6ClO_2 + 3H_2O = 5HClO_3 + HCl$ . 50 ccm einer 0.122 mol. Lsg. wurden durch ein Blech von 2 ccm Oberfläche in 5 Monaten vollständig zersetzt. W. BRAY (*Z. anorg. Chem. 48, (1906) 222*). Etwa  $\frac{1}{3}$ . (durch überschüssiges Alkali höchstens  $\frac{1}{100}$ .) Lsgg. von NaClO zerfallen unter dem Einfluß von Platinschwarz unter B. von NaCl und O, während höchstens spurenweise Chlorat gebildet wird. Temp.-Erhöhung beschleunigt; n.-Alkali-Gehalt verlangsamt. HClO-Lsgg. geben [Zahlen im Original] durch die katalytische Einw. des Platinschwarz O, HClO<sub>3</sub> und Cl ( $HClO = HCl + O$ ;  $3HClO = HClO_3 + 2HCl$ ;  $HClO + HCl = H_2O + 2Cl$ ). F. FOERSTER u. E. MÜLLER (*Z. Elektrochem. 8, (1902) 522*). Durch die Ggw. von Pt wird die Entw. von Cl aus KClO<sub>3</sub> und HCl beschleunigt. H. SIRK (*Z. Elektrochem. 11, 261; C.-B. 1905 I, 1581*). S. dazu FOERSTER u. MÜLLER (*Z. Elektrochem. 11, 502; C.-B. 1905 II, 602*). Durch Platinschwarz und Glucose werden KClO<sub>3</sub>, KClO<sub>4</sub> und KJO<sub>3</sub> reduziert. LOEW u. ASO. Mit Indigotinktur gebläute wss. Lsgg. von HClO<sub>3</sub>, KClO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub>, KBrO<sub>3</sub>, HJO<sub>3</sub>, KJO<sub>3</sub> entfärben sich bei gewöhnlicher Temp. beim Schütteln mit Platinmohr fast augenblicklich (d. h. wie ohne Platinmohr beim Sieden) oder wenigstens sehr schnell. C. F. SCHÖNBEIN (*J. prakt. Chem. 75, (1858) 102*). — Säurefreie KJ-Stärke wird durch Platinmohr nicht gebläut, wohl aber bei Anwesenheit von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. SCHÖNBEIN (*J. prakt. Chem. 105, (1868) 207; s. a. Pogg. 67, (1846) 233*). An der Luft auf dem Wasserbade längere Zeit erhitzter Platinmohr bläut neutrale KJ-Stärke [s. dagegen SCHÖNBEIN], während Platinschwamm diese Rk. nur schwach, nach heftigem Glühen vor dem Gebläse gar nicht gibt. Die Rk. des Mohrs geht weder durch vierstündiges Erhitzen in einem mit CO<sub>2</sub> gefüllten und dann evakuierten Gefäß auf 260°, noch durch mehrtägiges Stehen über Natronkalk im Vakuumexsikkator, noch durch sehr häufiges Waschen mit k. und h. W. verloren, wohl aber nach stundenlangem Kochen mit h. W. Doch zeigt der Mohr dann nach mehrtägigem Stehen in

trocknem Zustand an der Luft die Rk. von neuem. Durch Erwärmen mit NaOH verliert er die Rk. auf neutrales, nicht auf saures KJ. Die oxydierende Wrkg. gegen HJ bleibt selbst nach tagelangem Kochen mit W. oder verd.  $H_2SO_4$  unverändert stark. L. WÖHLER (*Die pseudokatalytische Sauerstoffaktivierung des Pt, Habilitationsschrift, Karlsruhe 1901*, 31); C. ENGLER u. L. WÖHLER (*Z. anorg. Chem.* **29**, (1902) 5). Pt macht aus einer Lsg. von KJ in verd.  $H_2SO_4$  Jod frei. Es verliert diese Eigenschaft durch Glühen, Waschen mit  $NH_3$ - oder andern alkal. Lsgg., gewinnt sie aber wieder bei kurzem Aussetzen an Luft oder beim Aufströmen von H; auch bei kurzem Digerieren mit HCl oder verd.  $H_2SO_4$  bei gewöhnlicher Temp. oder den Sdpp. der Säuren. Das so wirksame Pt bildet aus Hg, wenn es in reiner HCl dagegen geschaltet wird, HgCl. W. SKEY (*Wellington Phil. Soc.*, 29. Januar 1876; *Trans. New Zealand Inst.* **8**, (1876) 347; *Chem. N.* **36**, (1877) 60). — Ein blankes Platinblech, das einige Minuten in konz. Lsg. von  $K_3Fe(CN)_6$  getaucht wurde, vermag nach sorgfältigem Abspülen J aus angesäuertem KJ-Lsg. auszuschleiden. G. JUST (*Z. physik. Chem.* **63**, (1908) 526). — Durch Schütteln von HJ-Lsg. mit fein verteiltem Pt und Ag in einer H-Atm. wird AgJ gebildet. Die Rk. ist umkehrbar: beim Schütteln von W. mit fein verteiltem AgJ, Ag und Pt in einer H-Atm. wird ein Teil des AgJ reduziert, und HJ entsteht. [Geschwindigkeiten der Rkk. siehe im Original.] H. DANNEEL (*Z. physik. Chem.* **33**, 415; *C.-B.* **1900** II, 5).

e) *Verschiedene Lösungen.* — *Ozonlösungen* werden durch platinirtes Pt zersetzt. R. LUTHER (*Z. Elektrochem.* **8**, 645; *C.-B.* **1902** II, 876); LUTHER u. INGLIS (*Z. physik. Chem.* **43**, (1903) 203). S. a. GRÄFENBERG (*Z. Elektrochem.* **8**, (1902) 297); A. BRAND (*Ann. Phys.* [4] **9**, (1902) 468). B. von Ozon an Pt-Elektroden: M. TARGETTI (*N. Cimento* [4] **10**, (1899) 360); R. KREMANN (*Z. anorg. Chem.* **36**, (1903) 403). — Nach RAMSAY u. SHIELDS (*Z. physik. Chem.* **19**, (1896) 29) dargestelltes Schwarz [s. 58] macht aus sd. Lsg. von *Natriumhypophosphit* keinen H frei; doch zeigt der J-Titer der Lsg. nach dem Filtrieren eine Abnahme die J-Abnahme proportional der Menge des angewandten Pt, wohl wegen Oxydation durch den im Platinschwarz vorhandenen O; (ber. aus der J-Differenz rund 1%). Durchleiten von Luft während der Rk. ändert das Ergebnis wenig. A. SIEVERTS (*Z. anorg. Chem.* **64**, (1909) 56). Die von M. MAJOR (*Dissert., (Weida) Leipzig 1908*) angegebenen hierher gehörigen Zahlen enthalten einen Fehler. SIEVERTS. Platinmohr ist kein Katalysator für die Oxydation der Hypophosphite; nur der O-Gehalt des Mohrs oxydiert. [Zahlenangaben im Original.] A. SIEVERTS u. F. LOESSNER (*Z. anorg. Chem.* **76**, (1912) 15). — Katalytische Wrkg. auf die Zers. von *Natriumperborat* [Zahlenangaben und Kurve im Original]: L. PISSARJEWSKY (*Z. anorg. Chem.* **32**, (1902) 341). — Einige Tropfen einer Lsg. von *Sulfocarbonat* ( $\frac{1}{100}$ ) werden von Platinschwamm bei Ggw. von Luft und W. in einigen Sekunden vollständig zersetzt. J. B. DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* [5] **7**, (1876) 71). — *Titan-Verbb.*: Die Rk.  $Ti^{III} + H \rightarrow Ti^{IV} + H$  wird durch eine platinirte Platinkathode derart beschleunigt, daß es unmöglich ist, an einer solchen  $Ti^{IV}$  quantitativ zu  $Ti^{III}$  zu reduzieren. DIETHELM (*Die elektrolyt. Redukt. von Titanisulfat-Lsgg., Dissert., Dresden 1908*, 117); DIETHELM u. FOERSTER (*Z. physik. Chem.* **62**, (1908) 129). Diese Beschleunigung wird durch HCN nicht vergiftet. H. G. DENHAM (*Z. physik. Chem.* **72**, (1910) 675). — *Chrom-Verbb.*: Bei Ggw. von Mohr bläut  $H_2CrO_4$  auch in sehr verd. Lsg. [Näheres im Original] KJ-Stärkekleister. SCHÖNBEIN (*J. prakt. Chem.* **75**, (1858) 102). Bei der Darst. von  $CrO_3$  auf elektrochemischem Wege bildet sich an Anoden aus blankem Pt praktisch kein Oxyd, an platinirtem Pt wohl, aber nur  $\frac{1}{3}$  der Menge von dem an  $PbO_2$  gebildetem. M. SOLLER (*Dissert., Zürich (Halle) 1905*); E. MÜLLER u. M. SOLLER (*Z. Elektrochem.* **11** (1905) 863). Angesäuerte Lsg. von  $K_2Cr_2O_7$  wird durch H bei Ggw. von Pt ziemlich schnell reduziert. S. COOKE

(*Proc. Phil. Soc. Glasgow* 18, (1887) 285; *Chem. N.* 58, (1888) 103; *Z. physik. Chem.* 3, (1889) 239). Die Zers. einer reinen sauren Chromosalz-Lsg. wird durch platinirtes (oder, wenn auch schwächer, glattes) Pt katalytisch beschleunigt im Sinne der Gleichung  $2\text{Cr}^{+} + 2\text{H}^{+} = 2\text{Cr}^{+++} + \text{H}_2$ . Die katalytische Wrkg. steht mit der größeren oder geringeren Rauheit der Oberfläche offenbar in engem Zusammenhange. R. PETERS (*Z. physik. Chem.* 26, (1898) 217). Pt ist ohne katalytische Wrkg. auf die Auflösungsgeschwindigkeit von wasserfreiem violetterm Chromchlorid. P. ROHLAND (*Z. anorg. Chem.* 29, (1901) 159; *C.-B.* 1902 I, 249). Platinmohr wirkt katalytisch beschleunigend auf die Umwandlung von angesäuerter (nicht von säurefreier) Lsg. von  $\text{CrCl}_2$  in  $\text{CrCl}_3$  unter Entw. von H. [Einzelheiten im Original]. TH. DÖRING (*J. prakt. Chem.* [2] 66, (1902) 100). Auf die Katalyse der Entw. von H aus saurer Lsg. von  $\text{CrCl}_2$  an platinirtem Pt läßt sich die logarithmische Gleichung für den Reaktionsverlauf von NERNST [Näheres im Original] gut anwenden. Die beobachtete Abnahme der Konstante k liegt an einer Vergiftung des Pt. Auch blankes Blech wirkt katalytisch, aber etwa dreimal so schwach. Die Geschwindigkeit der Zers. des  $\text{CrCl}_2$  hängt hauptsächlich von der Diffusion ab. Durch Zusatz von A. und von  $\text{CrCl}_3$  fällt die Konstante. Sie steigt beträchtlich bei steigender HCl-Konz., wie es sich ähnlich bei Zusatz von KCl und  $\text{CaCl}_2$  zeigt. Austrocknen der Bleche bei gewöhnlicher Temp. über  $\text{CaCl}_2$  sowie bei  $100^\circ$  erniedrigt die Aktivität des Pt nicht. HCN bringt sie erst bei einer Konz. von 1 Mol. HCN in 250 l auf die Hälfte;  $\text{H}_2\text{S}$  schon in  $\frac{1}{5000}$  mol. Lsg. CO erniedrigt in 10 Minuten um 31.5%. J und  $\text{HgCl}_2$  wirken nicht giftig. Durch Erwärmen mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  lassen sich vergiftete Bleche reaktivieren. Eine „Erholung“, d. h. allmähliche Selbstentgiftung während der Rk. wurde nicht beobachtet, ebensowenig eine Abnutzung. K. JABLŒCZYŒSKI (*Dissert., Freiburg (Schweiz) 1908; Anz. Akad. Krakau 1908, 398; Abh. Krakauer Akad.* [A] 48, (1908) 75; *Z. physik. Chem.* 64, (1908) 750). — Die elektrolytische Reduktion der *Molybdänsäure* in salzsaurer Lsg. wird am platinirten Pt stark beschleunigt, sodaß sie bei einem viel tieferen Potential als an den andern Metallen quantitativ erfolgt. Dagegen reicht das niedrige Potential, bei dem am platinirten Pt Entw. von H eintritt, nicht aus, das  $\text{Mo}^V$  weiter zu reduzieren. A. CHILESOTTI (*Gazz. chim. ital.* 33, (1903) II, 349; *Z. Elektrochem.* 12, 197; *C.-B.* 1906 I, 1225). — *Vanadin-Verbb.*: Katalytische Wrkg. auf die Zers. von  $\text{K}_3\text{V}_5\text{O}_{26}$  und  $\text{KVO}_4$  [Zahlenangaben und Kurven im Original]: L. PISSARJEWSKY (*Z. anorg. Chem.* 32, (1902) 341). — *Mangantrichlorid-Lsg.* ist bei Ggw. von platinirtem Pt sehr unbeständig. PETERS. — *Arsen-Verbb.*:  $\text{As}_2\text{O}_3$  in wss. Lsg. wird durch Platin-schwarz in  $\text{As}_2\text{O}_5$  umgewandelt, E. MULDER (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* 2, 43; *C.-B.* 1883, 401); auch bei Abschluß von Luft. C. ENGLER u. L. WÖHLER (*Z. anorg. Chem.* 29, (1902) 7).  $\text{As}_2\text{O}_5$  wird durch mit H beladenes Pt zu As reduziert. GLADSTONE (*Chem. N.* 37, (1878) 245). — Die Einw. von O auf eine Lsg. von *Thallonitrat* erfolgt nur bei Ggw. eines anodisch polarisirten platinirten Platinblechs als Katalysator mit merklicher Geschwindigkeit. R. ABEGG mit F. J. SPENCER (*Z. anorg. Chem.* 44, (1905) 379). — *Kobalt*: Die Zers. von Co-Lsgg. wird durch platinirtes (oder glattes, doch schwächer) Pt katalytisch beschleunigt nach  $2\text{Co}(\text{CN})_6^{++++} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Co}(\text{CN})_6^{+++} + 2\text{OH}^{+} + \text{H}_2$ . Die Wrkg. ist schwächer als bei den Cr-Salzen. PETERS. — Ueber die katalytische Beschleunigung der Rk.  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{++++} + \text{H}^{+} \rightarrow [\text{Co}(\text{CN})_6]^{+++} + \text{H}$  s. a. MANCHOT u. HERZOG (*Ber.* 33, (1900) 1742). Durch Ggw. eines Stücks von platinirtem Pt wird die Entw. von O aus einer Lsg. von  $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3$  verstärkt. OBERER (*Beitr. zur Kenntn. d. Kobaltisulfats, Dissert., Zürich 1903, 53*). — Durch Leiten von H in eine an *Silberoxyd* gesättigte Lsg. wird Ag in Platingefäßen kristallinisch abgeschieden, während man in Glas und Quarz kolloides Ag erhält. V. KOHLSCHÜTTER (*Z. Elektrochem.* 14, 49; *C.-B.* 1908 I, 805). — *Mercuri- und Ferrisalze* werden durch den von elektrolytisch niedergeschlagenem Mohr okkludierten H schnell reduziert, S. COOKE (*Proc. Phil. Soc. Glasgow* 18, (1887) 285; *Chem. N.* 58, (1888) 103); ebenso *Ferricyanid* zu *Ferrocyanid*. GLADSTONE; COOKE. Platinelektroden beschleunigen den an und für sich langsamen Oxydationsprozeß in alkal. Kaliumferroferri-cyanid-



Lsgg. katalytisch durch intermediäre B. eines Platinoxids. G. JUST (*Z. physik. Chem.* **63**, (1908) 522, 526). — Platinierte Pt-Elektroden verursachen in Lsgg. von *Cerisatz* eine geringe O-Entwicklung. BAUR u. GLÄSSNER (*Z. Elektrochem.* **9**, (1903) 534).

B<sup>3</sup>. *Auf Schmelzen und feste Stoffe.* — Platinschwarz wirkt katalytisch beschleunigend auf die B. von H<sub>2</sub>S beim Leiten von H<sub>2</sub> bei 278° durch geschm. S (im Gegensatz zu Pd und Hg und den Sulfiden von Cu, Ag, Au, Hg, Th, As, Mo, Pt). J. MILBAUER (*Ann. Chim. Phys.* [8] **10**, 125; *C.-B.* 1907 I, 1012). — Die Einstellung des Gleichgewichts  $\text{Se}_A \rightleftharpoons \text{Se}_B$  wird durch geringe Mengen Pt, die dem Se zugefügt werden, erheblich beschleunigt; die Leitfähigkeit des Se dadurch bedeutend erhöht. [Zahlen im Original.] R. MARC (*Z. anorg. Chem.* **50**, (1906) 464). — KClO<sub>3</sub> entwickelt mit Platinschwarz bei 260° bis 270° Sauerstoff. E. WIEDERHOLT (*Pogg.* **116**, (1862) 175; *Chem. N.* **7**, (1863) 157). Platinschwarz oder -Asbest ruft beim Aufschütten auf geschm. KClO<sub>3</sub> katalytisch eine Entw. von O hervor. Doch ist sie nur gering und hört bald wieder auf. HODGINKSON u. F. K. LOWNDES (*Chem. N.* **58**, (1888) 309). Platinschwamm wirkt auf KClO<sub>3</sub> bis 360° überhaupt nicht ein. Beim Zusammenschmelzen beider Körper wird die Entw. des O wohl etwas beschleunigt; doch findet kein Erglühen statt. E. BAUDRIMONT (*J. Pharm. Chim.* [4] **14**, (1871) 81, 161; *Mon. scient.* **13**, (1871) 783). S. a. R. BÖTTCHER (*N. Repert.* **6**, 247; *C.-B.* 1857, 636). — Platinierte Platinbleche über in 1/2 bis 1 mm Entfernung über photographischen Platten eine negative Wrkg. auf sie aus, indem sie vorher auf der Platte erzeugte leichte Schleier aufheben. Es handelt sich um eine reine, nur sehr langsam in das Innere der Schicht dringende Oberflächenwirkung. Von den untersuchten Metallen hat das Pt die stärkste negative Wrkg. (Cd die stärkste positive, Schleier erzeugende). Danach katalysiert also Pt in dem System  $3\text{AgBr} \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{Br} + \text{AgBr}_2$  ( $\rightarrow$  im Licht,  $\leftarrow$  im Dunkeln) die im Dunkeln verlaufende Rk., und zwar mit einer, wohl indirekten, Fernwirkung. In feuchter Luft tritt die Rk. nicht ein. Sie wird bei einem so großen Zwischenraum zwischen Pt und Platte, daß die Luft dazwischen zirkulieren kann, sehr diffus; tritt bei sehr kleinem Zwischenraum nur an den Rändern des Blechs auf. Platinschwarz wirkt etwas stärker als blankes Metall. B. L. VANZETTI (*Atti dei Linc.* [5] **17** II, 285; *C.-B.* 1908 II, 1712). Nach W. J. RUSSEL (*Chem. N.* **75**, 302; *C.-B.* 1897 II, 449) wirkt Pt auf die photographische Platte nicht ein. Einw. von H auf AgBr-Gelatine-Platten bei Ggw. von Platinsalzen: E. COHEN (*Maandbl. Nat.* **19**, 87; *C.-B.* 1895 I, 716). — Platinmohr bringt trocknen P bei Berührung bei -5° zum Leuchten. C. F. SCHÖNBEIN (*Pogg.* **68**, (1846) 41; *Phil. Mag.* [3] **29**, (1846) 122). Doch unterdrückt ein Zusatz von Pt die dem ZnS beigebrachte Phosphoreszenz völlig. W. P. JORISSEN u. W. E. RINGER (*Extrait Public. Congr. Chim. Pharm., Liège 1905*; *C.-B.* 1906 I, 644). — Pt wirkt bei der Darst. von BaO aus Ba(OH)<sub>2</sub> im Platintiegel in dem Sinne, daß das gebildete BaO regulär und von der D. 5.74 ist, während das in Thon oder Graphit erhaltene hexagonale Nadeln der D. 5.32 darstellt. G. BRÜGELMANN (*Z. anal. Chem.* **29**, (1890) 125). — Mg zers. reines W. nur bei Ggw. einer Spur PtCl<sub>4</sub>, und zwar ziemlich schnell. M. BALLO (*Ber.* **15**, (1882) 3003). Platiniertes Mg reduziert Nitrobenzol zu Anilin. BALLO (*Ber.* **16**, (1883) 694). — Pt dient als Kontaksubstanz für das Zn als Reduktionsmittel bei der mañanalytischen Bestimmung von Fe<sup>++</sup> mit Permanganat. E. MÜLLER u. G. WEGELIN (*Z. anal. Chem.* **50**, 615; *C.-B.* 1911 II, 1553). — Die Passivität von (durch Eintauchen in rauchende HNO<sub>3</sub> passiv gemachtem) Fe, das sich in verd. HNO<sub>3</sub> befindet, wird durch Eintauchen von Platinschwamm in die Säure sofort aufgehoben. L. VARENNE (*Compt. rend.* **89**, 783; *Ann. Chim. Phys.* [5] **20**, 240; *C.-B.* 1879, 818). — Zusatz von Pt erhöht die katalytische Fähigkeit des Kupfers. TRILLAT (*Bull. soc. chim.* [3] **29**, 939; *C.-B.* 1903 II, 1049). — Pt, das in kleinster Menge dem Hg zugefügt wird, beschleunigt dessen Verdampfung, CH. BARRESWIL (*Compt. rend.* **22**, (1846) 420); sodaß in der gleichen Zeit von mit Pt versetztem Hg 86 bis

89.5 T. übergehen, von reinem nur 70. MILLON (*Ann. Chim. Phys.* [3] **18**, (1846) 337). — Platinfolie befördert das Lösen von Metallen in HCl. L. H. ZENNECK (*Kastn. Arch.* **17**, (1829) 108). Zugabe weniger Tropfen PtCl<sub>4</sub> erhöht die Löslichkeit von Metallen in Säuren. J. T. CONROY (*J. Soc. Chem. Ind.* **21**, (1902) 303). Ueber die Einw. von Pt bei Berührung auf die Löslichkeit von Zn, Cd, Sn, Al, Ag in verd. Säuren und Lsgg. von Neutralsalzen s. W. OSTWALD (*Sächs. Ber.* **1891**, 239; *Naturw. Bdsch.* **6**, 488; *C.-B.* **1891** II, 741). Die Entw. von H bei der Einw. von HCl auf Cu bei 15° wird stürmisch, wenn das Cu zuvor in eine verd. Lsg. von PtCl<sub>4</sub> getaucht worden ist. R. ENGEL (*Compt. rend.* **121**, (1895) 528; *J. Chem. Soc.* **70**, (1896) II, 171). Die Rk. von KCN-Lsg. auf Cu [siehe ds. Hdb. V, 2, 663] wird beim Umwickeln des Cu mit Pt-Draht stürmisch. W. NERNST (*Ber.* **30**, (1897) 1560). Pt oder sehr wenig H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> beschleunigt die Entw. von H aus Zn oder Fe und verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bzw. HCl. MILLON (*Compt. rend.* **21**, (1845) 37; *Pogg.* **66**, (1845) 449). — Auf die Literatur über Pt als Aktivierungsmittel des Zn im Marsh'schen Apparat kann hier nur hingewiesen werden. Näheres s. bei F. PETERS (*Handb. d. analyt. Chem.*, Heidelberg, II). In Kontakt mit Sn bzw. mit Cd in HNO<sub>3</sub> (D. 1.42 bzw. 1.47) verhindert Pt die Einw. der Säure, die ohne die Kontakt-Wrkg. energisch angreift. SCHÖNN (*Z. anal. Chem.* **10**, 291; *C.-B.* **1871**, 709). — Bei Ggw. von Pt bildet Wasserstoffamalgam an der Luft unter Wärmeentwicklung energisch Wasser. Löw (*J. prakt. Chem.* [2] **1**, (1870) 307). — Platinschwamm befördert die Zers. von K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. E. W. HILGARD (*Z. anal. Chem.* **32**, 184; *C.-B.* **1893** I, 795).

C. Katalytische Wirkungen auf organische Stoffe. a) Allgemeines. — Historisch-kritische Uebersicht über Metalle als Katalysatoren in der organischen Chemie: L. TRAUB (*Z. angew. Chem.* **23**, 145; *C.-B.* **1910** I, 723). Einen zusammenhängenden Bericht über Hydrogenisation und Dehydrogenisation durch Katalyse mit teilweiser Anwendung der Platinmetalle lieferte P. SABATIER (*Ber.* **44**, (1911) 1984). Zur Geschichte der Hydrierung organischer Verb. mittels Platinmetallen s. a. R. WILLSTÄTTER u. E. WÄSER (*Ber.* **43**, (1910) 1177; **44**, (1911) 3427). — Einw. von Platinschwamm auf organische Substanzen bei hohen Temp.: J. REISET u. E. MILLON (*Compt. rend.* **16**, 1190; *Ann. Chim. Phys.* [3] **8**, 280; *Ann.* **48**, 199; *J. prakt. Chem.* **29**, 365; *Pharm. C.-B.* **1843**, 525). — Durch H und Platinschwarz können solche organischen Verb. katalytisch hydriert werden, die gegen Permanganat ungesättigt reagieren. H. WIELAND (*Ber.* **45**, (1912) 484 [I]). Diese Ansicht ist falsch. WILLSTÄTTER u. D. HATT (*Ber.* **45**, (1912) 1481). Hydrierung aromatischer Verb. durch Pt und Wasserstoff: WIELAND (*Ber.* **45**, 2615; *C.-B.* **1912** II, 1727). Zur Reduktion ungesättigter Verb. bediente sich des Platinschwarzes und Wasserstoffs S. FOKIN (*J. russ. phys. Ges.* **38**, 416; **39**, 608; *C.-B.* **1906** II, 758; **1907** II, 1324; *Z. Elektrochem.* **12**, (1906) 751). Ueber die katalytische Wirksamkeit bei der Uebertragung von H auf ungesättigte Verb. s. a. LESPIEAU u. VAVON (*Compt. rend.* **148**, (1909) 1333); H. FOURNIER (*Bull. soc. chim.* [4] **7**, (1910) 23); A. SKITA (83te Versamml. d. Naturf. Aerzte, Karlsruhe 1911; *Chem. Ztg.* **35**, (1911) 1098); E. WINDISCH (*Ueber d. Hydrogenisation ungesättigter organischer Verb. durch Pt- und Pd-Wasserstoff und die antikatalytische Wrkg. von Fremdstoffen auf den Hydrogenisierungs-Prozess, Dissert.*, Erlangen 1913). Die Aethylenbindung läßt sich mit H bei Ggw. von Platinschwarz bei gewöhnlicher Temp. reduzieren. So gelingt die Hydrierung des Cholesterins auf diese Weise glatt. WILLSTÄTTER u. G. W. MAYER (*Ber.* **41**, (1908) 2199). Die Ggw. von minimalen Mengen Pt (weit mehr als Ag, Sn usw.) in der Kathoden-Fl. oder als Nd. auf der Kathode (Hg oder Pb) ist besonders dazu geeignet, den Eintritt der Rk. bei elektrischer Reduktion schwer reduzierbarer Substanzen (von Strychnin und anderen cyclischen Amiden, besonders der Puringruppe) zu hemmen oder ganz zu verhindern. J. TAFEL (*Ber.* **33**, 2209; *C.-B.* **1900** II, 411). — Pt als H-Ueberträger: SABATIER u. J. B. SENDERENS (*Ann. Chim. Phys.* [8] **4**, (1905) 344, 355, 367, 415). Selektive Dehydrogenisationskatalyse durch Pt: N. ZELINSKY (*Ber.* **45**, (1912) 3678). — Bequeme Vers.-Anordnung bei Reduktionen mit kolloidem Pt (oder Pd): O. STARK (*Ber.* **46**, 2335; *C.-B.* **1913** II, 921).

b) Kohlenwasserstoffe. — Katalytische Oxydation von Kohlenwasserstoffen durch Pt: F. C. PHILLIPS (*Am. Chem. J.* **16**, 163; *C.-B.* **1894** I, 852). Einw. von glühendem Pt auf Methan: R. F. MARCHAND (*J. prakt. Chem.* **26**, (1842) 490; *Ann.* **44**, (1842) 277). Durch eine glühende Platinspirale werden Kohlenwasserstoffe bei Ggw. von Luft oxydiert, so CH<sub>4</sub> zu Ameisensäure, Aethylen zu Essigsäure, Toluol zu Bittermandelöl. J. J. COQUILLION (*Compt.*

rend. 77, (1873) 444; *Bull. soc. chim.* [2] 20, (1873) 493; *Chem. N.* 28, (1873) 125; *Ber.* 6, (1873) 1264). Unter Einw. eines glühenden Platindrahts erhält man in einer Atm. der Dämpfe eines der Kohlenwasserstoffe Bzl., Toluol, Xylol oder Cumol neben O: Benzoylwasserstoff und Benzoëssäure in wechselnden Mengen; außerdem entstehen CO und CO<sub>2</sub>. COQUILLION (*Compt. rend.* 80, 1089; *Chem. N.* 31, 239; *C.-B.* 1875, 422). Wrkg. von Platinschwarz auf ein Gemenge von H und Benzoldampf: G. LUNGE u. J. AKUNOFF (*Z. anorg. Chem.* 24, 191; *C.-B.* 1900 II, 158). Während es WIELAND (I) nicht gelang, Bzl., Naphthalin und Anthracen durch H und Platinschwarz zu hydrieren, glückte dies bei Bzl. und seinen Homologen Phenol, Naphthalin, Anilin und Pyrrol WILLSTÄTTER u. HATT (a. a. O., 1471), die das Nichtgelingen der Verss. von WIELAND auf geringe Verunreinigungen der von ihm angewandten Kohlenwasserstoffe zurückführen. Einw. von Wasserdampf auf durch rotglühenden Platindraht erhitzte Kohlenwasserstoffe: COQUILLION (*Compt. rend.* 86, (1878) 1197; 87, (1878) 795; *Chem. N.* 38, (1878) 287; *Bull. soc. chim.* [2] 33, (1880) 177). Bei der Hydrolyse und Synthese von Fetten durch Platinschwarz wird die Wrkg. des Pt durch HCN sehr stark, durch NaFl nur sehr wenig gehindert. C. H. NEILSON (*Am. J. Physiol.* 10, (1903) 191; *C.-B.* 1904 I, 1633). — Einfluß von Platinmohr auf die Einw. von H auf Acetylen: P. DE WILDE (*Bull. Acad. Belg.* 21, (1866) 31; *Ann. Suppl.* 4, (1866) 378; *Bull. soc. chim.* [2] 5, (1866) 175; 12, (1869) 103). Einw. einer glühenden Platinspirale auf Gemenge von C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> oder H und Luft: F. BELLAMY (*Compt. rend.* 100, 1460; *J. Chem. Soc.* 48, 951; *C.-B.* 1885, 551). Eine Mischung von mindestens einem Metall der Platingruppe mit mindestens einem Metall der Reihe Fe, Ni, Co, Cu, Ag, Mg, Zn, Cd, Al dient als Katalysator für die Darst. von Aethylen und Acetylen. W. CARO (*D. R.-P.* 253160 (1911); *C.-B.* 1912 II, 1954). Acetylen und Aethylen werden unter Einw. von Platinschwarz und H in Aethan verwandelt. DE WILDE (*Bull. Acad. Belg.* 37, (1874) 73; *Ber.* 7, (1874) 354; *Bull. soc. chim.* [2] 21, (1874) 446). Aethylen und H wirken bei Ggw. von Platinmohr sehr kräftig aufeinander. Dabei ist die Wirksamkeit der Kontaktsubstanz unbegrenzt. [Zahlen im Original.] E. HARBECK u. G. LUNGE (*Z. anorg. Chem.* 16, (1897) 58). Durch Ggw. von CO wird diese Wrkg. vollständig gehemmt, wohl infolge der B. einer Verb. zwischen CO und Pt. [Näheres s. bei dieser.] HARBECK u. LUNGE (a. a. O., 65). Katalytische Einw. von Pt auf die Umwandlung von Aethylen bei Ggw. von Wasserdampf in CO und H: COQUILLION u. J. HENRIVAUX (*J. usines à gaz* 14, (1890) 355; *Chem. Ztg.* 15, *Rep.* 22; *C.-B.* 1891 I, 441). Hydrogenisation des Acetylen und Aethylen in Ggw. von Platinschwarz: SABATIER u. SENDERENS (*Compt. rend.* 131, 40, 267; *C.-B.* 1900 II, 312, 456; vgl. a. *Bull. soc. chim.* [3] 25, (1901) 671); von kolloidem Pt: A. SCHWARZ (*Ueber die katalyt. Hydrogenisation ungesätt. Verb. durch kolloides Pt und über den Einfluß antikatalyt. Stoffe auf den Hydrogenisations-Prozeß*, *Dissert.*, Erlangen 1912, 30). Pt beeinflußt im Vergleich mit Thon (beim Leiten durch Röhren) den Charakter der Umsetzung von Aethylen bei höheren Temp. nicht. V. B. LEWES (*Chem. N.* 69, 87, 103, 111, 125; *C.-B.* 1894 I, 725). Katalytische Wrkg. der kolloiden Platinmetalle auf die Reduktion des Aethylen: C. PAAL u. W. HARTMANN (*Ber.* 42, 2239; *C.-B.* 1909 II, 422). — Platinschwarz vermag mit überschüssigem H Propylen in der Kälte in langer Zeit zu hydrogenisieren. SABATIER u. SENDERENS (*Compt. rend.* 134, (1902) 1129). — Platinschwamm besitzt die Fähigkeit, die Dehydrogenisation von Hexamethylenkohlenwasserstoffen hervorzurufen. ZELINSKY (*Ber.* 44, 3121; *J. russ. phys. Ges.* 43, 1220; *C.-B.* 1911 II, 1794). — Zers. einiger Terpenkörper durch eine glühende Platinspirale: C. HARRIS u. K. GOTTLÖB (*Ann.* 383, 228; *C.-B.* 1911 II, 1116). — Katalytische Reduktion von Vinyltrimethylen durch H bei Ggw. von Platinschwarz: N. DEMJANOFF u. M. DOJARENKO (*J. russ. phys. Ges.* 45, 176; *C.-B.* 1913 I, 2028).

c) *Aldehyde und Ketone.* — Darst. von Formaldehyd mittels Platinkontaktsubstanz s. bei d). — Platinschwarz erhöht das Reduktionspotential von Formaldehyd in alkal. Lsg. [Einzelheiten und Näheres im Original.] A. BRINGHENTI (*Gazz. chim. ital.* 36, (1906) I, 213). Hydrierung von Aldehyden und Ketonen sowie von aromatischen und heterocyclischen Stoffen in kolloider Lsg. von Pt: A. SKITA u. W. A. MEYER (*Ber.* 45, (1912) 3589). Platinschwarz wirkt nur sehr schwach katalytisch auf die Ueberführung der Aldehyde und Ketone durch H in Alkohole ein. SABATIER u. SENDERENS (*Compt. rend.* 137, (1903) 302). Katalytische Hydrierung des Benzalacetons bei Ggw. von Platinschwarz: G. VAVON (*Compt. rend.* 154, 1705; *C.-B.* 1912 II, 599). Kontakt-Wrkg. einer glühenden Platinspirale auf Aceton: A. TRILLAT (*Compt. rend.* 127, 1495; *C.-B.* 1901 II, 26, 178).

d) *Alkohole.* — Hydrierung olefinischer Alkohole durch H und Pt-Schwarz: E. BJELOUSS (*Ber.* 45, (1912) 627). B. von Formaldehyd aus Methylalkohol unter Einfluß einer kolloiden Lsg. von Pt beim Durchleiten von Luft: A. GLAESSNER (*Oesterr. Chem. Ztg.* 5, 337; *C.-B.* 1902 II, 731). Platinmetall wirkt gut, mol. in Asbest verteiltes Pt außerordentlich schnell katalytisch auf die Umwandlung von Methylalkohol in Formaldehyd. [Einzelheiten im Original.] E. ORLOFF (*J. russ. phys. Ges.* 30, (1907) 1023, 1414; *C.-B.*

1908 I, 1155). S. a. TRILLAT (*Engl. P.* 8575 (1895)). Anwendung von Platinschwamm-Elektroden als Kontakte bei der elektrolytischen Darst. von Alkohol: ANONYMUS (*Pharm. C.-H.* 21, 98; *C.-B.* 1890, 288). Weder Platinmohr noch -schwamm greift A. an. LORD RAYLEIGH u. W. RAMSAY (*Chem. N.* 71, 51; *C.-B.* 1895 I, 469). Oxydation von A. durch Platinschwamm: J. VON LIEBIG (*Ann.* 14, (1835) 133; *Pogg.* 36, (1835) 275). Prodd. der langsamen Verbrennung von A. und Ae. an Platindraht: M. MARTENS (*Bull. Acad. Belg.* 6, (1839) I, 95; *J. prakt. Chem.* 18, (1839) 372). Oxydation von A. zu Essigsäure durch Platinsuboxyd, oxydiertes Platinsulfid und metallischen Pt-Staub: J. W. DÖBEREINER (*Schw.* 38, (1823) 321; *Ann. Chim. Phys.* 24, (1823) 91; *Gilb.* 74, (1823) 269). Durch  $\text{HMnO}_4$  oder  $\text{KMnO}_4$  gefärbter A. wird beim Schütteln mit Platinmohr sehr schnell entfärbt. C. F. SCHÖNBEIN (*J. prakt. Chem.* 75, (1858) 101). Katalytische Spaltung der primären Alkohole der Methanreihe durch Platin: SABATIER u. SENDERENS (*Compt. rend.* 136, 921; *C.-B.* 1903 I, 1118). Platinschwarz (nach LOEW (*Ber.* 23, (1890) 289)) wirkt katalytisch zers. auf die Dämpfe von Alkoholen (Methyl-, Aethyl-, Propyl-A.), auf die alkoh. Lsgg. von Alkoholaten und auf Alkohole in (durch NaOH) alkal. Lsgg., die etwas Alkoholat enthalten. Es bilden sich saure Prodd. (so gibt  $\text{CH}_3\text{OH}$  Formiate,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  Acetate usw.). Die katalytische Wrkg. des Pt hängt von der Menge des Katalysators und der Konz. des Alkoholats ab, sodaß sie mit dem Wachsen dieser Größen (doch nicht in genauer Proportionalität) kleiner wird. Sie nimmt auch in der Reihenfolge vom Methyl- zum Propylalkohol ab. [Ausführliche Zahlenangaben und Einzelheiten im Original.] BRINGHENTI (*a. a. O.*, 198). Mit Luft gemischte Dämpfe von Methylalkohol werden beim Leiten über Pt zu 5,2% oxydiert. [Vergleich mit der Wrkg. anderer Metalle im Original.] S. FOKIN (*J. russ. phys. Ges.* 45, 286; *C.-B.* 1913 I, 2016). Kontakt-Wrkg. von Platinschwarz mit porösen Körpern auf primäre Alkohole und von einer glühenden Platinspirale auf primäre, sekundäre und tertiäre Alkohole: TRILLAT (*Compt. rend.* 132, 1227, 1495; *C.-B.* 1901 II, 26, 178). Zusammenfassung der Ergebnisse der katalytischen Oxydation der Alkohole: TRILLAT (*Bull. soc. chim.* [3] 29, 35; *C.-B.* 1903 I, 438). Heißes Pt wirkt beschleunigend nicht nur auf die Oxydation oder Dehydrogenisation von Alkoholen, sondern auch auf Kondensationsvorgänge. TRILLAT (*Compt. rend.* 137, 187; *C.-B.* 1903 II, 480). Ueber die Einw. von Platinmohr auf A. s. a. S. F. HERBSTÄDT (*Abh. Berl. Akad.* 1831, 285; *J. techn. Chem.* 17, 232; *Pharm. C.-B.* 1833, 587); von Schwamm auf Glycerin und Mannit: DÖBEREINER (*J. prakt. Chem.* 29, (1843) 451). Prodd. der Einw. von Platinmohr auf Mannit: E. F. VON GORUP-BESANEZ (*Ann.* 118, (1861) 257; *J. prakt. Chem.* 84, (1861) 462). — Durch Einw. von Platinschwarz wird wasserfreies Glycerin und ebenso Erythrit oxydiert. E. GRIMAUZ (*Bull. soc. chim.* [2] 45, (1886) 481; *Compt. rend.* 104, (1887) 1276; *C.-B.* 1887, 629). Ueber ein Prod. der Oxydation von Erythrit durch Platinmohr: E. SELL (*Compt. rend.* 61, (1865) 741; *J. prakt. Chem.* 97, (1866) 251).

e) Säuren und Salze. — Wrkg. von Platinschwarz auf Ameisen-, Essig- und Oxalsäure: J. W. DÖBEREINER (*Schw.* 63, (1831) 232); Nachtrag dazu von F. W. SCHWEIGGER-SEIDEL (*Schw.* 63, (1831) 234). — Platinschwamm zers. Ameisensäure katalytisch von 120° ab. Die Zers. ist vollständig bei 215°. P. SABATIER u. A. MAILHE (*Compt. rend.* 152, 1212; *C.-B.* 1911 II, 16). Unter dem Einfluß von Platinelektroden (bei Leitfähigkeitsmessungen) wird Uranylformiat zersetzt. C. DITTRICH (*Dissert., Leipzig* 1899; *Z. physik. Chem.* 29, (1899) 458). — Beim Leiten von Dämpfen von roher Essigsäure zusammen mit Luft über Platinschwarz wird die Säure von sämtlichen empyreumatischen Substanzen befreit. BEHRENS (*Engl. P.* 3392 (1901)). — Platinschwamm verbrennt Weinsäure schon bei 160° bis 250°. MILLON u. REISET (*Compt. rend.* 16, (1843) 1190). Wrkg. von Platinschwamm auf Wein-, Trauben- und Bernsteinensäure: DÖBEREINER (*Ann.* 53, (1844) 145). — Platinschwarz wirkt katalytisch auf die Umwandlung von Maleinsäure beim Erhitzen mit W. in Fumarsäure. O. LOEW u. K. ASO (*Bull. Coll. Agric. Tokyo* 7, 1; *C.-B.* 1906 II, 492). — Pt zers. in pulvriger oder schwammiger Form Oxalsäure, doch nicht so stark wie Pd [Zahlenangaben im Original], O. ŠULC (*Z. physik. Chem.* 28, (1899) 721); als Schwamm bedingt schneller Oxalat-Lsgg. und die Nioboxalsäure, wobei die Geschwindigkeit stark mit der Verd. zunimmt. F. RUSS (*Z. anorg. Chem.* 31, (1902) 85). — Platinschwarz ist katalytisch wirksam beim Einleiten von H in eine aeth. Lsg. von Oelsäure auf die B. von Stearinsäure. [Zahlenangaben im Original.] S. FOKIN (*J. russ. phys. Ges.* 39, 607; *C.-B.* 1907 II, 1324). Unter Anwendung von platinirten Pt-Kathoden wird die elektrolytische Reduktion ungesättigter Fettsäuren und ihrer Ester (z. B. von Oelsäure zu Stearinsäure) erzielt von C. F. BOHRINGER u. SÖHNE (*D. R.-P.* 187 788 (1906); 189 332 (1906); *C.-B.* 1907 II, 1287; 1908 I, 185). — Zimtsäures Na wird bei Ggw. von kolloidem Pt durch H schon bei gewöhnlicher Temp. zu Hydrozimsäure reduziert, doch langsamer als bei Ggw. von Palladium. C. PAAL u. J. GERUM (*Ber.* 41, (1908) 2281). — Phenylpropionsäure wird stufenweise reduziert, PAAL u. HARTMANN (*Ber.* 42, 3930; *C.-B.* 1909 II, 1807); SCHWARZ (*Dissert.*, 55); bei gewöhnlicher Temp. durch Zinkstaub und 50%ige Essigsäure bei Ggw. von sehr wenig Pt in Zimtsäure ver-

wandelt. E. FISCHER (*Ann.* 386, 374; *C.-B.* 1912 I, 885). — Während die Reduktion des *Tetrahydroterephthalsäureesters* mit nach LOEW (*Ber.* 23, (1890) 289) dargestelltem Platinschwarz nicht gelingt, glückt sie (wenn auch langsamer als beim Pd) mit einem Schwarz, das man durch Reduktion von  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  mit Ameisensäure und Alkali erhält. N. ZELINSKY u. N. GLINKA (*Ber.* 44, (1911) 2311; *J. russ. phys. Ges.* 43, (1911) 1084). — Durch katalytische Einw. von Platinasbest kann *Isobutylbromid* bis zu 85% in Tertiärbutylbromid übergeführt werden. R. F. BRUNEL (*Ber.* 44, (1911) 1005).

f) *Stickstoff-Verbindungen.* — Mit Pt als Ueberträger des H läßt sich *Blausäure* zu Methylamin reduzieren. H. DEBUS (*Ann.* 128, 200; *J. B.* 1863, 407). HCN wird bei Ggw. von H und platinierterm Pt in saurer Lsg. völlig zu Methylamin reduziert. [Einzelheiten im Original.] H. G. DENHAM (*Z. physik. Chem.* 72, (1910) 675). Diese Reduktion unter Anwendung kolloider Metalle der Platingruppe: J. D. RIEDEL (*D. R.-P.* 264 528 (1912); *C.-B.* 1913 II, 1349). — Unter der Einw. einer glühenden Platinspirale zerfallen *Amine* der Fettreihe in Nitrit, Nitrat und Aldehyd. Die tertiären Amine sind dabei weniger leicht oxydierbar als die primären und sekundären. Anilin wird kaum zers. Dagegen werden aromatische Amine, die Alkylreste enthalten, leicht oxydiert. TRILLAT (*Compt. rend.* 136, 54; *C.-B.* 1903 I, 438). — Darst. von *Harnstoff* aus  $\text{Ezl.}$ ,  $\text{NH}_3$  und Luft bei Ggw. von erhitztem Pt: J. M. THOMSON (*Chem. N.* 43, 244; *C.-B.* 1881, 405). — Mit H beladenes Pt reduziert *Nitrobenzol* zu Anilin. GLADSTONE (*Chem. N.* 37, (1878) 245). Reduktion von Nitrobenzol an Platinelektroden: H. J. S. SAND (*Phil. Mag.* [6] 9, (1904) 20; *C.-B.* 1905 I, 322). Die Reduktion von Nitrobenzol durch H bei Ggw. von kolloidem Pt zu Anilinchlorhydrat verläuft bei Zimmer-Temp. viel langsamer als bei Ggw. von Pd. Der Unterschied in der Wrkg. beider kolloider Metalle vermindert sich jedoch in der Wärme sehr erheblich. [Zahlenangaben und Einzelheiten im Original.] PAAL u. GERUM (*Ber.* 40, (1907) 2215). — Oxydation von *p-Nitrotoluol* an Platinelektroden zu p-Nitrobenzylalkohol: ELBS (*Z. Elektrochem.* 2, (1896) 522).

g) *Zucker und Stärke.* — Pt wirkt katalytisch beschleunigend (doch langsamer als Pd, Rh, Os) auf die Inversion des Rohrzuckers. B. RAJMAN u. O. ŠULC (*Z. physik. Chem.* 21, (1896) 481; *C.-B.* 1897 I, 219). S. a. VONDRAČEK (*Z. physik. Chem.* 50, 560; *C.-B.* 1905 I, 596). Die katalytische Wrkg. des Pt (mit Formaldehyd aus  $\text{PtCl}_4$  reduziert und bei 100° getrocknet) auf die Inversion des Rohrzuckers ist bei 99° viel größer als die des Pd. Bei an der Luft ausgeglühtem Metall verläuft die Inversion in den ersten 3 Stunden ziemlich langsam und fängt erst nach der dritten Stunde an stärker zu wirken. [Zahlen und Kurve im Original.] FR. PLZÁK u. B. HUŠEK (*Z. physik. Chem.* 47, (1904) 737). Ueber die Einw. von Platinschwarz auf Zucker s. a. M. TRAUBE (*Ber.* 7, (1874) 115; *Z. anal. Chem.* 13, (1874) 349); DÖBEREINER (*J. prakt. Chem.* 29, (1843) 451). Platinschwarz spaltet bei 40° sterilisierte Stärke und liefert dabei wahrscheinlich Maltose. Die Prodd. der Hydrolyse hemmen den weiteren Abbau. Die Wrkg. des Pt nimmt mit steigender Stärke-Konz. ab. C. H. NEILSON (*Am. J. Physiol.* 15, 412; *C.-B.* 1906 I, 1152).

h) *Verschiedenes.* — Durch Pt und H wird Diäthylperoxyd zu Aethylalkohol, Benzoperoxyd zu Benzoesäure reduziert. R. WILLSTÄTTER u. E. HAUNSTEIN (*Ber.* 42, (1909) 1850). — Ueber die Reduktion von Phyten, ungesättigten Alkoholen und Benzoesäure durch H und Platinschwarz s. WILLSTÄTTER u. E. W. MAYER (*Ber.* 41, (1908) 1477). — Katalytische Wrkg. auf die Oxydation von Leinöl: S. FOKIN (*J. russ. phys. Ges.* 39, 609; *C.-B.* 1907 II, 1365). — B. von  $\text{H}_2\text{S}$  aus formaldehydschwefeligsaurer Na durch Platinschwarz. LÖW (*Ber.* 23, 3125; *C.-B.* 1890 II, 944; *J. Chem. Soc.* 60, (1891) 237). Die elektrolytische Reduktion von Kaffein in schwefelsaurer Lsg. mit Pb-, (Sn-, Cd-, Hg-) Kathoden wird durch Zusatz von 0,008 bis 0,04 mg Pt schon erheblich ungünstig beeinflusst. Die Vergiftung bleibt sowohl bei schwammigen wie bei polierten Pb-Kathoden bestehen. J. TAFEL u. K. NAUMANN (*Z. physik. Chem.* 50, 713; *C.-B.* 1905 I, 792). — Pt wirkt auf die S-Addition des Kautschuks nicht ein. C. O. WEBER (*Gummi-Ztg.* 18, (1903) 255; *C.-B.* 1904 I, 375). — Die katalytischen Wrkgg. von Pt- und Pd-Mohr auf die Spaltung des Benzols sind verschiedene: Bei Pd ist der Hauptbestandteil des abgespalteten Gases CO, bei Pt dagegen H. Danach begünstigt das Pt also die unter Entw. von H verlaufende Benzilsplaltung, das Pd die Benzolsplaltung, beide unter Beschleunigung der Benzophenonspaltung. [Ueber den Einfluß der Temp., der Zeit, der Verd. und über die erhaltenen festen und fl. Zers.-Prodd. s. das Original.] E. KNOEVENAGEL u. A. TOMASCZEWSKI (*Ber.* 36, (1903) 2831). — Elektrisch dargestelltes kolloides Pt-Sol katalysiert bei 70° stark die sogenannte Scharдингgersche Rk. (bei der Methylenblau von Formaldehyd reduziert wird), indem es die gleiche Wrkg. dabei ausübt wie ein Milchenzym. Die Geschwindigkeit der Rk. sinkt stark, wenn das Verhältnis zwischen Formaldehyd und Pt-Sol zu groß gewählt wird. Durch Gifte (HCN,  $\text{HgCl}_2$ , J,  $\text{H}_2\text{S}$ , KCl) wird das Pt in seiner Wrkg. gelähmt. Zusatz von Natriumformiat beschleunigt die Reduktion des Methylenblaus durch Formaldehyd bei der Platin-

katalyse außerordentlich stark. Mit Pt-Katalyse kann auch freie Ameisensäure anstelle des Formaldehyds zur Reduktion des Methylenblaus benutzt werden. Diese Katalyse tritt schon bei 25° sehr schnell und gut meßbar auf. Die Geschwindigkeit der Rk. (benutzt wurde wegen der stark lähmenden Eigenschaft von Chlorionen das Sulfat des Methylenblaus) steigt nur dann mit der Konz. der Substrate Methylenblau und Ameisensäure, wenn die relative Konz. des Platinkatalysators nicht zu klein ist. Von einem gewissen Werte der Konz. des Pt an aber nimmt sie sehr stark zu. Die Zugabe von Alkaliformiat beschleunigt, die von H-Ionen verlangsamt die Rk. Für je 10° Erhöhung der Temp. verdoppelt sich im Gebiete 15° bis 35° bei nur kurzer Vorwärmung die Geschwindigkeit der Rk. Dagegen setzt vorheriges Kochen des Platinsols seine Wirksamkeit erheblich herab. Spuren von AgCl, Cl-Ionen ( $\frac{1}{11000}$  n.), J ( $\frac{1}{110000}$  n.), KCN ( $\frac{1}{1000000}$  n.), HgCl<sub>2</sub> ( $\frac{1}{250000}$  n.), H<sub>2</sub>S ( $\frac{1}{110000}$  n.) zeigen auch hier erhebliche giftige Wrkg. [Zahlreiche Einzelheiten, im Vergleich mit der Katalyse durch Enzyme, im Original] G. BREDIG u. F. SOMMER (*Z. physik. Chem.* 70, (1910) 63). — Pt wirkt in sehr fein pulverisiertem Zustande katalytisch auf die Oxydation des Guajakharzes [die Oxydation von Guajak durch Platinchwamm wird schon von SCHÖNBEIN (*Pogg.* 67, (1846) 233) erwähnt], Guajacols, Naphthols und der Oxalsäure. Es wirkt stark katalytisch auf die Oxydation von alkoh. Guajakharz-Tinktur durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ebenso steigert es bei Abwesenheit von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> die Oxydation von Hydrochinon, Pyrogallol (im Gegensatz zu allen andern angewandten Kolloiden, Au, Ag, Mn, Collargol, Hyrgol, Fe(OH)<sub>3</sub>, Bi, As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, HgCl) und Paraphenyldiamin, beschleunigt dagegen nicht die Oxydation des Tyrosins. Ferner wird durch kolloides Pt die Oxydations-Wrkg. der Laccase auf Pyrogallol und Paraphenyldiamin und der Tyrosinase auf Tyrosin erhöht. C. FOA u. A. AGGAZZOTTI (*Biochem. Z.* 19, (1909) 51). Nach BREDIG dargestellte kolloide Pt-Lsg. wirkt aktivierend auf die Oxydationsfähigkeit von Cu-Salzen gegen Guajakharz, Paraphenyldiamin, von Fe<sup>+++</sup>-Salzen gegen Guajakharz, KJ-Stärke-Lsg., Phenylendiamin, Guajakol, Aloin, von HgCl<sub>2</sub> gegen Guajakharz, Guajakol, Pyrogallol, von AgNO<sub>3</sub> gegen Guajakharz, Guajakol, von CrO<sub>3</sub> gegen KJ-Stärke-Lsg., Pyrogallol, Phenylendiamin, von Hypochloriten gegen Guajakharz, Aloin, von Chloraten gegen Pyrogallol, Phenylendiamin, Guajakol, Aloin, von Bromaten gegen Pyrogallol, Phenylendiamin, Aloin, von Jodaten gegen Pyrogallol, Phenylendiamin, Guajakol, Aloin, von HNO<sub>3</sub> und Nitraten gegen KJ-Stärke-Lsg., Pyrogallol, Phenylendiamin, Guajakol, von Permanganaten gegen Guajakharz, Phenylendiamin, Aloin, von Benzoylperoxyd gegen Indigo, Guajakharz, Aloin, von Chinon gegen Guajakharz, Pyrogallol, Aloin. E. SCHAEER (*Ann.* 323, (1902) 39; *Arch. Pharm.* 239, (1901) 625). Das kolloide Pt bewirkt die Bläuung der Guajakonsäure direkt durch Oxydation, aber vermittelt auch den Uebergang des aktiven O vom Guajakharz zur Guajakonsäuregruppe. L. LIEBERMANN (*Arch. Physiol.* 104, 233; *C.-B.* 1904 II, 882). — Reduktion von Dimethylgratanin zu Dimethylaminocyclooctan mit Hilfe von H und Platinmohr: WILSTÄTTER u. E. WASKER (*Ber.* 43, (1910) 1177). — Katalytische Hydrierung von Urushiol mit H und Platinschwarz: R. MAJIMA (*Ber.* 45, (1912) 2727). — Kolloides (elektrisch dargestellte Lsg. mit 0.1% Pt) wirkt auf die Verdauung von Edestin (einem krist. verhältnismäßig reinem Pflanzeneiweiß) durch Pepsin schon bei mäßiger Verd. nicht mehr hemmend ein. [Zahlen im Original.] L. PINCUSOHN (*Biochem. Z.* 8, (1908) 395). — Die Leberautolyse wird in Ggw. von kolloidem Pt beschleunigt, M. ASCOLI u. G. IZAR (*Biochem. Z.* 5, (1907) 394); die peptische Verdauung der Proteinsubstanzen nicht beeinflusst oder sogar gehemmt. PINCUSOHN. — Wrkg. von platinisiertem Pb und Zn auf bei 100° bromierte Eiweißkörper: W. KNOP (*Sitzungsber. Sächs. Akad.* 27. Januar 1879; *C.-B.* 1879, 587). — Einfluß von Pt auf die Spaltung von Salicin und Amygdalin: C. H. NELSON (*Am. J. Physiol.* 15, 148; *C.-B.* 1906 I, 989). Alkaloidhydrierungen mit Hilfe von kolloidem Pt (aus PtCl<sub>4</sub>-Lsg.): A. SKITA u. H. H. FRANKK (*Ber.* 44, (1911) 2862). — Endlich sei hier noch auf den Gebrauch des Pt als O-Ueberträger bei der organischen Elementaranalyse hingewiesen. [Näheres bei Verwendung.]

## VI c. 2. Okklusions- und Absorptionsercheinungen. — [Vgl. a. Abschnitt VI c. 1.]

— A. Allgemeines. — Jedes Pt enthält in gewöhnlichem Zustande sehr viel Gas okkludiert, das es nur äußerst schwer wieder abgibt. Das Gasvolumen, das okkludiert ist, beträgt rund das 80-fache des eigenen. Gasfreies Pt kann sich von neuem mit Gas beladen. Die chemische Beschaffenheit der Gase scheint, außer H, wenig Einfluß auszuüben. Die Menge ist bei CO, O und Luft ähnlich der vor der neuen Beladung durch Glühen entzogenen. H wird in viel größerer Menge okkludiert: von einem Blech, das noch etwas natürlich okkludiertes Gas enthält, 127 Vol., von einem völlig gasfreien über 200 Volume. A. BERLINER (*Wied. Ann.* 35, (1888) 807). Kritik dieser Verss. bei L. MOND, W. RAMSAY u. J. SHIELDS (*Phil. Trans.*

[A] 186, (1895) 657; *Z. physik. Chem.* 19, (1896) 59 [I]). Bei gewöhnlicher Temp. gibt Platinfolie beim Auspumpen keine meßbare Gasmenge ab, beim Erhitzen zu dunkler Rotglut (das Vol. des Pt = 1 genommen) 0.4 Vol. (0.3 Vol. CO<sub>2</sub>, Spur O, 0.1 durch pyrogallussaures Alkali nicht absorbiert). MOND, RAMSAY u. SHIELDS (I, 26). Unter analogen Verhältnissen betragen die Absorptionskoeffizienten nach D. TOMMASI (*Rend. Ist. Lombardo* [2] 11, (1878) 128; *Monit. scient.* 21, (1879) 866; *Ber.* 11, (1878) 811) für

H	O	SO <sub>2</sub>	CO
1.75	9.35	9.42	65.00

— Ueber das Lösen von Gasen in Platindraht bei der Elektrolyse von 5%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> s. H. SCHLESINGER (*Physikal. Z.* 10, (1909) 213). — Die von 150 g Platinschwamm okkludierte Gasmenge beträgt 17 ccm, wovon 15.3 ccm von KOH absorbiert werden und nur der Rest aus „unverbrennbaren“ Gasen besteht. Es scheint also fast die Gesamtmenge des entwickelten Gases von einer unvollständigen Waschung des Schwamms herzukommen. Gewöhnliches Handelsplatin (144 g) enthielt 10.2 ccm Gas (0.47 H, 3.67 Methan, 4.05 CO, 0.70 CO<sub>2</sub>, 1.31 N); eine Legierung von Pt mit Ir (wohl von den Prototypen stammend) 9.80 bzw. 7.20 ccm Gas (3.65, 2.64 H; 0.87, 0.31 CH<sub>4</sub>; 3.60, 3.19 CO; 0.60, 0.51 CO<sub>2</sub>; 1.08, 0.55 N). B. DELACHANAL (*Compt. rend.* 148, (1909) 563). Die Aufnahme von O und H durch Pt ist auf die B. von bei höheren Temp. zerfallenden Verb. des Pt mit H und O zurückzuführen. [Näheres bei diesen.] M. BERTHELOT (*Compt. rend.* 94, (1882) 1377; *Ann. Chim. Phys.* [5] 30, (1883) 519; *Bull. soc. chim.* [2] 39, (1883) 109; *J. B.* 1882, 60). — Blankes Pt kondensiert auf seiner Oberfläche Luft, die sich durch Reiben entfernen läßt. J. L. SMITH (*Chem. N.* 31, (1875) 55). Ueber den Zustand von O und H in Platin s. E. BOSE (*Z. physik. Chem.* 34, 700; *C.-B.* 1900 II, 833). — Kondensation von elektrolytisch entwickelten Gasen in Platin: CALLETET u. COLLARDEAU (*Compt. rend.* 119, (1894) 830). — Absorptive Eigenschaften von Platin: W. SKEY (*Trans. New Zealand Inst.* 3, (1870) 221). — Theoretische Erklärung der Aktivität des Pt durch Okklusion von Gasen und durch elektrolytische Polarisation: H. SCHRÖDER (*Pogg. Ergänz.* 5, 87; *C.-B.* 1871, 555).

B. Okklusion von Wasserstoff. a) Allgemeines. — In betreff der Aufnahme von H herrschen bei Pt ganz ähnliche Verhältnisse wie beim Palladium. F. WINTERLER (*Z. Elektrochem.* 4, (1897/98) 339). Die Absorptionsfähigkeit für H kommt allen Platinmetallen, soweit sie untersucht wurden (außer Os und Ru) zu. Doch kann diese Eigenschaft, besonders beim Pd, Rh und Ir, unter noch unbestimmten Umständen, verschwinden. TH. WILM (*Zur Chem. d. Platinmetalle, Magister-Abhandlung, Dorpat (St. Petersburg) 1882, 83*). — Pt absorbiert unter gleichen Verhältnissen mehr H als Sauerstoff. BECQUEREL (*Compt. rend.* 70, 1313; *C.-B.* 1870, 523).

b) Kompaktes Platin. — Die Löslichkeit von H in Pt ist vermutlich sehr klein. A. SIEVERTS (*Z. Elektrochem.* 16, (1910) 709). Die von einem 0.4 mm dicken Draht beim Erhitzen aufgenommene Menge ist sehr gering. [Zahlen im Original.] A. SIEVERTS (*Z. physik. Chem.* 60, (1907) 185). Pt löst H bei Zimmer-Temp., M. BODENSTEIN (*Z. physik. Chem.* 46, (1903) 736; *Z. Elektrochem.* 16, (1910) 713); nicht. Vielleicht beruhten die von BODENSTEIN gef. Ergebnisse auf Diffusionserscheinungen. SIEVERTS u. E. JURISCH (*Ber.* 45, (1912) 226). Pt absorbiert bei Zimmer-Temp., nachdem es vorher gut in der Leere ausgeglüht ist, etwa  $\frac{1}{4}$  soviel H als Pd unter den gleichen Umständen. BERLINER (*a. a. O.*, 781; *C.-B.* 1889 I, 7). Durch sehr lange Einw. sättigt sich Pt auch bei gewöhnlicher Temp. mit H ebenso weitgehend wie bei höheren Temp., nur in viel längerer Zeit. Sättigung wird erreicht im Mittel mit dem 8.4 fachen Vol. des Pt an Wasserstoff. [S. unten die Zahlenangaben.] A. MIOR (*N. Cimento* [4] 9, (1899) 74). [S. a. die unten folgenden Zahlenangaben von ANELLI.] Pt absorbiert H bei Rotglut und hält ihn bei gewöhnlicher Temp. gebunden, aber verliert ihn beim Glühen in der Leere. Dabei verändert es sein Aussehen nicht, erscheint aber nach dem Austreiben des H weiß und mit

Bläschen bedeckt. T. GRAHAM (*Phil. Mag.* [4] 32, 401, 503; *J. B.* 1866, 48). Nimmt als Kathode bei der Elektrolyse des W. ebenfalls H auf (bei einem Vers. 2.19 Vol.) und gibt ihn erst fast bei Rotglut in der Leere oder als Anode in der Zersetzungszelle ab. GRAHAM (*Phil. Mag.* [4] 36, 63; *J. B.* 1868, 139). Bei dieser Kondensation des H bedeckt es sich mit Platinmohr, aus dem sich auch noch nach Unterbrechung des Stromes Gase entwickeln. F. WINTELER (*Z. Elektrochem.* 4, (1897/98) 341). Das Gleichgewicht zwischen Pt und H stellt sich bei hohen Temp. sehr schnell ein. SIEVERTS u. JURISCH (*a. a. O.*, 223). Die Absorption von H durch (geschm. verarbeitetes) Pt ist bei Rotglut klein, im Mittel 17% von dem Vol. des Metalls. Grauer Platinschwamm schloß auf 1 Vol. 1.48 Vol. H ein, geschweißtes Pt 5.53, 4.93, 3.83 Vol. H, ein anderes Stück 2.28 Vol. H, also viel mehr als das geschm. Metall. Platinfolie nimmt bei 230° 1.45 Vol., bei 100° 0.76 Vol. H auf. TH. GRAHAM (*Phil. Trans.* 156, (1866) 399; *Proc. Roy. Soc.* 15, (1866) 223; *Pogg.* 129, (1868) 588; *J. prakt. Chem.* 99, (1867) 126). Dasselbe Blech, das in 3 Stunden bei 100° 0.76 Vol. H absorbiert, nimmt bei 230° 1.45 Vol. auf. GRAHAM (*Chem. physic. research., Edinburgh* 1876, 260) bei MIOR (*a. a. O.*, 67)). Das Vol. des okkludierten H (Vol. des Pt = 1) beträgt: von Draht bei Rotglut 0.13 bis 0.21, von verarbeitetem Platin (Tiegel usw.) bei Rotglut 2.3 bis 5.5, von Folie bei 230° 1.45, von Folie bei 97° bis 100° 0.76, GRAHAM (*Ann. Suppl.* 5, (1867) 46); von Blech 1, BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] 30, (1883) 513); von vorher in der Leere entgastem Blech bei Zimmer-Temp. 204 bis 271, BERLINER (*a. a. O.*, 807); von 0.025 mm starker Folie bei Rotgut und Zimmer-Temp. Null. MOND, RAMSAY u. SHIELDS (I, 26). — Pt absorbiert (in Drahtform 1 mm dick) bei den Temp.  $t^{\circ}$  die (auf 0° und 760 mm Druck bezogenen) p ccm H [Kurve im Original], gemessen bei gewöhnlicher Temp.:

$t^{\circ}$	21.10	26.89	33.61	39.37	43.22	48.02	48.98
p	0.007806	0.008636	0.032250	0.003684	0.004303	0.000046	0.000823
$t^{\circ}$	56.66	61.46	67.23	73.95	94.12	99.10	108.50
p	0.006177	0.018710	0.060000	0.122850	0.156730	0.110536	0.136830
$t^{\circ}$	114.70	119.50	127.80	132.60	140.50	149.50	
p	0.117270	0.099850	0.107850	0.102022	0.131050	0.148248	
$t^{\circ}$	156.20	163.70	169.10	177.70	184.80	191.10	
p	0.134548	0.207030	0.211700	0.201670	0.239080	0.248970	

[Ueber die weitere Steigerung der Absorptionsmenge bis zu den Temp. der Verss. von GRAHAM vgl. das Original.] L. ANELLI (*N. Cimento* [4] 4, (1896) 268). Behandelt man Pt (in Blattform, 3.206 g, vom Vol. 0.155 ccm und einer ungefähren Oberfläche von 400 qcm) bei verschiedenen Temp.  $t^{\circ}$  [13] = 11° bis 14°, [23] = 20° bis 26°, [18] = 26° bis 10° mit H verschieden lange Zeit (z Stunden, die mit \*) bezeichneten Zeitaugaben sind Tage), so werden okkludiert im einzelnen jedesmal  $v_1$ , im ganzen  $v_2$  cmm:

$t^{\circ}$	[13]	50	60	75	75	75	100	100	[23]	100	100	100	
z	7*)	1	1	2	2	2	1	1	1.5	32*)	7.2	12	12
$v_1$	3	0	0	5	10	4	29	7	46	172	800	273	14
$v_2$	3	3	3	8	18	22	51	58	104	276	1076	1349	1363
$t^{\circ}$	125	165	225	250	330	[18]	100	100					
z	9	7	2.7	9	8.7	130*)	7	16	16	16	16	16	
$v_1$	0	0	8	5	22	30	—	15	0	0	0	0	
$v_2$	1363	1363	1371	1376	1398	1428	1413	1413	1413	1413	1413	1413	

[Weitere Zahlenangaben im Original.] MIOR. Die Löslichkeit von H in Pt nimmt mit steigender Temp. zu. 100 g Platindraht (reinsten) absorbieren [Mittelwerte] bei den Temp.  $t^{\circ}$  die folgenden Mengen H:

$t^{\circ}$	409	827	1033	1136	1239	1342
mg H	0.006	0.009	0.021	0.036	0.055	0.084



Wahrscheinlich nimmt das Absorptionsvermögen mit steigender Temp. bis zum Schmp. des Pt weiter zu. Durch Extrapolation erhält man für die Menge des von festem Pt bei seinem Schmp. gelösten H: 0.45 mg. Verglichen mit der Absorption von H durch Cu, Fe, Ni ist das Absorptionsvermögen des Pt bei weitem am kleinsten. Bei konstanter Temp. und wechselndem Druck sind die absorbierten Mengen [Zahlen im Original] nicht dem Druck, sondern der Quadratwurzel aus ihm proportional. Aus der Tatsache, daß auch die Diffusionsgeschwindigkeit [Näheres s. dort] des H durch Pt bei konstanter Temp. der Wurzel aus dem Gasdruck proportional ist, läßt sich die Annahme machen, daß der H vom Pt in Form von Atomen gelöst wird. SIEVERTS u. JURISCH (*a. a. O.*, 224). — Gezogenes Pt zeigt die Eigenschaft der Okklusion von H beim Glühen nicht. Die beobachtete Erniedrigung des Schmp. in strömendem H um 250° bis 300° ist auf Verunreinigungen des Pt durch C zurückzuführen, der aus Kohlenwasserstoffen etc. stammt, die von dem H aus Schläuchen, Dichtungsfett usw. mitgerissen werden. M. VON PIRANI u. A. R. MEYER (*Z. Elektrochem.* 16, (1910) 444). — Sehr wahrscheinlich hat Pt auch in fl. Zustände ein Lösungsvermögen für Wasserstoff. A. SIEVERTS u. W. KRUMBHAAR (*Ber.* 43, (1910) 899). — Auch in Lsgg. hat Pt ein Okklusionsvermögen für H, welche Eigenschaft sich zum Nachweis des H benutzen läßt. C. ZENGHELIS (*Z. anal. Chem.* 49, (1910) 729).

c) *Fein verteiltes Platin.* — Während die Absorption von H durch kompaktes Pt bei hohen Temp. sicherlich als echter Lösungsvorgang aufzufassen ist, handelt es sich bei der Aufnahme von H durch Mohr wahrscheinlich vorwiegend um eine Adsorption des Gases, zum Teil auch um rein chemische Vorgänge, z. B. die B. von PtO. SIEVERTS u. JURISCH (*a. a. O.*, 228). Platinmohr (D. 21.5) nimmt das 49.30fache seines Vol. H auf, G. NEUMANN u. F. STREINTZ (*Ber. Wien. Akad.* [II<sup>b</sup>] 100, (1891) 629; *Wied. Ann.* 46, (1892) 431); das 77.14- bzw. 63.14fache, G. NEUMANN (*Ber. Wien. Akad.* [II<sup>b</sup>] 101, (1892) 52); etwa 310 Vol., unabhängig von dem H, der mit dem im Schwarz enthaltenen O Wasser bildet, etwa 110 Vol. Diese Menge wird durch Anwesenheit zufälliger Unreinheiten, wahrscheinlich Fett usw., stark beeinflusst. Auch bei vermindertem Druck absorbiert Platinschwarz eine gewisse Menge H. Eine Verstärkung des Drucks auf 4½ Atm. bewirkt bei schon mit H beschicktem Platinschwarz nur eine weitere Absorption von 1 Vol. Beim Erhitzen wird eine große Menge des absorbierten H abgegeben, der beim Abkühlen dann nur zum Teil wieder absorbiert wird. Ein Teil des absorbierten H kann bei gewöhnlicher Temp. mittels der Pumpe entfernt werden (doch nur bei Verminderung des Drucks auf etwa 300 mm). Der größte Teil wird in der Leere bei etwa 300° abgegeben; zur völligen Austreibung ist Rotglut nötig. Beim Erhitzen von mit H beschicktem Platinschwarz in H wird ein Teil des Gases sofort frei. [Ausführliche Zahlenangaben und Kurven im Original.] MOND, RAMSAY u. SHIELDS (I, 60; *Proc. Roy. Soc.* [A] 58, (1895) 242; *Z. anorg. Chem.* 10, (1895) 178; *J. Chem. Soc.* 68, (1895) II, 492). Platinschwarz absorbiert bei -78° weniger H und ebenso weniger CO als bei +15°, zum mindesten unendlich viel langsamer. Im Mittel ist die Absorption des CO bei niedriger Temp. größer als die des H. Der Temp.-Einfluß ist bei H größer als bei CO. [Zahlenangaben und Kurven im Original.] A. VON HEMPTINNE (*Bull. Acad. Belg.* [3] 36, (1898) 155; *Z. physik. Chem.* 27, (1898) 434, 438). — Platinschwamm vermag außer O auch H und vielleicht andere Gase in seinen Poren zu verdichten. Er entwickelt beim Darüberleiten von H viel Wärme. Nach dem Erkalten des Metalls erhält man bei folgendem Luftzutritt neue Erwärmung und reichliche W.-Bildung. TH. WILM (*Zur Chem. d. Platinmetalle, Magister-Abhandlung, Dorpat (St. Petersburg)* 1882, 85). Die bei der Aufnahme von H durch Platinschwarz in einzelnen Anteilen bis zur Sättigung frei gemachte Wärme ist für die einzelnen Teile verschieden, 23 075 cal. im ersten, 13 528 im vierten Vers. für ein Aeq. H. Der H bildet im Pt allmäh-

lich weniger dicht werdende Schichten. Es handelt sich um ein Phänomen von Kapillaraffinität. [Weitere Zahlen und Einzelheiten in den Originalen.] P. A. FAVRE (*Compt. rend.* 77, (1873) 649; *Ann. Chim. Phys.* [5] 1, (1874) 256; *Compt. rend.* 78, (1874) 1257). Der von FAVRE vermutete Unterschied in den Wärmetönungen existiert nicht. Das allmähliche Kleinerwerden ist auf die Ggw. von O zurückzuführen. Für die Absorptionswärme von 1 g H erhält man (Mittelwert, innerhalb 1 bis 2%, richtig) 68.8 Kal. oder 137.6 Kal. auf 1 g-Mol.; für O analog (aber nicht so sicher wie bei H) 11 Kal. oder 276 Kal. auf 1 g-At. [Einzelheiten im Original.] MOND, RAMSAY u. SHIELDS (*Z. physik. Chem.* 25, (1898) 666, 667, 682 [II]). Die Absorptionsfähigkeit von durch Glühen von Platinschwamm bei Rotglut dargestelltem Platinschwamm für H und für O ist größer als die von durch Glühen von  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  darstelltem; Erhitzen beschleunigt die Absorption. [Zahlen im Original.] MOND, RAMSAY u. SHIELDS (I, 28). Durch teilweise Umwandlung des Mohrs in Schwamm beim Erwärmen über  $180^\circ$  wird die Absorptionsfähigkeit für H verringert. VON HEMPTINNE (*a. a. O.*, 432). Beim Erkalten von auf  $100^\circ$  bzw.  $250^\circ$  erhitztem Mohr wird dieselbe Menge H, die bei der höheren Temp. abgegeben war, wieder aufgenommen. E. HARBECK u. G. LUNGE (*Z. anorg. Chem.* 16, (1897) 32). Mit H beschicktes Platinschwamm wandelt sich bei niedrigerer Temp. in Schwamm um als unbeschicktes. H läßt sich viel leichter von Platinschwamm abpumpen als O: Bei  $300^\circ$  werden etwa  $\frac{5}{6}$  der gesamten absorbierten Menge abgegeben. MOND, RAMSAY u. SHIELDS (I, 37). — Platinasbest okkludiert bei der Temp. der fl. Luft nur wenig mehr H als bei Zimmertemperatur. H. BAERWALD (*Ann. Phys.* [4] 23, 105; *C.-B.* 1907 II, 202). — Setzt man H in einer Plücker'schen Röhre dem elektrischen Funkenstrom aus, so wird es von dem von den Elektroden auf die Röhrenwandung stäubenden Pt leicht absorbiert. M. W. TRAVERS (*Proc. Roy. Soc.* 60, (1896/97) 449). Bei Zerstäubung von Pt durch Entladungen in H scheint letzterer bei der B. des Nd. absorbiert zu werden. W. HEALD (*Physikal. Z.* 8, (1907) 662).

C. Okklusion von Sauerstoff. — [Vgl. a. das chemische Verhalten von Pt gegen O und das Kapitel Pt und O.]

a) *Kompaktes Platin.* — Pt nimmt beim Glühen in Luft nichts davon auf. WILM (*Ber.* 15, (1882) 2225). Die Aufnahme von O bei hohen Temp. wurde konstatiert von DÖBEREINER (*J. prakt. Chem.* 1, (1834) 114, 369; *Pogg.* 31, (1834) 512; *Ann.* 12, (1834) 236) und von PELOUZE u. FRÉMY (*Fehling's Handwörterb., Braunschweig 1874*, I, 27). Sie wird verneint von GRAHAM (*Phil. Mag.* [4] 36, 63; *J. B.* 1868, 139). Ein 0.4 mm dicker Draht absorbiert beim Erhitzen in O nur wenig davon. Dabei finden vielleicht Oxydationsvorgänge statt. [Zahlen im Original.] A. SIEVERTS (*Z. physik. Chem.* 60, (1907) 185). Platindrahtnetz absorbiert zwischen  $700^\circ$  und  $900^\circ$  Sauerstoff. BODLÄNDER (*Z. Elektrochem.* 9, (1903) 790). Ein Platinrohr nimmt bei  $1690^\circ$  beim Durchleiten von O eine gut meßbare, aber begrenzte Menge von O auf. K. LANGER u. V. MEYER (*Pyrochem. Unters.* 1885, 11, 21). Ueber Aufnahme bei Weißglut berichtet GOLDSTEIN (*Ber.* 37, (1904) 4147). Pt zerstäubt in H bei  $1150^\circ$  bis  $1500^\circ$  weit mehr als in andern Gasen. HOLBOEN u. AUSTIN (*Ber. Berl. Akad.* 1903, 245; *C.-B.* 1903 I, 1917). Aus den angeführten Tatsachen folgt, daß die Einw. von O auf Pt weit über die Grenzen hinausgeht, innerhalb deren die bekannten Oxyde des Pt bestehen können. SIEVERTS. Zur O-Entziehung aus Gasen bringt man einen galvanisch zu starkem Glühen gebrachten Platindraht in diese: Die Druckabnahme beträgt bei Luft 20.7% in 20 Minuten. Während aber in Entladungsröhren auch die andern Gase, freilich langsamer, absorbiert werden, hört die Absorption nach dem Verschwinden des O hier auf. A. MAGNUS (*Physikal. Z.* 6, 12; *C.-B.* 1905 I, 337). Die Absorptionsgeschwindigkeit des O durch Pt steigt beträchtlich mit der Temp. an und ist von der „Vorgeschichte“ des Pt abhängig: Ist das Pt vor dem Vers. einer hohen Temp. ausgesetzt worden, so wächst die Absorptionsfähigkeit; sie findet überhaupt erst von  $615^\circ$  aufwärts an statt. Die Ursache der O-Absorption ist in

einem Ir-Gehalt des Pt zu sehen, da ganz reines Pt keinen O absorbieren kann. R. LUCAS (*Z. Elektrochem.* 11, 182; *C.-B.* 1905 I, 1215).

b) *Fein verteiltes Platin.* — Platinschwarz enthält stets eine ziemlich große Menge Sauerstoff. VON HEMPTINNE (*a. a. O.*, 430). Bei 100° getrocknetes Platinschwarz enthält annähernd (etwas weniger als) 100 Vol. oder 0.66% O (D. 19.4). Doch wechselt die Menge in verschiedenen Proben und scheint größtenteils von der Trocknungs-Temp. des Schwarz abzuhängen. Der Gehalt an CO<sub>2</sub> scheint zwischen 3 und 14 Vol. zu schwanken. In einer O-Atm. nimmt das Schwarz bei auf 4½ Atm. gesteigertem Druck noch 8½ Vol. O auf. Beim Erhitzen werden ebenfalls bis zu 360° weitere O-Mengen aufgenommen. Das Gas wird bei höheren Temp. und unter Atm.-Druck wieder abgegeben. Der größte Teil kann in der Leere bei etwa 400° abgepumpt werden. Zur völligen Austreibung muß bis auf Rotglut erhitzt werden. [Ausführliche Zahlenangaben und Kurven im Original.] MOND, RAMSAY u. SHIELDS (I, 60). Auf gewöhnlichem Wege bereitetes Platinschwarz enthält stets O, der sich nur unter gleichzeitiger Zerstörung des Mohrs und unter Umwandlung desselben in Schwamm durch Erhitzen in der Leere entfernen läßt. Nun wird zwar durch Einw. von SO<sub>2</sub> sämtlicher in dem Schwarz enthaltener O in SO<sub>3</sub> übergeführt und läßt sich dann in der Leere entfernen, doch wird dabei SO<sub>2</sub>, 84.2 Vol., absorbiert (in demselben Vol.-Verhältnis wie O, von dem 79.5 Vol. ursprünglich im Schwarz enthalten waren), das völlig erst bei Rotglut entfernt werden kann. Ganz analog wirkt CO unter B. von CO<sub>2</sub>. Die Entfernung des O wurde ferner vergeblich versucht durch Dämpfe von Ameisensäure oder Methylalkohol, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, kathodische Entladungen oder durch Einw. von Wasserstoff. Ein Präparat, das an und für sich bei 0° Sauerstoff absorbiert, konnte auf keine Weise erhalten werden. MOND, RAMSAY u. SHIELDS (II, 667, 671). Pt nimmt bei etwa 450° das 63- bis 77-fache des eigenen Vol. an O auf. G. NEUMANN (*Monatsh.* 13, (1892) 40). Beim sechswöchigen Erhitzen von Mohr an der Luft auf 109° bis 280° nimmt er 2.3% O auf, wonach sich, auf metallisches Pt ber., mit konz. HCl 12% ausziehen lassen (etwa 25% ber. sich für den Fall, daß der gesamte O als I. Monoxyd vorhanden ist; die kleinere Zahl liegt an dem Vorhandensein von Dioxyd). Bei mehrtägigem Erhitzen auf 280° werden 2.2% O aufgenommen. (Aus Mohr durch Glühen erhaltenes metallisches körniges Pt nimmt beim Erhitzen auf 280° in einer Woche 0.8% O auf.) Ein lange auf dem Wasserbade der Luftoxydation ausgesetzter Mohr hatte eine Löslichkeit in HCl von 18.1 bzw. 18% an metallischem Pt bei einem Glühverlust von 2.7 bzw. 2.9%. Ein anderer Mohr ergab, nach der Oxydation an der Luft auf dem Wasserbad einige Stunden auf 280° erhitzt, die folgenden Zahlen der Löslichkeit in HCl, des gesamten Glühverlusts (in ( )) und des Glühverlusts ohne H<sub>2</sub>O (in [ ]): 15.5 (1.9) [0.85], 16.1 (1.9) [0.80]. Noch andere Proben lieferten die folgenden Werte: a) 15.5% in HCl gelöstes Pt, 1.76% H<sub>2</sub>O, 2.8% Glühverlust ohne H<sub>2</sub>O, b) 1.46 bzw. 1.44% gesamter Glühverlust (nach dem Herauslösen des Oxyds mit HCl beim Glühen nur noch 0.42% Verlust), c) 0.62% H<sub>2</sub>O, 2.3% Glühverlust ohne H<sub>2</sub>O, d) 0.60% H<sub>2</sub>O, 2.7% Glühverlust ohne H<sub>2</sub>O (bei gleichzeitiger Best. des CO<sub>2</sub>: 0.65% H<sub>2</sub>O, 0.8 CO<sub>2</sub>, 1.6 O), e) nach nicht sehr langem Erhitzen auf dem Wasserbade 13.5% in HCl gelöstes Pt, 1.35 H<sub>2</sub>O, 0.8 CO<sub>2</sub>, 1.1 O. Diese Analysen belegen also die Aufnahme von O bis zu 2.3%, das zähe Festhalten des W. noch bei 280°, die teilweise Unlöslichkeit des hoch erhitzten Oxyds des Mohr in HCl, die fast völlige Löslichkeit des nicht erhitzten, die schwierige Austreibbarkeit des O in CO<sub>2</sub> und die Ggw. organischer Substanz (entsprechend 0.8% CO<sub>2</sub>). Durch letzteres Ergebnis ist es fraglich, wieviel H<sub>2</sub>O als solches im Mohr vorhanden und wieviel beim Glühen der organischen Substanz gebildet war, auch wieviel von dem gefundenen Glühverlust auf aufgenommenen O kommt. Ein von organischen Verunreinigungen freier Mohr (nach E. SMITH (*Am. Chemist* 2, 291; *J. B.* 1872, 273) [S. 58] dargestellt) ergab die folgenden Zahlen nach mehrtägiger Oxydation auf dem Wasserbade an der Luft: 0.65 bzw. 0.66% H<sub>2</sub>O, 1.2 bzw. 1.1 O. In 2 andern Proben wurden von HCl, auf metallisches Pt ber., gelöst 7.9 bzw. 6.2%, die 7.1 bzw. 7.8% O an Pt gebunden enthalten hatten, wonach das Pt wohl als Platoxyd (und zwar als Hydrat) vorhanden war. L. WÖHLER (*Die pseudo-katalytische Sauerstoffaktivierung des Pt, Habilitationsschrift, Karlsruhe 1901*, 45 ff. [I]). Pt absorbiert in der Hitze mehr O als in der Kälte; der O ist im Pt beständig. C. ENGLER u. WÖHLER (*Z. anorg. Chem.* 29, (1902) 5).

Die O-Aufnahme durch Platinmohr ist langsam und steigt bei Temp.-Erhöhung bis auf 300° andauernd an (bei 100° 1.92%, bei 300° 2.35%), nimmt aber auch dann noch bei energischer Temp.-Steigerung weiter zu. WÖHLER (*Ber.* 36, (1903) 3482 [II]). Beim Erhitzen von Platinschwamm mit elektrolytischem trockenem O auf 420° bis 450° nimmt er 3.66% O auf, sodaß 44.4% in PtO verwandelt werden, das oxydierte Platinpulver also zu 43% aus PtO besteht. Auch damit ist aber die Grenze der Oxydation noch nicht erreicht. WÖHLER (II, 3498). Schwach erwärmter aktiver Platinmohr enthält, nachdem 24 Stunden hindurch Ozon enthaltender O über ihn geleitet ist, 0.4% O mehr als vorher. WÖHLER (I, 45). — [Ueber die Absorptionswärme des O in Pt s. MOND, RAMSAY u. SHIELDS im Abschnitt B, b.)] Mit lysalbin- bzw. protalbinaurem Na stabilisierte kolloide Platinmetalle (Pt, Pd, Ir, Os) nehmen sowohl in Lsg. als auch fest mehr oder minder leicht O aus der Luft auf, der zuerst jedenfalls nur absorbiert, mit der Zeit aber auch chemisch gebunden wird. Durch Behandlung des festen sauerstoffhaltigen Hydrosols im H-Strom läßt sich jedoch das elementare Hydrosol leicht regenerieren. C. PAAL u. C. AMBERGER (*Ber.* 40, (1907) 2202). — Bei der Absorption von O durch Pt handelt es sich um einen Lösungsvorgang, nicht um die B. eines Oxyds. E. BOSE (*Z. physik. Chem.* 34, (1900) 707). Die Absorption von O durch Pt besteht wahrscheinlich in einer oberflächlichen Oxydation. Als Gründe hierfür werden angeführt: Vermehrte Absorption bei Temp.-Erhöhung (sie könnte bei bloßer Kondensation nicht erfolgen); Ähnlichkeit des Verhaltens von Platinschwarz, das O okkludiert enthält, mit dem Thomsenschen Pt(OH)<sub>2</sub> und PtO; endlich das Ergebnis von Thomsen:  $Pt + O + H_2O = Pt(OH)_2 + 179 \text{ Kal.}$ , während für die Absorption der gleichen Menge O in Platinschwarz 176 Kal. gef. wurden. MOND, RAMSAY u. SHIELDS (II, 683). Beim Lösen von fein verteiltem durch langes Erhitzen auf dem Wasserbade an der Luft stark oxydiertem Platinschwarz in verd. HCl ergibt sich das Verhältnis des O zu dem in HCl l. Pt so, wie es im PtO vorhanden ist. Gef. 7.8 bzw. 7.1% O (ber. 7.6). ENGLER u. WÖHLER. Ein großer Teil des im Mohr vorhandenen O ist als PtO bzw. Pt(OH)<sub>2</sub> vorhanden. Die Anwesenheit von Oxyd wird durch die Fähigkeit des Mohrs, neutrale KJ-Stärke zu bläuen, bewiesen. Kurz nach der Darst. zeigt das Mohr diese Fähigkeit noch nicht. Daß Pt(OH)<sub>2</sub> im Platinmohr vorhanden ist, geht auch aus der Gleichheit der Rkk. vom Platinmohr und Pt(OH)<sub>2</sub> hervor: So werden von beiden in gleicher Weise Oxydationswirkungen ausgeübt auf KJ, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (auch bei Luftabschluß), Diphenylamin, Essigsäure, Oxalsäure, A., Kaliumoxalat, Natriumformiat. Beim Erwärmen mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bis zum Sieden tritt sowohl bei Mohr wie bei Pt(OH)<sub>2</sub> völlige Reduktion zu metallischem Pt ein. WÖHLER (II, 3478, 3488, 3490).

D. *Absorption verschiedener Stoffe.* — Ueber die Aufnahme von Wasserdampf durch Pt s. T. IHMORI (*Wied. Ann.* 31, (1887) 1006; *J. Chem. Soc.* 54, (1888) 24; *J. B.* 1837, 101). Es ist unmöglich, aus Platinschwarz, selbst mit Hilfe von P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in der Leere, das W. unter 400° völlig zu entfernen, bei welcher Temp. das Schwarz in Schwamm überzugehen beginnt. Die zurückgehaltene Wassermenge ist bei jeder gegebenen Temp. (130° bis 650° (?)) konstant. [Zahlenangaben im Original.] MOND, RAMSAY u. SHIELDS (I, 29). — In 300 g Pt wurden 1/5 ccm He gef. F. SODDY (*Proc. Roy. Soc. [A]* 78, 429; *C.-B.* 1907 I, 791). Setzt man He in einer Plücker'schen Röhre dem elektrischen Funkenstrom aus, so wird es allmählich von dem von den Elektroden auf die Röhrenwandung stäubenden Pt vollständig absorbiert, während Ar nur in Spuren absorbiert wird. Dadurch lassen sich beide Gase von einander trennen. M. W. TRAVERS (*Proc. Roy. Soc. [A]* 60, 449; *C.-B.* 1897 I, 630). Ar wird bei 2 mm Druck in Entladungsröhren von verstäubtem Pt absorbiert. H. KAYSER (*Math. naturw. Mitth.* 1896, 221; *C.-B.* 1896 II, 335). — Auch N wird durch zerstäubendes Pt absorbiert. TRAVERS. Platinschwarz sättigt sich in NH<sub>3</sub>-Lsgg. mit N. Es kann durch Einw. von KOH davon befreit werden. R. VONDRÁČEK (*Z. anorg. Chem.* 39, (1904) 40). — Platinschwamm absorbiert bei 0° nahezu 1/3 seines Vol. an SO<sub>2</sub>, G. MAGNUS (*Ber. Berl. Akad.* 1853, 378; *Pogg.* 89, (1853) 609); absorbiert die letzten dem H beigemengten Spuren SO<sub>2</sub>. COOKE u. RICHARDS (*Am. Chem. J.* 10, (1888) 81, 191; *Chem. N.* 58, (1888) 7, 17, 30, 52). CO (bei 1136°) und SO<sub>2</sub>

(bei 410° und 830°) sind in kompaktem Pt unlöslich. A. SIEVERTS u. E. JURISCH (*Ber.* 45, (1912) 228). Bei der Absorption von CO durch Platinmohr wird eine Verb. [Näheres s. bei dieser] des Pt mit dem CO gebildet. E. HARBECK u. G. LUNGE (*Z. anorg. Chem.* 16, (1897) 65). [Ueber die Absorption von CO s. a. HEMPTINNE im Abschnitt B, b) und MOND, RAMSAY u. SHIELDS unter C, b).] Platin-schwarz enthält stets Spuren von CO<sub>2</sub>. MOND, RAMSAY u. SHIELDS (I, 29). — Platinmohr vermag kleine Mengen von  $\frac{1}{100}$  n. J.-Lsg. zu absorbieren. WÖHLER (I, 107); ENGLER u. WÖHLER (*a. a. O.*, 16). — Auf Pt verdichten sich in einer Atm. von Luft und A.-Dämpfen die Gase (Dämpfe) innerhalb des Attraktionsraums des Pt in einem bestimmten Verhältnis, dessen Störung einen Diffusionsstrom hervorruft. [Näheres im Original.] K. FUCHS (*Exn. Rep.* 25, 255; *Ann. Phys. Beibl.* 13, 622; *J. B.* 1889, 84). Absorption von Acetylen durch kolloides Pt und durch Platinmohr: A. SCHWARZ (*Ueber d. katalyt. Hydrogenisation ungesätt. Verbb. durch kolloid. Pt und über den Einfluß antikatalyt. Stoffe auf den Hydrogenisations-Prozess, Dissert., Erlangen* 1912, 47). Ueber Absorption von C-Verbb. durch im Plückerischen Rohr verstäubtes Pt s. a. TRAVERS. — Aufnahme von Verunreinigungen durch Pt bei hohen Temp.: W. P. WHITE (*Phys. Rev.* 23, (1906) 474). [Näheres s. Abschnitt VIc, 3, B, g).] Pt beim Gebrauch in der Spektralanalyse in bezug auf die Verunreinigungen, die es aus der Luft aufnimmt, besonders Gelbfärbung (Na) der Bunsenflamme: J. S. STAS (*Chem. N.* 72, (1895) 189).

**E. Kontaktzündung von Gasen.** — [Aeltere Literatur mit Bezug auf das Döbereiner'sche Feuerzeug s. bei Verwendung.] — Platinmohr wirkt durch den absorbierten O oxydierend auf brennbare Gase und Dämpfe, wobei er sich bis zum Erlühen und bei Luftzutritt bis zur Entflammung der Gase erhitzen kann. Ist hierbei Luft oder O abgehalten, so hört diese Oxydation mit dem Verbrauch des vom Platinmohr absorbierten O auf. Auch hierbei kann der trockne Platinmohr im H zum Glühen kommen. Bei Zutritt von Luft oder O wird wieder O aufgenommen, sodaß die Verbrennung fortdauert. J. W. DÖBEREINER. [Diese, die folgenden und zahlreiche weitere Angaben, betreffs derer auf die Originale verwiesen sei, finden sich in folgenden Publikationen des Forschers:] *Oken's Isis* 1823, 959; *Kastn. Arch.* 2, (1824) 225; *Schw.* 42, (1824) 60; *Phil. Mag.* 65, (1825) 150; *J. prakt. Chem.* 1, 76, 254; *Pharm. C.-B.* 1834, 50; *Ann.* 14, (1835) 10, 15; *Pogg.* 36, (1835) 308, 458; *Pharm. C.-B.* 1836, 63, 86; *Berz. J. B.* 16, (1837) 105, 106, 107, 160; *Am. J. sci. (Sill.)* 34, (1838) 207; *Pogg.* 37, (1836) 548; *Phil. Mag.* [3] 9, (1836) 544; 10, (1837) 154; *Pharm. C.-B.* 1836, 427; *J. prakt. Chem.* 9, 233; *Pharm. C.-B.* 1844, 879; *Pogg.* 64, (1845) 94). S. a. P. L. DULONG u. L. J. THENARD (*Ann. Chim. Phys.* 23, (1823) 440; 24, (1823) 380; *Phil. Mag.* 62, (1823) 282; *Schw.* 39, (1823) 205; 40, (1824) 229). — Je stärker und öfter der Platinmohr bei seiner Wrkg. auf brennbare Gase zum Erlühen kommt, desto dichter wird er, und desto mehr nähert er sich in Eigenschaften und Wirksamkeit dem Platinschwamm. Er verliert seine Wirksamkeit in NE<sub>3</sub>-Gas und beim Befeuchten mit HCl, erhält sie aber beim Befeuchten mit wss. KOH oder Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und Trocknen wieder, wobei das NH<sub>3</sub> entweicht. Auch durch Befeuchten mit PtCl<sub>4</sub>-Lsg. und A. zugleich verliert der Platinmohr seine Wirksamkeit, die durch anhaltendes Waschen mit W. oder Befeuchten mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und Trocknen wieder hergestellt wird. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und HNO<sub>3</sub> schwächen die Wirksamkeit nicht. DÖBEREINER. Läßt man Pt nach vorherigem Glühen in H erkalten und setzt es dann in einer offenen Kugelröhre der Luft aus, so erhitzt es sich genau so wie Pd und Rh [s. diese], indem es unter Verbrennung des absorbierten H eine reichliche Menge W. im oberen Teil der Kugel kondensiert. TH. WILM (*Ber.* 14, (1881) 878). Auch auf trockenem Wege dargestellter H wird, entgegen der Ansicht von FARADAY und von BERZELIUS, durch Platinschwamm entzündet. A. BAUDRIMONT (*Compt. rend.* 41, (1855) 177; *Pogg.* 96, (1855) 351). Durch reduziertes Fe gefällter Mohr wird bei 200° plötzlich glühend, unter Verdoppelung seines Volumens. BRUNNER (*Pogg.* 105, 496; *J. B.* 1858, 209). Hat man mit A. dargestellten Mohr durch Auswaschen mit W. völlig von A. befreit und in der Leere neben konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, so erfolgt beim Zulassen von Luft so reichliche Absorption von O, daß Glühen eintritt. LIEBIG (*Pogg.* 17, (1829) 102). Enthielt der Mohr C oder C enthaltende Verb., so entwickelt er den so oder beim Trocknen absorbierten O beim Glühen als CO<sub>2</sub>. DÖBEREINER (*Ann.* 14, (1835) 10). Nach LIEBIG dargestellter Mohr verliert beim Glühen an der Luft, in O oder H nicht an Gew. und erglüht dabei nicht. Andere Arten geben beim Erhitzen noch weit vor dem Glühen feuriges Zischen. So verpufft der aus Platinzink dargestellte zuweilen wie Schießpulver. Der aus Platineisen nach BERZELIUS gewonnene gibt das feurige Zischen im offenen (nicht im verschlossenen) Gefäß bei schwachem Erhitzen. Durch Einwerfen von K oder Na in alkoh. H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> dargestellter Mohr verpufft ebenfalls beim Erhitzen wie Schießpulver, aber enthält eine Aethyl-Verbindung, wie der beim Aufbewahren auftretende Geruch von Essigsäure zeigt. W. KNOP (*Pharm. C.-B.* 1852, 431). — Das Glühendwerden von Platinschwamm bei Berührung mit

Luft und H wird durch die Wärmeentwicklung verursacht, die durch die Neigung von O und H verursacht wird, sich miteinander zu verbinden, wenn sie durch die Capillaraffinität absorbiert werden und sich dabei in entgegengesetzten elektrischen Zuständen befinden. BEQUEREL (*Compt. rend.* 70, 1313; C.-B. 1870, 524). Die Entzündung eines Knallgasgemisches durch Pt liegt an der B. des weniger beständigen der beiden möglichen Hydride [s. diese]. M. BERTHELOT (*Compt. rend.* 94, (1882) 1377; *Ann. Chim. Phys.* [5] 30, (1883) 538; *Bull. soc. chim.* [2] 39, (1883) 112). Ein dünner mäßig erwärmter Platindraht entzündet einen ihn treffenden Leuchtgasstrom. KLINKERFUES (*Deutsche Ind. Ztg.* 1871, 365; C.-B. 1872, 49). Vgl. hierzu G. MERZ (*J. prakt. Chem.* 101, (1867) 271; C.-B. 1868, 100). Ueber der Leuchtgasflamme zum Glühen erhitztes und dann bis unter Rotglut abgekühltes Pt erglüht im Leuchtgasstrom von neuem, wobei sich das Gas bisweilen entzündet, bisweilen nicht. [Gründe im Original.] F. PARMENTIER (*Compt. rend.* 114, 744; C.-B. 1892 I, 735). Ein Pt-Faden bringt bei lebhafter Weißglut schlagende Wetter zur Explosion, bei Rotglut nicht. COURIOT u. J. MEUNIER (*Compt. rend.* 145, (1907) 1161; C.-B. 1908 I, 510). H<sub>2</sub>S wirkt schädlich (in bezug auf die Verwendung als Döbereiner'sches Feuerzeug) auf Platinschwamm; ebenso AsH<sub>3</sub>, SbH<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub>. GRÜEL (*Polyt. Notizbl.* 23, 30; C.-B. 1874, 119). — Durch Platinasbest kann ein Gemenge von pennsylvanischem Naturgas und Luft, das aus dem Bunsenbrenner strömt, nicht entzündet werden. G. L. CABOT (*J. Soc. Chem. Ind.* 11, 801; C.-B. 1892 II, 1067).

**Vic. 3. Einwirkung von Reagentien.** — *Uebersicht:* A. Gasförmige Körper, S. 164. — B. Flüssigkeiten und Lösungen, S. 169. — C. Feste Stoffe, ihre Schmelzen und Dämpfe, S. 176.

A. *Gasförmige Körper.* a) *Sauerstoff.* — Pt unterscheidet sich von sämtlichen es in seinem Mineral begleitenden Metallen dadurch, daß es sich unter keinen Umständen mit O vereinigt. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE u. H. DEBRAY (*Compt. rend.* 87, (1878) 441; *Bull. soc. chim.* [2] 32, (1879) 294; *J. Pharm. Chim.* [4] 28, (1878) 441). Von den durch Reduktion mit H aus den NH<sub>4</sub>-Doppelsalzen oder NH<sub>3</sub>-Verbb. erhaltenen Platinmetallen bleibt nur das Pt beim Erhitzen im Luftstrom auf Rotglut unoxydiert. TH. WILM (*J. russ. phys. Ges.* 14, 240; C.-B. 1892, 706). Reiner Platinschwamm zeigt selbst nach stundenlangem Glühen im Luftstrom keine Spur von Farbenänderung oder Gewichtszunahme durch Oxydation. WILM (*Zur Chem. d. Platinmetalle, Magister-Abhandlung, Dorpat (St. Petersburg) 1882*, 91). — Die Affinität des Pt zum O ist jedenfalls eine ziemlich geringe. J. THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 15, (1877) 451). — Pt läßt sich wahrscheinlich unter geeigneten Bedingungen des Drucks und der Temp. unmittelbar oxydieren. H. LE CHATELIER (*Z. physik. Chem.* 1, 516; *Bull. soc. chim.* [2] 48, 342; *J. B.* 1887, 583). Platinschwamm wird an der Luft direkt oxydiert. Dabei ist der Grad der Verteilung sehr wichtig. Während sich feinst verteilter Mohr sehr rasch an der Luft oxydiert, bedarf der durch HCl von seinen feinsten oxydierten Teilchen befreite eines kurzen Erhitzens auf dem Wasserbade, der geblühte völlig metallische, aber noch verhältnismäßig feinkörnige Mohr und ebenso der metallgraue Platinschwamm der gleichen Operation während viel längerer Zeit oder des Erhitzens in O auf 150° bis 200°, um einigermaßen aktiviert zu werden. Draht und Blech werden nur beim wiederholten Erhitzen auf 300° und höher oberflächlich so weit gelockert, daß sie sich oxydieren können und infolgedessen saures (aber nicht neutrales) KJ bläuen und auf Knallgas (wenn auch erst bei 50°) reagieren. Günstig auf die Oxydation des fein verteilten Pt wirken sicherlich auch die bei feiner Verteilung vermehrten Kapillarkräfte, da verdichteter O lebhafter oxydiert als atmosphärischer. L. WÖHLER (*Die pseudokatalytische Sauerstoffaktivierung des Pt, Habilitationsschrift, Karlsruhe 1901*, 40, 41 [I]); *Ber.* 36, (1903) 3492 [II]). Daß es sich bei diesen Verss. um Oxydation handelt, geht daraus hervor, daß Platindraht bei gewöhnlicher Temp. in O elektrisch indifferent bleibt, bei Rotglut aber polarisiert wird (nach MEISSNER (*Unterss. üb. d. Sauerstoff, Hannover 1863*, 261)). Schwamm ist nicht so fein verteilt wie Mohr und daher viel schwerer oxydierbar. Doch genügt eine Spur von Oxyd im Schwamm, um bei der stark exothermischen Rk. der Wasserbildung die Temp. so zu steigern, daß der H des Döbereiner'schen Feuerzeugs sich entzündet. Diese Temp.-Steigerung genügt nicht, um ein verd. Explosionsgemisch (2/5 CO und 3/5 Knallgas) zur Rk. zu bringen. Auch Leuchtgas entzündet sich beim Aufströmen auf Schwamm nicht selbst, sondern bringt ihn nur zum

Glühen. Ebenso wie bei der Oxydation durch O zeigt sich der Einfluß feiner Verteilung auch bei der Oxydation durch  $\text{HNO}_3$ . Mohr wird durch konz.  $\text{HNO}_3$  auf dem Wasserbad oxydiert, Schwamm bei  $200^\circ$  im geschlossenen Rohr stark angegriffen, Blech kaum sichtbar verändert. WÖHLER (II). Auch kompaktes Pt, Platinfolie (sogenannter Platinschaum) wird bei  $420^\circ$  bis  $450^\circ$ , zwar langsam aber deutlich an der Oberfläche oxydiert, erkennbar durch starke Färbung und (durch Wägung nachweisbare) Aufnahme von Sauerstoff. WÖHLER (II, 3499). In O bzw. Luft durch kathodische Zerstäubung dargestellte Platinspiegel sehen infolge von Oxydation im durchfallenden Licht bisweilen gelblich braun aus und zeigen im reflektierten Licht prachtvolle Nobilische Farbenringe, die durch Erhitzen verschwinden, worauf sich im reflektierten Lichte der Metallglanz, im durchfallenden die blaugraue Farbe des reinen Pt einstellt. B. DESSAU (*Wied. Ann.* 29, (1886) 360). — Bei Entladungen in Geißler'schen Röhren in sauerstoffhaltigen Gasen mit Platinelektroden findet eine Bindung des O durch das Metall statt. Die Absorption des O wird überraschend schnell, wenn man die Platin Kathode zu starkem Glühen (mindestens Weißgelbglut) bringt. Diese Oxydationsfähigkeit des Pt (die sich direkt dazu benutzen läßt, um verd. Gase von den kleinsten Resten von O zu befreien) hängt wohl mit der B. von Ozon aus dem O bei der Entladung in Geißler'schen Röhren zusammen. E. GOLDSTEIN (*Ber.* 37, (1904) 4147). — Die Reihenfolge der Oxydierbarkeit der Platinmetalle ist die gleiche wie die ihrer Fähigkeit, H zu verbrennen, nämlich Os, Pd, Pt, Iridium. FR. C. PHILLIPS (*Am. Chem. J.* 16, (1894) 163; *Ber.* 27, (1894) 462).

b) *Ozon.* — Weder feuchtes noch trocknes Ozon wirkt auf Pt ein. Ist das Metall aber mit H beladen, so wird dieser schnell zu W. oxydiert. A. VOLTA (*Gazz. chim. ital.* 9, 521; *J. B.* 1879, 192; *Ber.* 13, 203; *J. Chem. Soc.* 38, 205; *C.-B.* 1880, 226).

c) *Stickstoffhaltige Gase.* — Beim Erhitzen von Pt in  $\text{NH}_3$  auf  $800^\circ$  wird die Oberfläche des Metalls dunkler, weniger glänzend und zeigt u. Mk. ein mehr oder weniger blasiges Aussehen. Meist bildet sich ein schwarzer Nd. auf dem Metall, der sich mit Filtrierpapier oder einem Wollebausch leicht abreiben läßt, aus Platinschwarz besteht und durch Verflüchtigung gebildet ist. Die Elastizität des Pt nimmt bei Berührung mit  $\text{NH}_3$  bei hohen Temp. sehr stark ab, der elektrische Widerstand merklich zu. G. T. BEILBY u. G. G. HENDERSON (*J. Chem. Soc.* 79, (1901) 1254). — Stickstoffoxyde reagieren mit einem elektrisch glühenden Platindraht nicht. W. R. HODGKINSON u. F. K. S. LOWNDES (*Chem. N.* 58, (1888) 223; *Ber.* 22, (1889) 54; *J. Chem. Soc.* 56, (1889) 20, 208). Pt wird durch  $\text{NO}_2$  nicht oxydiert. P. SABATIER u. J. B. SENDERENS (*Compt. rend.* 114, (1892) 1429).

d) *Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd.* — Mit Platinschwarz eingeriebene Schießbaumwolle verpufft beim Daraufleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  augenblicklich. R. BÖTTCHER (*J. B. Physik. Ver.* 1866, 67; *J. prakt. Chem.* 103, (1868) 310). —  $\text{SO}_2$  (und Dampf von S) reagiert mit einem elektrisch glühenden Platindraht nicht. HODGKINSON u. LOWNDES. Bei Einw. von  $\text{SO}_2$  auf Pt bildet sich  $\text{SO}_3$  und PtS. Der Ueberzug des dunklen Sulfids auf dem angewandten Blech läßt sich durch Behandlung mit H in der Wärme, wobei  $\text{H}_2\text{S}$  gebildet wird, nachweisen. Beim Erhitzen ohne H sublimiert kein S. Es liegt also eine wirkliche Verb., kein mechanisches Festhalten des S durch das Pt vor. J. UHL (*Ber.* 23, (1890) 2512). Wärmeerzeugung bei der Absorption von  $\text{SO}_2$  durch Platinschwarz: P. CHAPPUIS (*Wied. Ann.* 19, 21; *J. B.* 1883, 141). Einw. von in der Gasflamme vorhandenem  $\text{SO}_2$  auf Platintiegel: M. E. MULDER (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* 14, (1896) 307; *Ber.* 29, (1896) 433).

e) *Halogene.* a) *Fluor.* — Beim Erhitzen von Pt mit reinem Fl auf  $500^\circ$  bis  $600^\circ$  bildet sich  $\text{PtF}_2$ , [s. dieses]. H. MOISSAN (*Compt. rend.* 109, (1889) 283; *Ann. Chim. Phys.* [6] 24, (1891) 283). Pt wird von reinem Fl

nicht angegriffen, wohl aber wenn das Fl mit HFl-Dämpfen gemischt oder in HFl gelöst ist. MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [6] 25, (1891) 125; *C.-B.* 1892 I, 271). Bei der völligen Zers. von AgFl durch Cl in Platingefäßen bei Rotglut erfolgt die Rk.:  $4\text{AgFl} + 4\text{Cl} + \text{Pt} = 4\text{AgCl}, \text{PtFl}_4$ . Bei niedriger Rotglut wird AgFl in Platingefäßen durch Br völlig zers., wobei ein Teil des Br vertrieben wird, ein Teil aber das Pt korrodiert und eine unl. Verb. von PtFl<sub>4</sub> und AgBr bildet. J korrodiert Pt in Berührung mit AgFl erst bei Rotglut in geringem Maße unter Zers. des AgFl und B. von PtFl<sub>4</sub>. G. GORE (*Chem. N.* 23, (1871) 13).

β) Chlor. — Wasserfreies tropfbares Cl greift Platindrähte nicht an. KEMP. Freies Cl wirkt bei 250° auf Pt nicht ein, auch nicht mit Cl gesättigte Holzkohle. H. GOLDSCHMIDT (*J.-B. der Lese- und Redehalle der Deutschen Studenten, Prag* 1880/81; *C.-B.* 1881, 494). Pt ist in Cl flüchtig und bildet bei der Verflüchtigung Kristalle. [Näheres im Original und bei Formen des Pt, S. 49.] F. SEELHEIM (*Ber.* 12, (1879) 2067). Bei der Verflüchtigung von Pt in Cl spielt die Zeit eine wichtige Rolle. In 1 Stunde werden in Cl bei 1400° etwa 1% verflüchtigt. V. MEYER (*Ber.* 12, (1879) 2203). Läßt man auf 1400° w. Pt in einem inerten Gase einige Blasen Cl einwirken, so scheiden sich an den kälteren Teilen des Rohrs sehr kleine Kristalle von Pt ab, durch Zers. des primär entstandenen PtCl<sub>2</sub> [s. dieses]. TROOST u. HAUTEFEUILLE (*Compt. rend.* 84, (1877) 947). Wasserfreies Cl verwandelt Platinschwamm bei 250° in PtCl<sub>2</sub>. SCHÜTZENBERGER. Ein elektrisch zum Glühen gebrachter Platindraht bedeckt sich in Cl in 20 bis 40 Minuten mit feinen Kristallen von metallischem Pt, während sich an die Wände des Rk.-Gefäßes ein dicker gelber Beschlag von PtCl<sub>2</sub> ansetzt. In die Platinspirale während des Vers. gebrachte Gegenstände (Graphit, Kohle, Mineralstücke) bedecken sich mit einem glänzenden, sehr schwer entfernbaren Nd. der Platinmetalle. HODGKINSON u. LOWNDES (*a. a. O.*, 187). Die Einw. von trockenem Cl oder Br nimmt anfänglich mit steigender Temp. zu, sinkt von 300° bis zur Gelbglut auf Null, steigt dann wieder von 1300° an und ist bei 1600° bis 1700° höchst energisch. C. LANGER u. V. MEYER (*Pyrochem. Unterss., Braunschweig* 1885, 44, 57; *Ber.* 18, (1885) 134). Setzt man Pt in Form von Schwamm der Einw. von Cl bei 360° aus, so wird es unter Aenderung der Farbe und Gewichtsvermehrung angegriffen. Doch werden auf 100 T. Pt nur etwa 8 T. Cl gebunden (ber. für PtCl<sub>2</sub> 36.40 T.). Wirkt Cl auf Platinschwarz [nach der Darst. von PIGEON, S. 58] ein, so ist die Umwandlung in das Chlorid vollständiger. So wurden gebunden (bei schneller Abkühlung im Cl [Näheres im Original]) von 1.8795 g Pt beim 6stündigen Erhitzen in Cl auf 360° 0.8580 g (auf 100 T. Pt 45.65 T.) Cl, was der B. von PtCl<sub>2</sub> [siehe dieses] entspricht. In 2 andern Verss. mit nicht so fein verteiltem Platinschwarz (das bei höherer Temp. dargestellt war) wurden bei 360° nach 3 bzw. 12 Stunden (mit 2.3748 bzw. 5.1074 g Pt) auf 100 T. Pt gef. 35.80 bzw. 30.76 T. gebundenes Cl, 27.92 bzw. 37.20 freies Pt, 25.22 bzw. 24.63 Pt<sup>'''</sup> und 46.86 bzw. 38.17 Pt<sup>''</sup>. Die Menge des gebundenen Cl nimmt also mit wachsenden Mengen Pt ab und hängt demnach von der freien Oberfläche des Pt ab. Das gebildete Chlorid hat keine konstante Zus. Bei 250° erhält man ganz andere Ergebnisse: Bei 6stündiger Einw. des Cl auf 1.3047 g Pt finden sich auf 100 T. Pt 43.75 T. gebundenes Cl, 29.28 freies Pt, 58.79 Pt<sup>'''</sup> und 11.93 Pt<sup>''</sup>. Es wird also fast genau soviel Cl gebunden wie bei 360°, hängt aber an einer viel geringeren Pt-Menge als vorher [mit den Zahlen für PtCl<sub>2</sub>] (dort 83.90, hier 70.72; die Zus. entspricht ungefähr PtCl<sub>2</sub>). L. PIGEON (*Compt. rend.* 108, (1889) 1009; *Ber.* 22, (1889) 387; *Bull. soc. chim.* [3] 3, (1890) 365; *Ann. Chim. Phys.* [7] 2, (1894) 453). Beim Schmelzen von AgCl in Cl-Atm. im Platintiegel findet Korrosion des Pt und B. eines Platinsalzes statt. [S. a. die Angaben unter a.)] GORE.



Beim Erhitzen von Chloriden in einer Platinöse in der Bunsenflamme (zwecks spektroskopischer Unters.) reagiert das Halogen der Alkali- und noch mehr der Erdalkalisalze mit dem Pt unter B. von flüchtigen Verb. H. ERDMANN u. O. HAUSER (*Naturw. Rdsch.* 21, (1906) 418).

$\gamma$ ) *Brom.* — Es ist zweifelhaft, ob trocknes Br bei irgend einer Temp. auf Pt einwirkt. [Aeltere Angabe.] Kaltes Br wirkt nicht ein, BALARD; auch Bromdampf nicht auf glühendes Pt. LIEBIG. Bei Einw. von Bromdampf auf einen elektrisch glühenden Platindraht bildet sich  $\text{PtBr}_2$ , jedoch in viel geringerem Maße als  $\text{PtCl}_2$  [s. oben]. Kristalle von Pt wurden nicht bemerkt. HODGKINSON u. LOWNDES. — S. a. die Angaben von GORE unter  $\alpha$ ).

$\delta$ ) *Jod.* — Die Einw. von J bei irgend einer Temp. ist fraglich. [Aeltere Angabe.] Schwamm verbindet sich mit J beim Erhitzen unter gewöhnlichem Luftdruck nur unvollkommen. LASSAIGNE. J bildet bei Einw. auf einen elektrisch glühenden Platindraht nur spurenweise  $\text{PtJ}_2$ . Dabei werden keine Kristalle von Pt beobachtet, jedoch tritt eine sehr große Flamme auf. HODGKINSON u. LOWNDES. — S. a. die Angaben von GORE unter  $\alpha$ ).

f) *Halogenverbindungen.*  $\alpha$ ) *Untereinander und mit Wasserstoff.* — Verb. der Halogene untereinander, z. B. Jodchlorid, wirken auf einen glühenden Platindraht ähnlich wie die einzelnen Halogene [s. oben]: Es findet unter Aufflammen eine reichliche Abscheidung von  $\text{PtCl}_2$  statt. Mit HFl wird etwas l. Platinsalz, mit HCl wird  $\text{PtCl}_2$  gebildet, auch HBr wird zers.; doch findet dabei keine Flammerscheinung oder B. von Platin kristallen statt. HODGKINSON u. LOWNDES (*a. a. O.*, 223). Pt wird als Mohr oder Schwamm von einem trocknen oder feuchten Gemisch von gasförmigem HCl und Luft oder O angegriffen, indem das entstehende nascierende Cl einwirkt; Schwamm viel weniger als Mohr. Bis zu  $100^\circ$  verläuft der Vers. ohne wesentliche Aenderung. Bei der Zersetzungstemp. von  $\text{PtCl}_4$  wird Cl in Freiheit gesetzt. W. L. DUDLEY (*Proc. Am. Assoc. Adv. Sci.* 1893, 105; *J. Am. Chem. Soc.* 15, (1893) 273).

$\beta$ ) *Phosphorhalogenide.* — Beim Leiten von  $\text{PFl}_3$  oder  $\text{PFl}_5$  über mit HFl gereinigtem und in einem außen von N umspülten Platinrohr auf Rotglut erhitzten Platinschwamm wird das Fluorid vielleicht zum Teil in seine Elemente gespalten, doch fixiert der Platinschwamm dabei sowohl P als auch Fl auf sich. H. MOISSAN (*Compt. rend.* 102, (1885) 763; *Ber.* 19, (1886) 286). Durch Einw. von  $\text{PFl}_5$  auf Platinschwamm bei Rotglut erhält man ein flüchtiges Prod., das analog dem von SCHÜTZENBERGER mit  $\text{PCl}_5$  erhaltenen zusammengesetzt ist. MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [6] 24, (1891) 282).  $\text{PCl}_5$  verwandelt Platinschwamm bei  $250^\circ$  in eine Chlorverbindung. [Aeltere Angabe.] Pt wird gegen  $200^\circ$  von  $\text{PCl}_5$  angegriffen. Dabei bildet sich eine rötlich-braune amorphe bei höherer Temp. flüchtige Verb. von  $\text{PCl}_5$  und  $\text{PtCl}_4$ . E. BAUDRIMONT (*Thèse; Compt. rend.* 53, (1861) 637; *J. prakt. Chem.* 87, (1863) 303). Das Prod., das BAUDRIMONT in Händen hatte, war kein einheitliches. SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE (*Bull. soc. chim.* [2] 17, (1872) 483). Bei der Einw. von  $\text{PCl}_5$  auf Platinschwamm bildet sich  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PtCl}_2$  und, wenn  $\text{PCl}_5$  im Ueberschuß vorhanden ist, eine Doppel-Verb. von  $\text{PtCl}_2$  mit  $\text{PCl}_5$ , die schm. und sublimiert. Auch mit Platinblech erfolgt dieselbe Rk., nur langsamer. BAUDRIMONT (*Ann. Chim. Phys.* [4] 2, (1864) 16).  $\text{PCl}_5$  gibt mit Platinschwamm  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PtCl}_2$  [s. dieses], das seinerseits durch Addition von  $\text{PH}_3$  in  $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{PH}_3$  [s. dieses] übergeht. P. SCHÜTZENBERGER (*Compt. rend.* 70, (1870) 1289); SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE. Mit kompakten Platinmassen verläuft die Rk. bei  $250^\circ$  nach:  $\text{Pt} + \text{PCl}_5 = \text{PtCl}_2 + \text{PCl}_3$ . H. GOLDSCHMIDT (*J.-B. d.*

*Lese- u. Redehalle der Deutschen Stud., Prag 1880/81; C.-B. 1881, 493.* Mit einem elektrisch zum Glühen gebrachten Platindraht gibt  $\text{PCl}_5$  zuerst eine Flamme, dann scheidet sich P ab, das sich mit dem Pt verbindet und den Draht zum Schmelzen bringt. HODGKINSON u. LOWNDES.

γ) *Sonstige Verbindungen der Halogene.* — Bei der Einw. auf einen glühenden Platindraht zeigt  $\text{CCl}_4$  keine Flammerscheinung, während Cl in Freiheit gesetzt und Kohle niedergeschlagen wird, etwas Sesquichlorid in Kristallen, doch keine Platinsalze oder Platinkristalle gebildet werden. In reinem  $\text{SiF}_4$  bedeckt sich der Draht in etwa 40 Minuten mit einer Menge von Si-Kristallen, während das Glas des Gefäßes stark korrodiert wird. Mit  $\text{HgCl}_2$  bildet sich etwas  $\text{PtCl}_2$ . Während allgemein bei allen solchen Substanzen, die nicht auf Pt wirken, keine Aenderung am Platindraht erfolgt, werden sämtliche halogenhaltigen Verbb. zers., wobei das freie Cl auf die weniger h. Stellen des Drahtes einwirkt und Platinsalz bildet, das sich verflüchtigt und nun mit den heißesten Stellen des Drahtes in Berührung kommt, wodurch es wieder in das Metall zerlegt wird, das sich in Kristallen absetzt. HODGKINSON u. LOWNDES. — Platinschwamm gibt beim Erhitzen mit CO und Cl Gemenge von Diplatincarbonyltetrachlorid,  $(\text{CO})_2\text{Pt}_2\text{Cl}_4$ , P. SCHÜTZENBERGER (*Ann. Chim. Phys.* [4] 15, (1868) 104), Carbonylchloroplatin,  $\text{COPtCl}_2$ , und Dicarbonylchloroplatin,  $(\text{CO})_2\text{PtCl}_2$ . [Näheres bei den einzelnen Verbb.] SCHÜTZENBERGER (*Ann. Chim. Phys.* [4] 15, (1868) 104; 21, (1870) 350). Beim Erhitzen von Platinschwamm im Gasofen auf  $250^\circ$ , zuerst im Cl-Strom, dann in CO, bleibt anstelle des Metalls eine verhältnismäßig geringe Menge von  $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{COCl}_2$  [s. dieses]. W. PULLINGER (*Ber.* 24, (1891) 2291). — Pt ist unbedingt beständig gegen  $\text{WF}_6$ , O. RUFF mit F. EISNER u. W. HELLER (*Z. anorg. Chem.* 52, (1907) 263); läuft beim Erhitzen mit  $\text{UFl}_6$  im Glasröhrchen schwach bräunlich an. O. RUFF u. A. HEINZELMANN (*Z. anorg. Chem.* 72, 63; C.-B. 1911 II, 1583).

g) *Kohlenstoffhaltige Gase.* — Durch Leiten von CO über Pt bei höheren Temp. läßt sich eine ähnliche Verb. wie  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  nicht erhalten. MOND, LANGER u. QUINKE (*J. Chem. Soc.; Chem. N.* 62, 97; C.-B. 1890 II, 544). Durch Einw. von CO auf Platinmohr wird oberflächlich eine Verb. [Näheres s. bei dieser] des CO mit dem Mohr gebildet. E. HARBECK u. G. LUNGE (*Z. anorg. Chem.* 16, (1897) 65). — Beim Leiten von CN über stark erhitztes Platinblech bildet sich  $\text{PtC}_2$ , indem der N verflüchtigt wird. P. SCHÜTZENBERGER (*Bull. soc. chim.* [2] 35, (1881) 355). — Bei der Einw. der  $\text{C}_2\text{H}_2$ -Flamme auf einen Platintiegel nimmt er nach einiger Zeit an Gew. zu, während sein Boden das Aussehen von verzinktem Fe erhält. Bei längerem Erhitzen bemerkt man nach dem Wegnehmen der Flamme das Auftreten von Dämpfen. Der Boden des Tiegels erweist sich als etwas brüchig, und es zeigen sich, auch wenn die Erhitzung nicht über Rotglut gestiegen war, kleine Metallkügelchen. J. J. REDWOOD (*J. Soc. Chem. Ind.* 17, (1901) 1107; *Z. anal. Chem.* 40, (1901) 411). Platintiegel halten sich für Kohlenanalysen länger bei Benutzung von Mékerbrennern statt Gebläsebrennern. E. J. WYSSOR (*J. Ind. Eng. Chem.* 5, 705; C.-B. 1913 II, 1353). — Pt schwärzt sich beim Glühen in *Leuchtgas* erst nach langer Zeit an den äußersten Rändern, während die Mitte grau bleibt. Eine Vol.-Vermehrung tritt nicht ein. Gew.-Zunahme von 0.5875 g in 1 Stunde: 2.26%, nach einer weiteren halben Stunde im ganzen 3.28% (ber. für  $\text{PtC}$ : 5.7% C). Das erhaltene Prod. bleibt an der Luft unverändert. Leitet man aber danach unter Erhitzung einen Strom von Luft über das mit C beladene Metall, so erfolgt vollkommene Verbrennung des C, worauf das Metall die ursprüngliche Farbe und das ursprüngliche Gew. zeigt. Das Pt scheint also den C aus dem

Leuchtgas durch bloße Kontakt-Wrkg. frei zu machen und in seinen Poren abzulagern oder zu verdichten, ohne eine engere Verb. mit ihm einzugehen. Die Angreifbarkeit des technischen Pt durch Leuchtgas beim Glühen liegt an dem Rh- und Pd-Gehalt. [S. Einw. des Leuchtgases auf diese Metalle.] TH. WILM (*Ber.* **14**, (1881) 878). Die Angreifbarkeit des Pt in Verbrennungsgasen beim Glühen wird nicht durch suspendierte Kohlentelchen veranlaßt, sondern durch einen oder mehrere der gasigen Bestandteile der Flamme. Der in der Reduktionsflamme auf Pt erhaltene schwarze Ruß-Nd. schließt bedeutende Mengen des Metalls mit ein (so in 0.022 g eines bei 1/2 stündigem Glühen bei Rotglut erhaltenen Nd. 0.01 g Pt). A. RÉMONT (*Bull. soc. chim.* [2] **35**, (1881) 486). Die Rußbildung bei der Einw. von Leuchtgas auf technisches Pt wird durch einen Gehalt an S ungemein befördert. Dabei scheinen sich Verb. des Pt und seiner Verunreinigungen mit CS<sub>2</sub> (wie schon von SCHÜTZENBERGER beobachtet) zu bilden; doch kommen bei der B. des Rußes noch andere Faktoren wesentlich in Betracht. Beim Glühen von 0.03 g pulverförmigem Pt in Leuchtgas wurde erhalten eine Gew.-Zunahme von 1.002 g (analog für Ir 0.027, Rh 0.128, Pd 0.080 g). Der abgelagerte Ruß enthält jedenfalls ein wenig S und hinterläßt bei der Verbrennung das unter ihm liegende Platinmetall im Zustand feinerer Verteilung, sodaß man an einer teilweisen Vereinigung mit C nicht zweifeln kann. Bei ähnlichen Verss. unter Anwendung von Blechen findet durch die Berußung im Leuchtgas eine merkliche Korrosion statt, die nach der Verbrennung des Rußes zu Tage tritt und bei Pt mit 3% Gehalt an Ir schon leicht wahrnehmbar, bei Pd sehr stark ist. Mit der Korrosion geht eine Zerstäubung der vorher mit C vereinigten Teilchen einher, sodaß eine Gew.-Abnahme erfolgt. Anzunehmen ist, daß die Carb.-Verb. unter Mitwirkung sehr leicht zersetzbarer flüchtiger Metall-Verb. zustande kommen. An der Oberfläche von gewalztem (unreinem) Platinblech besteht eine äußerst dünne widerstandsfähige Schicht, die durch das Leuchtgas weniger leicht angegriffen wird. Nicht selten läßt sich mkr. die B. von Bläschen und die Abschuppung der oberen Schicht beobachten. F. MYLIUS u. C. HÜTTNER (*Z. Instrum.* **29**, (1909) 191). Bei Einw. von Leuchtgas auf reines Platinblech erhält man weniger Rußbildung als auf solchem mit 3.5% Ir-Gehalt. [Zahlen im Original.] Nach der Berußung zeigt sich der stärkere Angriff des iridiumhaltigen Blechs bei der Verbrennung des C an der wesentlich stärkeren Korrosion und Gew.-Abnahme gegenüber dem reinen Pt. Noch zerstörender wirkt das Leuchtgas, wenn das verunreinigte Platinblech sich mit Oxiden, wie CaO, MgO oder Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Schamotte) in Berührung befindet: Hier tritt leicht ein völliges Durchfressen an der Berührungzone ein. Der schädliche Einfluß des Ir aber ist nicht groß genug, um die tatsächlich zwischen guten und schlechten Platingeräten beobachteten auffälligen Unterschiede in der Korrosion zu erklären. Ein kleiner Gehalt an Fe und anderen unedlen Metallen ist ebenfalls von geringem Einfluß. Vielleicht beruht die Eigenschaft des leichten Korrosion von schlechtem Pt auf einem Gehalt an Rh. So wurden in zwei verschiedenen Gefäßen a) und b) bei der Analyse die folgenden Zuss. gef.:

	Au	Ag	Cu	Fe	Pd	Rh	Ir	Pt
a)	0.3	Spur	0.2	0.12	0.12	0.02	1.7	97.5
b)		Spur	0.1	0.18	0.08	0.2	1.7	97.7

(Von diesen Gefäßen war a) schwach berußbar und schwach korrodierbar, b) leicht berußbar und leicht korrodierbar). MYLIUS u. HÜTTNER (*Z. Instrum.* **30**, (1910) 190). — Eine Gewichtszunahme von Platinblech beim 6-stündigen Glühen in einer leuchtenden Flamme zum eventuellen Nachweis der Aufnahme von C konnte nicht festgestellt werden, doch wurde das Metall bei dieser Behandlung oberflächlich rau und brüchig. W. HEMPEL (*Z. angew. Chem.* **1904**, 321).

B. *Flüssigkeiten und Lösungen.* a) *Allgemeines.* — W., HNO<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oxydieren nicht. [Aeltere Angabe.] Pt geht in einen amalgamierbaren Zustand über, wenn es kurze Zeit in Berührung ist mit W., wss. Lsgg. von NH<sub>3</sub>, den Alkalien, deren Karbonaten oder Chloriden. Die Amalgamierbarkeit wird durch Erhitzen des Pt auf etwa 200° oder durch Einw. von Säuren zurückgewonnen. Zur Erklärung ist anzunehmen, daß Pt Sauerstoff nicht nur absorbiert, sondern ein Oxyd oder Suboxyd bildet. W. SKEY (*Trans. New Zealand Inst.* **8**, (1876) 332; *Chem. N.* **35**, (1877) 204). Verd. HNO<sub>3</sub> löst

aus Platinmohr kein Pt. Ebenso verhält sich chloridfreie  $HNO_2$ .  $H_2SO_3$  löst beim schwachen Erwärmen etwas Pt und hinterläßt einen groben unl. Rückstand, wie HCl.  $H_2SO_4$  löst nur minimale Spuren (etwa  $\frac{2}{100}$  mg Pt in 15 cem Lsg. [wahrscheinlich auch nicht gelöst, sondern nur infolge feiner Verteilung durch das Filter gegangen]), bei Wiederholung nichts mehr, auch aus Platinschwamm nichts. Verd. HCl löst beträchtliche Mengen aus dem aktiven Mohr: 10% bis 15% (gef. 12; 18,1, 18,0; 15,5, 16,1; 13,5 je nach der Vorbehandlung des angewandten Mohrs [die verschiedenen Proben Mohr sind durch; voneinander getrennt]). Der unl. Rückstand ist grobkörnig, kompakt, enthält kein fein verteiltes Pt mehr und setzt sich aus der klaren gelben Lsg. sofort schwer zu Boden. L. WÖHLER (*Die pseudokatalytische Sauerstoffaktivierung des Platins, Habilitationsschrift, Karlsruhe 1901*, 33 [I]; *Ber.* 36, (1903) 3482 [II]). Die von A. SCHEURER-KESTNER (*Compt. rend.* 91, 59; *J. B.* 1880, 361) konstatierte Löslichkeit des Pt in nitrithaltiger  $H_2SO_4$  [Näheres unter c, γ)] beruht anscheinend auf der Oxydation des Pt durch  $HNO_2$ . Konz.  $HNO_3$  oxydiert Platinmohr, weniger leicht Platinschwamm, doch ein wenig selbst blankes Platinblech. Wird mit HCl oft ausgekocht und gegen KJ völlig inaktiver Mohr in  $CO_2$  mit W. ausgewaschen, getrocknet und in  $CO_2$  mit  $HNO_3$  (D. 1.52) erwärmt, so enthält er Oxyd (0,87% O). Auch in H geglühter Mohr, also gesintertes Pt in Körnern, wird dabei oxydiert, doch ist hier der O-Gehalt nicht direkt wägbar. WÖHLER (I, 34). — Schon eine Platinschicht von  $\frac{1}{3000}$  Linien Dicke schützt bei sorgfältiger Plattierung das darunter befindliche Metall gegen den Angriff der stärksten Säuren. C. BROMEIS (*Dingl.* 116, (1850) 288). Vergleicht man die Löslichkeit der verschiedenen Platinmetalle miteinander, so ergibt sich, daß Pd von allen am leichtesten l. in Säuren ist: es ist, wenn auch schwer, so doch l. in konz.  $HNO_3$  und außerordentlich l. in Königswasser. Dann folgt Pt, das in Königswasser noch völlig, doch wl. ist. Ru, Rh, Os, Ir sind in kompaktem Zustand in Königswasser unl., in fein verteiltem und frisch gefällttem swl. Als geringe Beimengungen in den l. Metallen aber sind sie l., ebenso wie die l. als Beimengungen der unl. auch fast völlig unl. sind: so ist platinhaltiges Ir unmöglich durch Säuren vom Pt zu befreien. C. CLAUS (*Beiträge zur Chem. der Platinmet., Dorpat 1854*, 37). — Um in Säuren unl. Platinlegierungen (besonders mit Ir, auf die Königswasser, HCl,  $KClO_3$  nicht wirken) zu lösen, erhitzt man sie in einem glasierten Porzellantiegel mit chemisch reinem Zn im Muffelofen, behandelt nach dem Erkalten in der Kälte mit HCl (D. 1.142), wodurch das überschüssige Zn in Lsg. geht, während die Legierung in Form grau gefärbter Nadelchen zurückbleibt, und löst letztere nach dem Waschen mit h. W. in Königswasser. C. REINHARDT (*Chem. Ztg.* 11, (1887) 52; *Chem. Ind.* 10, (1887) 192). — Ueber die Lösungswärme im Vergleich zu andern Elementen s. J. THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 16, 323; *C.-B.* 1878, 241). — Absorption von Säuren und Alkalien durch Platinschwamm: C. KELLNER (*Wied. Ann.* 57, (1895) 79; *Ber.* 29, (1896) *Ref.*, 577). — Zers. von W. durch glühendes Pt: V. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 62, (1836) 337; *J. prakt. Chem.* 10, (1837) 151); W. R. GROVE (*Phil. Trans.* 137, (1847) 1, 17; *Proc. Roy. Soc.* 3, (1851) 657; *Pogg.* 71, (1847) 194, 221).

b) Wasser. Wasserstoffperoxyd. Alkalien. — Löst sich bei lange anhaltendem Kochen in W. in sehr geringer Menge in kolloidem Zustande, zusammen mit Cu, welches das Pt verunreinigte. TRAUBE-MENGARINI u. SCALA (*Atti dei Linc. Rend.* [5] 18, (1909) I, 542; II, 111). Die Autoxydation von Mohr durch Wasserzersetzung erfolgt als „nasse Autoxydation“, während die von Schwamm und Folie bei  $400^\circ$  zum Typus der trocknen Autoxydation gehört. [Einzelheiten im Original.] WÖHLER (II, 3502). — Pt löst sich in den meisten Säuren, wenn sie  $H_2O_2$  enthalten, mit Leichtigkeit. T. J. FAIRLEY (*Rep. Brit. Assoc.* 45, (1875) 42; *Ber.* 8, (1875) 1600).  $H_2O_2$  scheint sowohl in saurer als auch in alkal. Lsg. ohne Einw. auf Pt zu sein. C. MARIE (*Compt. rend.* 146, (1908) 476). Durch das gleiche Verhalten von Platinmohr und  $PtO_x \cdot xH_2O$  gegenüber  $H_2O_2$  wird bestätigt, daß im Platinmohr auch  $PtO_x \cdot xH_2O$  enthalten ist. [Näheres s. bei Pt und O.] WÖHLER (II, 3491). Die Gründe sind nicht ganz überzeugend. R. VONDRÁČEK (*Z. anorg. Chem.* 39, 1904) 25). — Pt wird von  $NH_3$  und fixen Alkalien

so angegriffen, daß es nach der Einw. nur noch bei Ggw. einer Mineralsäure amalgamiert wird. Daraus läßt sich auf eine Oxydation des Pt im Kontakt mit Alkalien bei gewöhnlicher Temp. schließen. W. SKEY (*Trans. New-Zealand Inst.* **3**, (1870) 216; *Chem. N.* **22**, (1870) 282). [S. a. S. 169.] — Wird von einer Lsg., die aus 10 g  $\text{KMnO}_4$ , 10 ccm reiner NaOH und 200 ccm W. besteht, in 24 Stunden etwas oxydiert. MARIE.

c) Säuren.  $\alpha$ ) Allgemeines. — Bei Ggw. eines Platinmetalls in Lsg. in einem andern Metall, wie Sn, Pb oder Zn, werden diese Metalle durch verd. Säuren sehr viel leichter gelöst, infolge der B. zahlloser kleiner galvanischer Elemente. Bisweilen wird dabei auch etwas von dem Pt-Metall gelöst (z. B. bei Pt-Sn-Legierungen). H. DEBRAY (*Compt. rend.* **104**, (1887) 1667; *Bull. soc. chim.* [2] **48**, (1887) 650). — [S. a. unter a.)]

$\beta$ ) Salpetersäure. — Konz., nicht rauchende  $\text{HNO}_3$  oxydiert Pt, besonders in der Hitze, deutlich; dabei bildet sich wohl  $\text{PtO}_2$  [s. dieses]. MARIE. Während  $\text{HNO}_3$  auf reines Pt nicht einwirkt, ist ihre Einw. auf solches Pt, das H okkludiert enthält, sehr stürmisch (Oxydation des H). J. H. GLADSTONE u. A. TRIEBE (*J. Chem. Soc.* **35**, (1879) 175; *Ber.* **12**, (1879) 390). Pt löst sich in reiner  $\text{HNO}_3$  als  $\text{Pt}(\text{NO}_3)_4$  nur, wenn es mit Ag, Ag und Au oder mit einigen andern Metallen legiert ist. [Aeltere Angabe.] So wird die Löslichkeit des Pt in  $\text{HNO}_3$  beeinflußt durch Ggw. von Ag, Pb, Bi, Kupfer. CL. WINKLER (*Z. anal. Chem.* **13**, (1874) 369). Platingefäße werden beim Verdampfen von  $\text{HNO}_3$  in ihnen angegriffen. J. JANNEK u. J. MEYER (*Z. anorg. Chem.* **83**, (1913) 71). Ist in Ggw. von Hg mehr oder weniger l. in konz.  $\text{HNO}_3$ . N. TARUGI (*Gazz. chim. ital.* **33**, (1903) II, 171). [Einzelheiten und weitere Angaben bei den verschiedenen Legierungen.]

$\gamma$ ) Schwefelsäure. — Durch Reduktion von  $\text{PtCl}_4$  mit Ameisensäure gefälltes Schwarz ist ll. in sd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE u. J. S. STAS (*Procès-verbaux des séances de 1877 du comité international des poids et mesures, Paris 1878*, 153). Ueber die Löslichkeit von Pt in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  herrscht große Unsicherheit. Von 21 deutschen und französischen Arbeiten seit 1880 geben 5 an, daß das Pt etwas oder langsam von der sd. Säure angegriffen wird, 7, daß es angegriffen wird, und 9, daß es nur von nitrosen Säure angegriffen wird. M. DELÉPINE (*Bull. soc. chim.* [3] **35**, (1906) 10 [II]). Sd. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  löst Pt in beträchtlicher Menge, wobei der O der Luft nicht beteiligt ist. (Die Lsg. erfolgt auch in  $\text{CO}_2$  oder andern indifferenten Gasen.) Ggw. von überschüssiger  $\text{H}_2\text{SO}_3$  verhindert das Lösen des Pt. Auch  $\text{As}_2\text{O}_3$  und besonders  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  zeigen starke Schutz-Wrkgg. LE ROY W. McCAY (8. Intern. Kongr. f. angew. Chem. zu New York, 4. bis 13. September 1912; *Chem. Ztg.* **36**, (1912) 1072). Pt wird in dünner Folie von  $\text{K}_2\text{SO}_4$  enthaltender sd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angegriffen: Die Säure färbt sich nach einer halben Stunde gelb, und die Farbe wird allmählich dunkler bis ockerrot. Dabei verliert ein qcm etwa 0.01 g (0.008 bis 0.012) in der Stunde. Der Angriff ist unregelmäßig und das Metall nimmt ein moirartiges Aeußere an. Die Verschiedenheit der Einw. in geschlossenen oder offenen Gefäßen liegt nur an den dadurch hervorgerufenen Unterschieden in der Temp., die sehr beträchtlich sind: Bei  $350^\circ$  bis  $355^\circ$  erreicht der Gewichtsverlust 0.04 bis 0.05 g, bei  $365^\circ$  bis  $375^\circ$  0.12 bis 0.13 g. Nitrose Prodd., die in ganz geringer Menge in der reinen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  des Handels enthalten sind, sind nicht die Ursache der Löslichkeit des Pt: Auch völlig von nitrosen Prodd. freie  $\text{H}_2\text{SO}_4$  löst 0.008 g Pt und solche mit allmählich steigenden Mengen daran (1:50000, :25000, :10000, :1000) löst 0.0075, 0.0118, 0.0083, 0.0080 g Pt, also unabhängig vom Nitrosegehalt; auch bei Zugabe von überschüssiger  $\text{HNO}_3$  zur  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird die Geschwindigkeit der Lsg. des Pt nicht geändert.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  verzögert die Einw. der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , wie SCHEURER-KESTNER feststellte.

Daß CONROY [vgl. weiter unten] diesen Einfluß nicht fand, liegt an der niedrigen Temp. von  $250^{\circ}$ , bei der er arbeitete, und bei der der Einfluß noch nicht statthabte. Bei  $338^{\circ}$  ist die verzögernde Wrkg. derartig, daß nach anfänglich geringer Lsg. das Gew. des Metalles sich nicht mehr ändert, solange noch einige mg  $\text{NH}_3$  zugegen sind; dann nimmt die Lsg. allmählich wieder ihren Fortgang. [Erklärung dieser Erscheinung im Original.] Bei Anwendung von Platinschwamm statt Platinfolie kann man völliges Lösen erreichen (etwa in 50 Stunden), unter B. von  $\text{Pt}(\text{SO}_4)_2$  und  $\text{SO}_2$ . DELÉPINE (*Compt. rend.* 141, (1905) 1013 [I]; II). Läßt man sd. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sehr lange ihre lösende Wrkg. auf das Pt ausüben, so erhält man äußerst dunkle, in der Kälte rotbraune, in der Hitze fast schwarze Sulfat-Lsgg. Man kann so 20 g Pt in 100 ccm Säure lösen. Nach langem Kochen werden die konz. Lsgg. beim Kochen nach Zugabe von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  unvollständig reduziert. Das Pt ist in der Lsg. wohl als ein saures Sulfat (das weniger reduzierbar ist als ein normales Salz) vorhanden. Gibt man  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zu und kocht, so entfähren sich die Lsgg. vollständig und behalten nur noch 0.01 g Metall auf 100 ccm Säure. Nach Verd. mit dem vierten Teil W. trüben sich die Lsgg. beim Erhitzen plötzlich bei  $280^{\circ}$  bis  $290^{\circ}$  und lassen, bei weiterem Erhitzen, Metall ausfallen. Sehr konz. Lsgg. scheiden nach 1 Monat orangefarbene dünne um einen Mittelpunkt vereinigte Nadeln aus. An der Luft geben sie nach etwa 12 Stunden einen Nd. von orangefarbenen parallelogrammförmigen lamellaren Kristallen, einem Hydrat der eben erwähnten Nadeln, die sich an der Luft in diese Kristalle umwandeln. DELÉPINE (*Compt. rend.* 142, (1906) 631). Bei Angriff von Pt durch sd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bilden sich  $\text{SO}_2$  und Verbb. des dreiwertigen Pt. [Näheres s. bei  $\text{Pt}(\text{OH})(\text{HSO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Pt}(\text{OH})_2\text{HSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .] Durch O wird die Rk. begünstigt, aber nicht bedingt. DELÉPINE (*Compt. rend.* 150, (1910) 104; *Bull. soc. chim.* [4] 7, (1910) 104). — Die Löslichkeit in  $250^{\circ}$  bis  $260^{\circ}$  w. 95% ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  beträgt nach 28 Stunden 0.04 g. J. T. CONROY (*J. Soc. Chem. Ind.* 22, (1903) 465). Der Angriff von Handelsplatin durch reine konz. (94% ig.)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  beim neunstündigen Erhitzen auf  $400^{\circ}$  beträgt auf 1 qdm in der Stunde in der Leere 0.001 g, in O 0.124 g; von reinem Pt in der Leere 0.0006 g, in O 0.0227 g (dabei wird das Handelsplatin stark moiriert, das reine nur dekapiert); von reinem Pt in einer etwa 2% Anhydrid enthaltenden  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.0265 g, in einer 98.6% ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.0076 g, in 96.75% ig. 0.0014 g (wobei die Temp. eine Stunde lang etwa  $450^{\circ}$  betrug). Aus den Verss. läßt sich schließen, daß bei Säuren von einer Konz., wie sie die Industrie liefert, der O der Luft es ist, der als oxydierendes Agens wirkt, während bei Säuren von noch höherer Konz. das freie in der Säure enthaltene  $\text{SO}_2$  den zur Oxydation notwendigen O liefert. L. QUENNESSEN (*Compt. rend.* 142, (1906) 1341; *Bull. soc. chim.* [3] 35, (1906) 620). — Je 1000 kg  $\text{H}_2\text{SO}_4$  lösen (bei der Konz. in gewöhnlichen Apparaten) 2 g Pt, und 5 g bei Ggw. von viel  $\text{HNO}_3$ . A. SCHEURER-KESTNER (*Mechan. Mag.*, April 1866; *J. Franklin Inst.* [3] 52, (1866) 69, 471). Der Gewichtsverlust der Platinapparate bei der Konz. von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  liegt nicht an einer einfachen mechanischen Wrkg.; das gesamte gelöste Pt findet sich in der sauren Lsg. Wenn die Säure frei von nitrosen Prodd. ist, so löst sie bei Konz. bis 93% bis 94% 1 g Pt auf die Tonne Säure, bis 98% 6 bis 7 g, bei 99½% etwa 9 g. Enthält die Säure jedoch nitrose Prodd., so löst sich das Metall in viel beträchtlicherem Maße. Mit Ir legiertes Pt widersteht der Einw. der Säure besser als reines: In 57 Tagen verloren zwei Gefäße aus reinem und aus mit Ir im Verhältnis 1:3 legiertem Pt in sd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  19.66% und 8.88% ihres Gew. [Einzelheiten im Original.] SCHEURER-KESTNER (*Compt. rend.* 81, (1875) 892; *Bull. soc. chim.* [2] 24, (1875) 505). Gegenüber E. HARTMANN u. F. BENKER (*Z. angew. Chem.* 16, (1903) 1152), die obige Zahlenangaben wiederholen, führt für 94% ige Säure 0.6 g, für 97% ige 2.0 g als mittleren Verlust auf 1 Tonne an W. C. HERAUS (*Z. angew. Chem.* 16, (1903) 1201). Geht man mit der Konz. der Säure über das Monohydrat hinaus, so steigt die Löslichkeit des Pt in noch weit höherem Grade, bis 1 kg auf die Tonne rauchender (Nordhäuser) Schwefelsäure. Alle diese Zahlen hängen von der Form der angewandten Apparate und der Oberfläche des Metalls, die in Berührung mit der Säure ist, ab: Mit einer Säure von derselben Reinheit läßt sich die Löslichkeit des Metalls auf den vierten Teil oder noch tiefer erniedrigen. So ist in den Apparaten von Kessler der Gew.-Verlust des Metalls auf

die Tonne gewöhnlicher Säure 0.100 bis 0.150 g, für eine sehr konz. Säure von 98 bis 99%, 1 bis 1.5 g. SCHEURER-KESTNER (*Compt. rend.* 86, (1878) 1082; *Bull. soc. chim.* [2] 30, (1878) 28; *J. Pharm. Chim.* 28, (1878) 170). Eine völlig reine (von nitrosen Prodd. freie)  $H_2SO_4$  löst das Pt nicht auf, nitroshaltige löst es um so mehr, je größer die Konz. der Säure ist. Die Säure aus den Bleikammern greift das Pt selbst bei Ggw. von überschüssiger  $H_2SO_3$  an, die nicht auf die salpetrige Säure wirkt. [Einzelheiten im Original.] SCHEURER-KESTNER (*Compt. rend.* 91, (1880) 59). Die Löslichkeit in nitrithaltiger  $H_2SO_4$  beruht auf der Oxydation des Pt durch  $HNO_2$ . WÖHLER (I, 35). Pt ruft die Zerstörung von  $(NH_4)_2SO_4$  durch sd.  $H_2SO_4$  hervor, indem es von der  $H_2SO_4$  zu  $Pt(SO_4)_2$  gelöst wird:  $3Pt(SO_4)_2 + 2(NH_4)_2SO_4 = 2N_2 + 3Pt + 8H_2SO_4$ . Infolge dieser Einw. darf Pt bei der Bestimmungsmethode von N nach Kjeldahl nicht angewandt werden. [Einzelheiten im Original.] DELÉPINE (I, 886; II). Ein Gemisch von 1 T.  $HNO_3$  (D. 1.436) mit 5 T.  $H_2SO_4$  (D. 1.84) entwickelt bei Einw. auf Na im Kontakt mit Pt Gas nur am Pt, während das Na völlig blank bleibt. G. J. BURCH u. J. W. DODGSON (*Chem. N.* 69, 225; *C.-B.* 1894 I, 1073). — Pt wird (im Gegensatz zu Au) beim Erhitzen mit  $KMnO_4$  und konz.  $H_2SO_4$  nicht gelöst. A. H. ALLEN (*Chem. N.* 25, 85; *C.-B.* 1872, 308). — Die aus gegossenem Pt gefertigten Kessel sind für die Fabrikation der  $H_2SO_4$  haltbarer als die geschmiedeten. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE u. DEBRAY (*Compt. rend.* 54, (1862) 1139; *J. prakt. Chem.* 87, (1862) 293). — Mit Pt überzogenes Zn löst sich schon in  $H_2SO_4$  von 60°, die auf 1 T. Säure 7000 T. W. enthält. C. GOURDON (*Compt. rend.* 76, (1873) 1250). [S. a. bei den Legierungen des Pt mit Zn und mit Pb.]

d) *Salzsäure*. — Gefälltes Pt ist in Berührung mit Luft l. in h. konz. HCl. SAINTE-CLAIRE DEVILLE u. STAS. Verd. HCl löst Platinschwarz bei Luftabschluß teilweise (bis 10 bis 18%), von O völlig befreites jedoch nicht mehr. C. ENGLER u. L. WÖHLER (*Z. anorg. Chem.* 29, (1902) 5). Mit Fe, Zn, H oder Natriumformiat gefälltes Pt (und Platinmetalle, besonders Pd [s. dieses] und Rh) ist in HCl bei Ggw. von Luft auffallend ll. bzw. oxydierbar. [Näheres im Original.] TH. WILM (*Ber.* 14, (1881) 636). Beim Befeuchten von Platinmohr auf einem Filter mit wss. HCl wird das Filter gelb. Wäscht man dann, so läuft ein gelbes,  $PtCl_4$  enthaltendes Filtrat ab. Später aber wird, selbst beim Waschen mit HCl, das Filtrat wieder klar. Die Lsg. von Pt hat aufgehört und beginnt erst wieder, nachdem man das Metall einige Zeit der Luft ausgesetzt hat. Wahrscheinlich ist es möglich, auf diese Weise den Mohr völlig in Lsg. zu bringen. Ebenso verhält sich Platinschwamm, wenn auch nicht so ausgesprochen. W. L. DUDLEY (*Proc. Am. Assoc. Adv. Sci.* 1893, 105; *J. Am. Chem. Soc.* 15, (1893) 273). In fein verteilterm Zustande ist Pt auch bei Luftabschluß in einer Atm. von  $CO_2$  in konz. HCl l., doch erst nach 24-stündigem Erhitzen auf 200° im geschlossenen Rohr, und auch dann nur in geringer Menge, 1 mg Pt in 20 ccm (=  $\frac{1}{200}$  % Pt). WÖHLER (*Ber.* 36, (1903) 3483). Die Einw. von HCl im Verein mit dem oxydierenden Einfluß der Luft auf gefällte Platinrückstände selbst bei gewöhnlicher Temp. während bloßem Stehenlassen dauert fast unbeschränkte Zeit, sodaß es wahrscheinlich ist, daß sich ein solches durch H gefälltes Gemenge von Platinmetallen oder ein solches unmittelbar aus der Mutterlauge von  $(NH_4)_2PtCl_6$  durch Fe erhaltenes schließlich völlig lösen läßt. Diese Einw. erstrukt sich außer auf ein Gemenge von mit unedlen Beimengungen vermischten Platinmetallen selbst auf die an und für sich in reinem Zustande in Königswasser unl. Metalle Rh und Ir, wenn sie in fein verteilter Form vorliegen. Bei den mit H ausgeschiedenen Metallen ist während der langsamen Einw. von HCl in der Kälte keine Gasentwicklung zu bemerken. Das fast homogene Pulver quillt dabei oft zu warzenförmigen Gebilden auf, die beim Uebergießen mit W., wodurch die Lsg. sich schön himbeerrot färbt, wieder zum ursprünglich gleichförmigen Pulver zerfallen. Mit der wachsenden Zahl der salzsauren Auszüge werden die Lsgg. immer reiner tiefrot.

Zwar gehen die Metalle in einer gewissen Reihenfolge in Lsg. (der Farbenwechsel der Auszüge geht von gelbgrün über gelbbraun, rötlichbraun bis rein dunkelrot), doch läßt sich eine Trennung der Metalle von einander so nicht ausführen. [Einzelnheiten und nähere Angaben im Original.] WILM (*Zur Chem. d. Platinmetalle, Magister-Abhandlung, Dorpat (St. Petersburg) 1882*, 39). — Reines Pt (Blech) wird von rauchender HCl unter dem Einfluß des Lichts angegriffen (in der Dunkelheit nicht). Bei Ggw. von  $MnCl_2$  ist die Angreifbarkeit unter vergleichbaren Mengen etwa doppelt so groß wie in seiner Abwesenheit. Doch ist die Ggw. zum Lösen nicht notwendig. M. BERTHELOT (*Compt. rend.* 138, (1904) 1297; *Ann. Chim. Phys.* [8] 3, (1904) 299). — Beim Lösen von elektrolytisch auf Pt abgeschiedenem Fe in HCl geht stets etwas Pt in Lösung. H. KINDER (*Chem. Ztg.* 30, (1906) 631). — Eine Einw. von HCl in verschiedenen Lösungsmitteln:  $CHCl_3$ ,  $CCl_4$ ,  $C_2H_5Cl$ ,  $C_6H_6$ ,  $SiCl_4$ ,  $SnCl_4$ ,  $PCl_5$ ,  $SbCl_5$ ,  $S_2Cl_2$ ,  $SOCl_2$  auf Pt oder Pd konnte nicht wahrgenommen werden. HCl in  $AsCl_3$  wirkt ein, aber nicht mehr als reines  $AsCl_3$ . H. E. PATTEN (*J. Phys. Chem.* 7, (1903) 172).

ε) *Königswasser*. — L. in Königswasser bei überschüssiger HCl zu  $H_2PtCl_6$ , bei sehr überschüssiger  $HNO_3$  zu Platinichlorid-Stickstoffoxyd. Ähnlich verhält sich ein Gemisch von  $HNO_3$  und HBr. [Ältere Angabe.] Löst sich (im Gegensatz zu Au) nicht in einem Gemisch von Nitrose und HCl (1:1). H. BORNTRÄGER (*Repert. anal. Chem.* 7, (1887) 741; *C.-B.* 1888, 100). Pt löst sich nur in Königswasser, das NO enthält. E. MILLON (*Compt. rend.* 14, (1842) 906). Durch starken Druck kann das Lösungsvermögen des Königswassers gegen Platinerz erhöht werden. H. DULLO (*J. prakt. Chem.* 78, (1859) 369; *Dingl.* 157, (1860) 152; *Chem. N.* 1, (1860) 204; *J. Chim. méd.* [4] 6, (1860) 259; *Chem. techn. Mitth. (Elsner)* 10, (1860/61) 126). Nur wl. in Königswasser bei Ggw. größerer Mengen von K-Salzen. TH. W. RICHARDS u. A. STAEHLER (*Ber.* 39, (1906) 3611; *C.-B.* 1907 I, 9). Aus einer Legierung von Pt mit Ir wird durch Königswasser nicht sämtliches Pt herausgelöst; viel bleibt beim Iridium. A. MUCKLÉ u. F. WÖHLER (*Ann.* 104, (1857) 368; *J. prakt. Chem.* 73, (1858) 318; *Dingl.* 149, (1858) 237). Pt widersteht in Legierung mit Ir der Einw. von Königswasser sehr stark. J. W. MALLETT (*Proc. Roy. Soc. [A]* 80, (1908) 83). — Ueber die Einw. von Königswasser auf Pt s. a. T. A. EDISON (*Scient. Amer.* 41, (1879) 216; *Chem. Ztg.* 3, (1879) 650).

ζ) *Verschiedene Säuren*. — Unl. in  $H_2SeO_4$ . E. MITSCHERLICH (*Pogg.* 12, (1828) 630; s. a. *Pogg.* 9, (1827) 630; *Ann. Chim. Phys.* 36, (1827) 100). — HJ greift so gut wie nicht an. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE (*Compt. rend.* 42, (1856) 894; *Ann.* 101, (1857) 196; *J. prakt. Chem.* 69, (1856) 420). Schwamm löst sich in HJ- (und J-)Lsg. zu  $PtJ_4$ . [Näheres s. dort.] W. PULLINGER (*Ber.* 24, (1891) 2294). —  $HJO_3$  wirkt nicht ein. A. CONNELL (*Edinb. phil. J.* 11, (1831) 72; *Schw.* 62, (1831) 495; *Am. J. sci. (Sill.)* 21, (1832) 376). — Konz.  $H_3PO_4$  greift beim Erhitzen an der Luft an, bei Luftabschluß nicht. HÜTTNER (*Z. Instrum.* 26, (1906) 191; *Z. anorg. Chem.* 59, (1908) 216). — Trichloressigsäure in der Lsg. in Nitrobenzol wirkt nicht ein. J. H. MATHEWS (*J. Phys. Chem.* 9, (1905) 659).

d) *Salzlösungen*. — Reduziert  $FeCl_3$  zu  $FeCl_2$ . A. BÉCHAMP u. C. SAINT-PIERRE (*Compt. rend.* 52, (1861) 757; *J. prakt. Chem.* 84, (1861) 382). Die Abgabe des Cl durch die Lsg. von  $FeCl_3$  bei Ggw. von Pt liegt nicht an dem Pt, sondern erfolgt auch ohne dieses beim Kochen, indem die Lsg. konzentrierter wird. PERSONNE (*Bull. soc. chim.* 4, 65; *J. B.* 1862, 196). S. dagegen die Erwiderung von SAINTPIERRE (*Bull. soc. chim.* 4, 74; *J. B.* 1862, 80), in der er die früheren Angaben völlig aufrecht hält.  $FeCl_3$  in saurer Lsg. ist auf Pt ohne Einfluß. C. MARIE (*Compt. rend.* 146, (1908) 476). Ueber die Reduktion von  $FeCl_3$  durch Pt zu  $FeCl_2$  s. a. H. SCHILD (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 47, 251; *C.-B.* 1888, 1166); von  $FeCl_3$



und AgCl durch Pt D. TOMMASI (*Rend. Ist. Lombardo* [2] **11**, (1878) 281; *J. Pharm. Chim.* [4] **29**, (1879) 291). Reduktion von Ferrisalz-Lsgg. durch amalgamiertes Zinkblech und Platinblech: A. L. BEEBE (*Chem. N.* **53**, 269; *C.-B.* 1886, 601). — Pt vermag auch dem AuCl<sub>3</sub> und PdCl<sub>4</sub> das Cl zu entziehen. Erhitze man Pt mit diesen Chloriden in verschlossenen Röhren (um den Staub der Luft auszuschließen) auf 100°, so wurden in 18 bis 20 Stunden von 1.177 g Pt in der Lsg. des PdCl<sub>4</sub> 0.002 g Pt gelöst, wobei sich am Boden der Röhre metallisches Pd reduziert fand, während von 1.5820 g in AuCl<sub>3</sub>-Lsg. nach 18 Stunden zwar keine Fällung erhalten wurde, das Blech aber schwach vergoldet war (es wog 1.5855 g) und die Fl. Pt gelöst enthält. SAINTPIERRE (*Compt. rend.* **54**, (1862) 1079; *J. prakt. Chem.* **90**, (1863) 381). — Ueber das Gleichgewicht von Pt mit PtCl<sub>2</sub>-Lsg. (Auflösung von Pt unter Verbrauch von Platinisalz und B. von Platosalz) s. E. BOSE (*Z. Elektrochem.* **14**, (1908) 314). — Pt wird deutlich oxydiert (allerdings in geringerem Maße als auf elektrolytischem Wege) durch 2.5% K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in 10% ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 5% KMnO<sub>4</sub> in 2% ig. NaOH (sowie in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), n. K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 12% K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> in 2% ig. NaOH, HNO<sub>3</sub>, KClO<sub>3</sub> in n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Nicht merklich dagegen wird es oxydiert durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in saurer oder alkal. Lsg. und 5% FeCl<sub>3</sub> in 3% ig. HCl. Das gebildete Oxyd läßt sich kolorimetrisch nachweisen durch Lösen in w. verd. etwas KJ enthaltender HCl. C. MARIE (*J. Chim. Phys.* **6**, 596; *C.-B.* 1908 II, 1498). — Pt ist in Lsgg. von KCN völlig unlöslich. H. RÖSSLER (*Z. Chem.* 1866, 175; *Z. anal. Chem.* **5**, 403; *Bull. soc. chim.* [2] **6**, 323; *J. B.* 1866, 292). Wird von konz. sd. Lsg. von KCN angegriffen, indem es unter Entw. von H<sub>2</sub>, dessen Vol. genau im Verhältnis zur gelösten Menge Pt steht, in K<sub>2</sub>Pt(CN)<sub>4</sub> übergeführt wird. [Ueber die thermischen Vorgänge s. das Original.] In W. gelöstes Hg(CN)<sub>2</sub> wird durch Pt selbst beim Sieden nicht ausgefällt. Gibt man jedoch nur wenig KCN hinzu, so scheidet sich Hg unmittelbar ab, indem es sich mit dem Pt verbindet. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE u. J. H. DEBRAY (*Compt. rend.* **82**, 241; *C.-B.* 1876, 194). Die Löslichkeit des Platinschwamms in einer etwa 10% ig. Lsg. von KCN ist bei gewöhnlicher Temp. sehr gering (in 8 Tagen beim häufigen Umschütteln nur 1.4 mg), wird aber durch Anwendung von h. konz. Lsg. des KCN bedeutend erhöht (bei etwa 5-stündigem Kochen 0.0715 g). Durch Ggw. von Alkaliamalgam wird das Lösen erheblich beschleunigt (bei Ggw. von K-Amalgam in etwa 4 Stunden bei gewöhnlicher Temp. 0.0236 g), durch Hg allein nicht. Das Lösen erfolgt auch unter Ausschluß von O und findet unter Entw. von H<sub>2</sub> statt. Das Pt verhält sich also in diesem Falle wie ein unedles Metall, das W. in alkal. Lsg. zu zers. vermag. [Kritik der Verss. von DEVILLE u. DEBRAY im Original.] Die Ursache des Lösens ist jedenfalls in der äußerst geringen Dissoziation der komplexen Platincy anverbindungen zu suchen, durch die ein „Wegfangen“ der Platinionen stattfindet und die B. neuer Platinionen begünstigt wird. F. GLASER (*Z. Elektrochem.* **9**, (1903) 15). Ist als rauhes Blech l. in sd. KCN-Lsg. (0.030 g für 1 ccm und Stunde). Poliertes Blech ist weniger l. als das rauhe; in der Kälte ist die Löslichkeit Null, sie beginnt erst bei 100°. A. BROCHET u. J. PETIT (*Compt. rend.* **138**, (1904) 1095; *Z. Elektrochem.* **10**, (1904) 741, 913; *Bull. soc. chim.* [3] **31**, (1904) 1255; *Ann. Chim. Phys.* [8] **3**, (1904) 433). Die Löslichkeit von Mohr in KCN-Lsg. wird durch Ggw. von O oder H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> erhöht. L. WÖHLER (*a. a. O.*, 3502). — Eine Einw. von Kupferoleat auf Pt findet in keinem der untersuchten Lösungsmittel statt. SAMMIS (*J. Phys. Chem.* **10**, (1906) 606).

e) *Verschiedenes.* — Wss. Cl löst das Pt langsam. [Ältere Angabe.] — Wss. und salzsaure Br-Lsg. ist ohne jede Wirkung. P. WAAGE (1871) bei R. WAGNER (*C.-B.* 1875, 713 [Original.]). — Taucht man sorgfältig gereinigte Pt-Platten in Lsgg. von kolloidem Cu, so schlägt die rote Farbe des Tyndall'schen Bündels in kurzer Zeit in Weiß um. Anscheinend wird dabei das kolloide Cu durch das Pt in metallischem Zustand niedergeschlagen und durch kolloides Pt ersetzt. Diese Vermutung wird durch ultramikroskopische

Unterss. bestätigt. M. PHILIPSON (*Bull. Acad. Belg.* 1912, 580; *C.-B.* 1913 I, 383). Pt in Plattenform fällt kolloides Ag nicht. PHILIPSON (*Z. Chem. Ind. Koll.* 11, 49; *C.-B.* 1912 II, 2034).  $H_2S$  und  $(NH_4)_2S$  bilden mit Pt wohl ein Sulfid, da das Pt nach der Einw. nicht mehr amalgamierbar ist.  $H_2CrO_4$  macht es dann wieder amalgamierbar. W. SKEY (*Trans. New Zealand Inst.* 3, (1870) 216; *Chem. N.* 22, (1870) 282). — Wird in reinem Zustande von Nitrosylchlorid in der Kälte nicht angegriffen, gibt aber beim mehrtägigen Erwärmen damit auf  $100^\circ$   $PtCl_4 \cdot 2NOCl$  [s. dieses]. J. J. SUDBOROUGH (*J. Chem. Soc.* 59, (1891) 663). — Im zugeschm. Rohr bei gewöhnlicher Temp. wird Pt in Drahtform von Sulfurylchlorid nicht angegriffen; selbst nach mehrstündigem Erhitzen auf  $150^\circ$  ist das Aussehen nur wenig verändert. Nach mehrtägigem Erhitzen auf diese Temp. aber finden sich in der Fl. viele kleine rotbraune Kristalle von  $PtCl_4$  [s. dieses]. H. B. NORTH (*Bull. soc. chim.* [4] 9, (1911) 647). — Wird durch  $AsCl_3$  geschwärzt. H. E. PATTEN (*J. Phys. Chem.* 7, (1903) 170). — Pt scheidet aus salzsaurem Wismutpolonium und aus RaD und RaF enthaltenden Radiobleichlorid-Lsgg. RaF (Radiotellur) ab. K. A. HOFMANN u. V. WÖLFEL (*Ber.* 40, (1907) 2426). — Reduziert die Lsg. von  $HgCl_2$  in Aethylacetat nicht. E. ALEXANDER (*Rkk. von Salzen in Aethylacetat, Dissert., Gießen 1899*, 7). — Wird in 192 Stunden von Rotwein nicht angegriffen. CARPENÉ (*Boll. Soc. Gen. dei Vinicoltori ital.* 3, 482; *C.-B.* 1888, 1450).

C. Feste Stoffe, ihre Schmelzen und Dämpfe. a) Elemente. — Gibt beim Erhitzen mit Schwefel PtS [s. dieses]. E. DAVY. Gasförmiger S wirkt bei  $950^\circ$  bis  $1240^\circ$  nicht besonders stark auf Pt ein. G. PREUNER (*Z. anorg. Chem.* 55, (1907) 282). B. von Platinsulfid in fl. S [Näheres bei Pt und S]: A. WIGAND (*Ber. d. physik. Ges.* 6, 495; *C.-B.* 1908 II, 1803). — Mit Selen bildet Platinschwamm beim Erhitzen ein Selenid [s. dieses]. BERZELIUS. Ueber die Verwandtschaft von S und Se zu Pt s. A. ORLOWSKY (*J. russ. phys. Ges.* 13, 547; *Ber.* 14, 2823; *J. B.* 1881, 24; *C.-B.* 1882, 145). — Verhalten gegen Jod s. oben bei A, e,  $\delta$ ). — Ein glühender Platin-draht wird durch Phosphor sofort zerstört. W. R. HODGKINSON u. F. K. S. LOWNDES (*Chem. N.* 58, (1888) 223). Besonders gefährlich sind für Pt Dämpfe von P. [Einzelheiten, besonders bezüglich der Zerstörung von Thermoelementen, im Original.] H. LE CHATELIER (*Mesure des températures élevées, Paris 1900; Min. Ind.* 9, (1901) 522). Beim Erhitzen von Pt mit P im geschlossenen Rohr steigt der Druck zuerst infolge des verdampfenden P an und fällt (im Augenblicke der Einw.) dann plötzlich. So ergibt sich die Temp. der B. von Platinphosphid zu etwa  $600^\circ$ . Aus  $Mg_2P_2O_7$  durch Erhitzen mit Platinblech gebildeter Phosphordampf wirkt auf reines Pt bei  $910^\circ$  ein; auch schon bei  $900^\circ$ , jedoch langsamer. Für sehr dünne Folie ist die Temp. noch etwas niedriger. W. C. HERAEUS (*Z. angew. Chem.* 1902, 919). Im übrigen s. über die Phosphide des Pt und die Rk.-Prodd. bei der Einw. von P auf Pt bei Pt und P. — Bor nimmt bei seiner B. aus fein gepulverter Borsäure und K in Platingefäßen eine beträchtliche Menge des Pt auf. H. MOISSAN (*Compt. rend.* 114, (1892) 320). Pt gibt beim Zusammenschmelzen mit beiden Modifikationen des B vor dem Lötrohr ein Platinborid. [Näheres bei diesem.] F. WÖHLER u. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE (*Compt. rend.* 43, (1856) 1086). — Nimmt beim Erhitzen auf Rotglut keinen Kohlenstoff [s. a. Abschnitt A, g)] auf, J. B. BOUSSINGAULT (*Compt. rend.* 82, (1876) 591; *Ann. Chim. Phys.* [5] 8, (1876) 175); verbindet sich mit C (Lampenruß) nicht. A. COLSON (*Compt. rend.* 93, 1074; *J. B.* 1881, 79; *C.-B.* 1882, 137). Beim Glühen von Pt über einer Spirituslampe setzt sich an den Stellen, wo das Innere der Flamme mit dem Metall in Berührung kommt, ein Ruß an, bei dessen Verbrennung etwas Pt als Rückstand übrig bleibt. BERZELIUS.

Läßt sich in Berührung mit C im Essenfeuer schmelzen, CHENEVIX u. DESCOTILS (*Ann. Chim.* 67, (1808) 89); doch scheint es hierbei nicht C, sondern Si aufzunehmen. S. M. JÖRGENSEN (*ds. Hdb.*, 6. Aufl., III, 1072). [Näheres s. bei Pt und Si; vgl. jedoch auch die Angaben bei Platincarbid.] Pt wird von C (Ruß aus leichtem Teeröl mit etwas SiO<sub>2</sub> und einer gewissen Menge Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) beim Glühen sehr merklich angegriffen. A. REMONT (*Bull. soc. chim.* [2] 35, (1881) 486). [Im Uebrigen s. die Angaben bei Platincarbid.] — Pt geht, wenn man geschm. Kalium im Luftstrom darauf verbrennt, in großer Menge als Kaliumplatinat in Lösung. K. A. HOFMANN u. H. HIENDLMAIER (*Ber.* 39, (1906) 3184). Wird durch K oder Natrium bei höheren Tempp. leicht und unter Erglühen unter B. der betreffenden Legierungen angegriffen. DAVY bei OSTWALD (*Elektrochemie*, Leipzig 1896, 206). Pt ist unl. in Natrium. C. T. HEYCOCK u. F. H. NEVILLE (*J. Chem. Soc.* 55, 666; C.-B. 1889 II, 1043). Wird durch Dämpfe der Alkalimetalle sehr stark angegriffen. J. DEWAR u. A. SCOTT (*Chem. N.* 40, (1879) 294). Auch in einer N-Atm. greifen die Dämpfe von Na schon bei beginnender Hellrotglut an, viel intensiver noch bei stärkster Gelbglut. V. MEYER (*Ber.* 13, (1880) 392). Na dringt bei höherer Temp. sehr leicht in Pt ein. Bringt man das so behandelte Pt dann in eine Fl., die das Na fortnimmt, so bleibt das Pt in erheblich aufgelockertem Zustand zurück. Von einem Blech von 7 cm Länge, 2 cm Breite und etwa 8 g Gew., das in geschm. Na im bedeckten eisernen Gefäß einige Minuten auf Rotglut erhitzt worden war, fielen bei Einw. von A. nach dem Erkalten etwa 0.8 g Pt als Pulver nieder, während das Blech in einem Zustand zurückblieb, als ob es platinirt worden wäre. M. SACK (*Z. anorg. Chem.* 34, (1903) 313). — Silicium greift Pt bei hoher Temp. sehr leicht an. [Einzelheiten im Original.] SAINTE-CLAIRE DEVILLE (*Ann. Chim. Phys.* [3] 49, (1857) 62; *J. Pharm. Chim.* [3] 31, (1857) 116). Ebenso wie P [s. oben] sind Dämpfe von Si für Pt besonders gefährlich. LE CHATELIER. [Näheres s. bei Platinsilicid.] — Ein glühender Platindraht wird von Arsen sofort zerstört. HODGKINSON u. LOWNDES. [Weitere Angaben bei Platinarsenid.] — Pt wird sehr leicht von geschm. Germanium zerfressen. WINKLER bei V. MEYER (*Ber.* 20, (1887) 499); MEYER. — Löst man, nach dem Zusammenschmelzen von Platinerzen mit Zink oder auch mit andern Metallen, den erhaltenen Zinkkönig in einer Säure, so hinterbleibt ein schwarzes Pulver, das nach dem Trocknen in vielen Fällen explodiert. Diese Tatsache wurde zuerst von COLLET-DESCOTILS (*Mém. Soc. d'Arcueil* I, 370; *Gilb.* 27, (1807) 233) an dem Rückstand festgestellt, den er nach dem Schmelzen von 4 T. Zn mit 1 T. rohem Pt aus der entstandenen fein gepulverten Legierung durch wiederholtes Herauslösen des Zn mit erst k., dann w. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhielt. Er verlor durch Behandlung mit HCl seine explosiven Eigenschaften. Durch Schmelzen mit 2 T. Zn und folgende ähnliche Behandlung wie bei COLLET-DESCOTILS erhielt DÖBEREINER (*Pogg.* 37, (1836) 548) ein in der Hitze verpuffendes Metallpulver; ähnlich auch BUNSEN (*Ann.* 146, (1868) 275), der die Explosivität der aus dem Zn abgeschiedenen Metalle als auf einem allotropen Zustand beruhend ansah. Aus den reinen Metallen (nicht den Erzgemischen) erhielten DEVILLE u. DERRAY (*Compt. rend.* 94, (1882) 1557) sowie DERRAY (*Compt. rend.* 90, (1880) 198; 104, (1887) 1470, 1580, 1667) explosive Rückstände nur bei Rh, Ir und Ru, nicht bei Pt, Pd und Os. Kurze Andeutungen über hierher gehörige Erscheinungen noch bei FARADAY u. STODART (*Phil. Trans.* 112, (1822) 253; *Phil. Mag.* 60, (1822) 863); FARADAY (*Researches*, London 1859, 77). E. COHEN u. TH. STRENGERS (*Z. physik. Chem.* 61, (1908) 699). [Ausführliche Literatur-Uebersicht auch bei STRENGERS (*De explosive Platinmetalen*, Dissert., Utrecht 1907).] [Ins Einzelne gehende Angaben über die explosiven Platinmetalle siehe bei den einzelnen Metallen.] Die Explosion der explosiven Platinmetalle beruht auf der Vereinigung des in ihnen okkludierten H und O zu H<sub>2</sub>O. COHEN u. STRENGERS (*a. a. O.*, 752); STRENGERS. Ueber die Explosivität von Platinmetallen vgl. a. TH. WILM (*J. russ. phys. Ges.* 18, (1886) 376; *Ber.* 19, (1886) 951). — Pt löst sich unter sehr großer Wärmeentwicklung schon von etwa 800° an in Cer, wenn man es als dünnen zusammengehämmerten Draht darin einträgt. Die Löslichkeit be-

trägt bis zu 90%, wobei die auftretende Wärme genügt, um die Legierung im Augenblick der B. zum Schmelzen zu bringen. Eine 25% Pt enthaltende Legierung ist hart und spröde und übertrifft an pyrophorer Kraft jedes im Handel befindliche Pyrophormetall. H. KELLERMANN (*Die Ceritmetalle und ihre pyrophoren Legierungen, Halle a. S., 1912, 88*). Ueber Legierungen mit Cer vgl. a. A. HIRSCH (*J. Ind. Eng. Chem.* **3**, 880; *C.-B.* 1912 I, 1286). [Näheres ds. Hdb. VI.] — Sämtliche flüchtigen Metalle greifen das Pt (und seine Verbb.) unter dem Einfluß der zur Verflüchtigung nötigen Hitze an. Zn, Sb, Cu und Ag geben bei ihrer Schm.-Temp. genügend Dämpfe ab, um Pt anzugreifen. LE CHATELIER. — [Ueber die Einw. der hier nicht angegebenen Elemente auf Pt s. die einzelnen Legierungen.]

b) *Oxyde.* — Pt wird beim Erhitzen durch  $K_2O_4$  oxydiert. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. — Wird von  $Li_2O$  bei Ausschluß von Luft, DITTMAR (*J. Soc. Chem. Ind.* **3**, (1884) 138; **7**, (1888) 730), selbst bei Weißglut, TROOST, nicht angegriffen. — Wird durch  $Li_2O$  und lithiumreiche Schmelzen angegriffen; färbt dabei das beim Zusammenschmelzen von  $Li_2CO_3$  mit Sand erhaltene  $Li_4SiO_4$  (aus dem Platintiegel herausgelöst) grünlich. R. RIEKE u. K. ENDELL (*Sprechsaal* **43**, (1910) 683; *C.-B.* 1911 I, 7). — Geschm.  $Na_2O_2$  greift schnell an. W. L. DUDLEY (*J. Am. Chem. Soc.* **18**, 901; *C.-B.* 1896 II, 999). Wird Pt in schwammigem oder fein verteiltem Zustand mit  $Na_2O_2$  innig gemischt, so verbrennt es beim Erhitzen auf Rotglut etwa wie Zunder. Wird die Verbrennung an einem Punkte des Gemisches eingeleitet, so pflanzt sie sich schnell durch die ganze M., die dabei zu glänzender Rotglut erhitzt wird, fort. Ein Tiegel aus Pt hält nur sehr wenige Schmelzungen von  $Na_2O_2$  aus. [Näheres s. bei  $Pt_2O_3, 2H_2O$ .] DUDLEY (*Am. Chem. J.* **28**, (1902) 64). Beim Erhitzen von sehr feinem Pulver oder von Schwamm im Nickeltiegel mit  $Na_2O_2$  bildet sich in W. unl. Natriumplatinat. LEIDIÉ u. QUENNESSEN (*Bull. soc. chim.* [3] **27**, (1902) 181). — Geschm. festes BaO und SrO enthaltendes Alkalisalz greift merklich an. O. SACKUR (*Z. physik. Chem.* **78**, (1912) 567). — [Ueber die Einw. von  $SiO_2$  bei Ggw. von C oder andern Reduktionsmitteln auf Pt bei höheren Temp. s. die Angaben bei Platinsilicid.] — Oxydation des Pt durch Braunstein: H. ROSE (*Schw.* **29**, (1820) 282). — Einw. von Pt auf  $As_2O_3$ : A. F. GEHLEN (*Schw.* **20**, (1817) 353).

c) *Hydroxyde.* — Gibt beim Schmelzen mit KOH Kaliumplatooxyd [s. dieses]. BERZELIUS. Wird beim Schmelzen mit KOH oxydiert. G. BISCHOF (*Schw.* **45**, (1825) 209). Wird von schmelzendem KOH, NaOH oder  $Ba(OH)_2$  selbst bei Rotglut nicht angegriffen, sobald die Luft abgeschlossen ist. Bei Luftzutritt erfolgt jedoch Einw., die durch B. von Peroxyd zu erklären ist. [Näheres im Original.] W. DITTMAR (*Z. anal. Chem.* **24**, (1885) 76). Auch bei Abschluß von Luft wird Pt durch Aetzalkalien bei erhöhter Temp. angegriffen. KERL (*Muspratt's Handb. Chem.* **1900**, VII, 310). Durch NaOH findet bei 400° noch keine Einw. statt. Sie erfolgt erst bei über 700°. [Zahlen im Original.] Nach dem Erkalten sieht die Schmelze dunkel aus und hinterläßt beim Lösen in W. einen schwarzen Rückstand. Der Goldtiegel (in dem die Verss. vorgenommen wurden) zeigt einen schwarzen, mit einem Gummispatel abreibbaren Beschlag. Dieser schwarze Beschlag und der schwarze Rückstand bestehen aus reinem Platin. M. LE BLANC u. L. BERGMANN (*Ber.* **42**, (1909) 4741). NaOH oxydiert das Pt weit weniger als die andern Hydroxyde. [Aeltere Angabe.] — LiOH [s. a. Abschnitt f)] greift Pt beim Schmelzen an. BERZELIUS. Es übt (ebenso wie andere Li-Verbb.) auf Pt bei Rotglut eine stark korrodierende Wrkg. aus, ARFVEDSON bei DITTMAR (*Chem. N.* **50**, (1884) 5; *J. Soc. Chem. Ind.* **3**, (1884) 303; *J. Chem. Soc.* **46**, (1884) 1071); greift nur an, wenn es mit RbOH oder CsOH verunreinigt ist, TROOST bei DITTMAR; wenn Luft zu-

gegen ist. DITTMAR. Aeltere Angaben über Einw. von LiOH auf Pt bei L. KRÁLOVANSZKY (*Schw.* 54, (1828) 232, 346); L. N. VAUQUELIN (*Ann. Chim. Phys.* 7, (1818) 287; *Ann. Min.* 3, (1818) 119; *Schw.* 21, (1817) 450); H. A. VON VOGEL (*Schw.* 21, (1817) 345).

d) *Nitrate*. — Einw. von geschm.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  auf Platin: J. A. BUCHNER (*Buchner's Repert.* 39, (1831) 360; *Pharm. C.-B.* 1832, 240). — Beim Erhitzen von Pt mit  $\text{KNO}_3$  bildet sich eine braune in W. unl. Verb. von  $\text{PtO}_2$  und KOH und eine in W. mit gelbbrauner Farbe l. Verb. [s. bei Kaliumoxyd-Platinioxyd]. TENNANT (*Scher. J.* 1, (1799) 308). Besser als Pt widerstehen der Einw. von schm.  $\text{KNO}_3$  Gold und Silber. J. LANG (*Pogg.* 118, (1863) 282). Ueber das Schmelzen von Platinblech mit  $\text{KNO}_3$  im Porzellantiegel s. KÖTTIG (*J. prakt. Chem.* 71, (1857) 190). Sämtliche Platinmetalle werden beim Schmelzen mit KOH und  $\text{KNO}_3$  zu den höchsten Oxydationsstufen oxydiert:  $\text{PtO}_2$ ,  $\text{RhO}_2$ ,  $\text{RuO}_3$ ,  $\text{OsO}_3$  und  $\text{OsO}_4$  und  $\text{IrO}_4$  (im Gegensatz zur Ansicht von BERZELIUS, daß das Sesquioxydul gebildet werde). C. CLAUS (*Beiträge zur Chemie der Platinmetalle*, Dorpat 1854, 41). — Pt wird durch Schmelzen von  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  angegriffen. [Aeltere Angabe.]

e) *Phosphorverbindungen*. — Beim Erhitzen von  $\text{P}_2\text{O}_5$  in O im Platinschiffchen wird  $\text{PtP}_2\text{O}_7$  [s. dieses] gebildet. R. E. BARNETT (*J. Chem. Soc.* 67, (1895) 513; *Proc. Chem. Soc.* 11, (1895) 89). — Schm.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  greift Pt an. C. W. JURISCH (*Dingl.* 267, 9, 424; *C.-B.* 1888, 531). — Pt gibt beim Zusammenschmelzen mit Phosphorglas und Kohle  $\text{PtP}_2$  [s. dieses]. PELLETIER. — Wird von  $\text{PCl}_3$  nicht angegriffen. GLADSTONE (*Phil. Mag.* [3] 35, (1849) 345; *J. prakt. Chem.* 49, (1850) 40; *Ann.* 74, (1850) 88; *J. B.* 1849, 243; 1850, 276). [Ueber die bei Einw. von  $\text{PCl}_5$  auf Pt entstehenden Verbb. s. bei Pt, P und Cl.] — Wird (Tiegel) durch Veraschen und Glühen von auf einem Papierfilter befindlichen Ammoniummagnesiumphosphat nicht angegriffen. M. SCHMOEGER (*Z. anal. Chem.* 37, 308; *C.-B.* 1898 II, 379). [Ueber die B. eines Platinphosphids beim Glühen von  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  in Platintiegeln durch Reduktion des Salzes zu P s. die Angaben von HERAeus im Abschnitt a.)]

f) *Karbonate*. — Pt wird von schm. Alkalikarbonaten angegriffen, mehr wohl bei Anwesenheit von Mn infolge der B. von Alkalimanganat. [Zahlen im Original.] L. L. DE KONINCK (*Z. anal. Chem.* 18, (1879) 569; *Ber.* 12, (1879) 2257; *J. Chem. Soc.* 38, (1880) 581). Ein Platintiegel verlor bei der Aufschließung von Kiesen und Blenden bei Anwendung gleicher Teile  $\text{Na}_2\text{O}_2$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bei jeder Operation 0.05 bis 0.1 g an Gewicht. TH. POLECK (*Ber.* 27, 1051; *C.-B.* 1894 I, 1048). Beim Aufschließen der in Säuren unl. eisenhaltigen Rückstände von Eisenerzen mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  im Platintiegel wird das Pt etwas angegriffen und geht dann mit HCl in Lsg. In 7 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  werden beim wenige Minuten langen Schm. von Eisenerz auf dem Gebläse 0.0008 g Pt gelöst. Dieses Pt vermag bei der direkten titrimetrischen Best. des Fe Fehler hervorzurufen. [Einzelheiten im Original.] R. W. MAHON (*Am. Chem. J.* 15, (1893) 578; *C.-B.* 1894 I, 107). Beim Glühen an der Luft von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (und LiOH) in einem Platintiegel wird dieser oberflächlich dunkelgelb oder olivengrün gefärbt und stärker angegriffen als von andern Alkalien, vielleicht weil ein Lithiumperoxyd entsteht und dieses dann Lithiumplatinioxyd bildet. BERZELIUS; TROOST.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  greift Pt beim Glühen an, wobei es selbst in beträchtlichem Maße zu  $\text{Li}_2\text{O}$  verwandelt wird; beim Erhitzen in H wird das Pt nicht angegriffen, das  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  aber allmählich in  $\text{Li}_2\text{O}$  überführt. Auch in N findet kein Angriff des Pt statt. DITTMAR. — [Näheres über die beim Schmelzen mit Alkalikarbonaten und S entstehenden S-Verbb. s. bei Pt, K und S und Pt, Na und S.]

g) *Verschiedene Stoffe*. — Widersteht, selbst in sehr fein verteiltem Zustande, der Einw. von geschm.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  und wird bei 250° bis 350° von Alkalichloriden und -bromiden nur unmerklich angegriffen. Durch ein

Gemenge dieser Salze aber, besonders von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  und  $\text{NH}_4\text{Br}$  oder  $\text{KBr}$ , geht die Korrosion des Metalls sehr schnell vor sich. Bei Anwendung der Br-Verbb. bildet sich Ammoniumbromoplatinat [siehe dieses]. Die Cl-Verb. bildet sich nur in geringerem Grade, mit J wurde eine Verb. nicht erhalten. G. MÉKER (*Compt. rend.* 125, (1897) 1029). Schm.  $\text{CaCl}_2$  greift durch das dabei gebildete  $\text{CaO}$  unter B. einer braungrauen M. an. KRAUS (*Pogg.* 43, (1838) 138). [Die Angreifbarkeit von Pt durch geschm. Erdalkalichloride nimmt von Ca über Sr zu Ba zu, in offenbarem Zusammenhang mit dem in derselben Weise steigenden Löslichkeitsvermögen der Chloride für die betreffenden Oxyde. L.] Leitet man  $\text{CO}_2$  unter Umrühren in eine Schmelze von  $\text{CaCl}_2$  im Platintiegel bei Weißglut, so erhält man eine braune M., die beim Auslaugen mit W.  $\text{CaCl}_2$  und wenig  $\text{CaO}$  abgibt, während  $\text{CaCO}_3$  und Flocken von Pt und  $\text{SiO}_2$  ungelöst bleiben. PETZOLDT (*J. prakt. Chem.* 17, (1839) 464). Geschm.  $\text{KBr}$  greift Pt nur an, wenn es  $\text{KBrO}_3$  enthält. J. S. STAS (*Unterss. über die Gesetze der chemischen Proportionen...*, übersetzt von L. ARONSTEIN, Leipzig 1867, 337). — Borax (200 g) nimmt bei 4-stündigem Erhitzen auf Rotglut in einem Platingefäß Pt (0.6 mg) auf. J. G. ROSE (*Chem. N.* 98, 104; C.-B. 1908 II, 1205). Gibt beim Zusammenschmelzen mit Borax und Pyrit  $\text{PtS}$  [s. dieses]. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE u. H. DEBRAY (*Monit. industr.* [5] 6, (1879) 548; *Chem. Ind.* 3, (1880) 22). Schm. beim Erhitzen mit Borax und Kohle zu einer harten spröden etwas kristallinischen M., die beim Lösen in Königswasser Borsäure liefert. DESCOTILS (*Ann. Chim.* 67, (1808) 88). — Gibt mit Schmelzen von KCN oder Kaliumeisencyanid  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$  [s. dieses], worauf die Angreifbarkeit von Platintiegeln durch schm. Alkalicyanide beruht. GMELIN. Beim Erhitzen von mit Platinschwarz versetztem KCN neben einem Gefäß mit W. in der Leere auf  $500^\circ$  bis  $600^\circ$  entwickeln sich große Mengen von H unter B. eines Doppelcyanids von K und Pt. Der H ist mit etwas  $\text{NH}_3$  vermischt und enthält außerdem  $4\frac{1}{2}$  bis 12% CO. Beim Erhitzen über Rotglut sublimiert Ammoniumkarbonat. Die hauptsächliche Rk. verläuft nach  $4\text{KCN} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Pt} = \text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4 + 2\text{KOH} + 2\text{H}$ . Demnach zers. Pt unter dem Einflusse von KCN das W. [Ueber die thermischen Vorgänge bei der Rk. s. das Original.] SAINTE-CLAIRE DEVILLE u. DEBRAY (*Compt. rend.* 82, 241; C.-B. 1876, 193). — Schm.  $\text{K}_2\text{SiO}_3$  greift Pt sehr stark an. J. TRAUBE (*Ber.* 24, (1891) 3079). — Bei der Anwendung als Thermoement nimmt Pt bei hohen Temp. Verunreinigungen auf, die in den Draht hineindiffundieren. C, Leuchtgas usw. bringen diese Wrkg. nur durch ihren reduzierenden Einfluß auf andere Substanzen hervor, die Pt anzugreifen vermögen, und unter denen Fe (das in Form von Dampf an das Pt herantritt) und  $\text{SiO}_2$  die wichtigsten sind. In oxydierender Atm. sind Silikate und Eisenoxyde wirkungslos. Bei Temp. über  $900^\circ$  wirken Dämpfe geringer Mengen von Rh und besonders Ir (rein oder in Legierung mit Pt) ein. [Einzelheiten im Original.] W. P. WHITE (*Phys. Rev.* 23, (1906) 449; *Physikal. Z.* 8, (1907) 338). — Bedeckt sich beim öfteren Glühen von V-Präparaten (im Platintiegel) mit einer Legierung [s. diese]. BERZELIUS (*Schw.* 62, (1831) 349; *Ann. Chim. Phys.* 47, (1831) 337). — Wird als Elektrode in einem geschm. Gemenge von Kaliumniobfluorid und  $\text{NaFl}$  zerfressen. MARIIGNAC (*Compt. rend.* 66, (1868) 180; *Arch. phys. nat.* [2] 31, (1868) 99). — Amalgamiert sich beim Schütteln mit  $\text{NH}_4$ - oder Na-Amalgam unter Wasser. L. CALLETET (*Compt. rend.* 44, (1857) 1250). Gibt mit Wasserstoffamalgam an der Luft W. unter Wärmeentwicklung. Löw (*J. prakt. Chem.* [2] 1, 307; *J. B.* 1870, 205). — Wirkt verschlechternd auf Kautschuk ein. W. THOMSON u. F. LEWIS (*Chem. N.* 64, (1891) 169).

## Platin und seine Verbindungen im Allgemeinen.

Übersicht: I. Physikalische und chemische Eigenschaften, S. 181. — II. Elektrolyse, S. 198. — III. Physiologisches Verhalten, S. 222. — IV. Verwendung, S. 223. — V. Analytisches, S. 240.

**I. Physikalische und chemische Eigenschaften. A. Physikalische Eigenschaften.** a) *Thermische Eigenschaften.* — [Hier folgen eine kurze Zusammenstellung der wichtigsten Daten und allgemeinere Angaben. Einzelheiten s. bei den betreffenden Verbb.] — Die Affinität des Pt zum O ist recht bedeutend. Die Bildungswärme von Pt(OH)<sub>2</sub> beträgt 19220 cal., wonach die von PtO zwischen der des Ag<sub>2</sub>O und des HgO liegt. Der Wert wird erhalten, wenn man von der Oxydationswärme von Ameisensäure (für die fl. Säure) 64020 cal. die Wärmetönung der Reduktion von Pt(OH)<sub>2</sub> durch Ameisensäure 44800 cal. abzieht. Die Berechnung der Bildungswärme der Cl- und Br-Verbb. des Pt aus der bei der Reduktion der in W. gelösten Verbb. durch CO beobachteten Wärmetönung ergibt:

$$\left. \begin{array}{l} (\text{Pt,Cl}_4,2\text{NaCl,aq}) = 84\,620 \text{ cal.} \\ (\text{Pt,Cl}_2,2\text{NaCl,aq}) = 41\,830 \text{ cal.} \\ (\text{Pt,Br}_4,2\text{KCl,aq}) = 57\,160 \text{ cal.} \\ (\text{Pt,Br}_2,2\text{KCl,aq}) = 31\,930 \text{ cal.} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Differenz } 42\,790 \text{ cal.} \\ \text{Differenz } 25\,230 \text{ cal.} \end{array}$$

Für die Differenzen, also die Wärmetönungen der Reduktion der Platinisalze zu Platosalzen, erhält man durch direkte Bestt. 43030 und 25350 cal. Die Wärmeerzeugung bei der Neutralisation von H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> durch NaOH ist die gleiche, ob man 2, 4 oder 6 Mol. NaOH anwendet: 27216, 27240 oder 27336 cal. Die Neutralisationswärme ist etwa ebenso groß wie für 2 Mol. der übrigen starken Wasserstoffsäuren, HCl, HBr und HJ (27400 cal.). Hieraus folgt: Wenn 1 Mol. wasserfreies PtCl<sub>4</sub> sich mit 2 Aeq. eines in W. gelösten Metallchlorids (aus der Gruppe der Alkalien, alkal. Erden oder der Mg-Gruppe) zu einem in W. gelösten Doppelchloride vereinigt, so ist die Wärmetönung stets dieselbe und gleich derjenigen, die der Rk. von PtCl<sub>4</sub> mit einer aeq. Menge von HCl in wss. Lsg. entspricht. J. THOMSEN (*System. Durchführung thermochem. Unterss., Stuttgart 1906*, 231). Bezieht man die Werte der Wärmetönungen auf den für die betreffenden Stoffe normalen Aggregatzustand, so erhält man bei 18° in cal.:

Reaktion	Bildungswärme der Verbb.	Lösungswärme der Verbb.	Wärmetönung bei B. der wss. Lsgg.
Pt,Cl <sub>4</sub> ,2KCl	45 170	— 12 220	32 950
Pt,Cl <sub>2</sub> ,2NH <sub>4</sub> Cl	42 550	— 8 480	34 070
Pt,Cl <sub>4</sub> ,2KCl	89 500	— 13 760	75 740
Pt,Cl <sub>4</sub> ,2NaCl	73 720	+ 8 540	} 82 260
Pt,Cl <sub>4</sub> ,2NaCl,6H <sub>2</sub> O	92 890	— 10 630	
Pt,Br <sub>2</sub> ,2KBr	32 310	— 10 630	21 680
Pt,Br <sub>4</sub> ,2KBr	59 260	— 12 260	47 000
Pt,Br <sub>4</sub> ,2NaBr	46 790	+ 9 990	} 56 780
Pt,Br <sub>4</sub> ,2NaBr,6H <sub>2</sub> O	65 330	— 8 550	

THOMSEN (*a. a. O.*, 248, 249). Für Rkk. auf nassem Wege sind die Wärmetönungen: (Pt,Cl<sub>2</sub>,2HCl,aq) 41830, (Pt,Br<sub>2</sub>,2HBr,aq) 31840, (Pt,Cl<sub>4</sub>,2HCl,aq) 84620, (Pt,Br<sub>4</sub>,2HBr,aq) 57160, THOMSEN (*a. a. O.*, 251; *J. prakt. Chem.* [2] 15, (1877) 453 [II]); (Pt,O<sub>2</sub>,6HCl,aq) 64060, (Pt,O<sub>2</sub>,6HBr,aq) 80360, (Pt,O,6HCl,aq) 31550, (Pt,O,6HBr,aq) 43440. Dabei kann H<sub>2</sub> ohne Aenderung ersetzt werden durch K<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Mg usw. THOMSEN (II). — Lösungswärme von Pt-Verbb. im Allgemeinen im Vergleich mit andern Salzen: THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 16, 323; *C.-B.* 1878, 241). — Im Mittel [Einzelheiten s. bei den Legierungen] ist die atomare Gefrierpunktserniedrigung von Pt in verschiedenen Metallen für Konz. von etwa 1 At. in 100: in Cd 4.5, Pb 6.4, Bi 2.1, C. T. HEYCOCK u. F. H. NEVILLE (*J. Chem. Soc.* 61, (1892) 911), Tl 5.08 bis 6.33. HEYCOCK u. NEVILLE (*J. Chem. Soc.* 65, (1894) 34).

b) *Optische Eigenschaften.* α) *Farbe.* — [S. a. einzelne Angaben bei β.] — Die Platinisalze sind gelb oder braun, die Platosalze dunkelbraun, rot oder farblos. Die Platinisalze erteilen den Flüssigkeiten keine Farbe. [Ältere Angabe.] — Die Farbe der Oxyde der Platinmetalle hängt allgemein von dem Hydratwassergehalt ab. Sie ist in der Regel umso heller, je verdünnter die Lsgg. sind, in denen die Fällung erfolgt. Mit zunehmender Konz. und Temp. nähert sich die Farbe dem Schwarz. Dunkelfärbung tritt auch beim Erhitzen der frisch gefällten hellen Oxyde infolge Wasserverlustes ein. Selbst bloßes Lagern an der Luft genügt schon, um der Farbe einen dunkleren Ton zu verleihen. L. WÖHLER u. W. WITZMANN (*Z. anorg. Chem.* 57, (1908) 332). —  $H_2PtCl_6$  und  $Na_2PtCl_6$  zeigen in einem und demselben Lösungsmittel völlig identische optische Eigenschaften. Die Lichtabsorption von Säure und Salz hängt vom Dissoziationsgrade nicht ab, ebensowenig von der Temp. Der Einfluß des Lösungsmittels auf die Lichtabsorption ist sehr gering. Der für die Absorption nach HARTLEY und BALY charakteristische Wendepunkt der Kurven bleibt für sämtliche Lsgg. unveränderlich. Merkwürdig verändert werden nur die Intensitäten einerseits im äußersten Violett, andererseits im äußersten noch gut meßbaren Teil des sichtbaren Spektrums, im Grün. [Einzelheiten im Original.] A. HANTZSCH mit R. CLARK (*Ber.* 41, (1908) 1221). Die Absorption von Lsgg. von  $H_2PtCl_6 + nHCl$  nimmt beim Erhitzen etwas zu. Entsprechend wachsen auch die Molekularextinktionen im sichtbaren Gebiet. [Einzelheiten im Original.] HANTZSCH (*Z. physik. Chem.* 72, (1910) 363). — Die Färbung der Salze des Typus  $MCl_2 \cdot 4NH_3 \cdot PtCl_2$  (wo  $M = Zn, Ni, Co, Cu$ ) steht in Beziehung zu der vom  $NH_3$  bevorzugten Bindung mit einem der zwei in dem Mol. befindlichen Metallatome. Die des Typus  $(PtCl_2 \cdot 4NH_3)MCl_2$  sind wie die wasserfreien Halogenide des Zn, Co, Cu usw. gefärbt. Da sich das Gleiche an den Salzen  $(LiCl \cdot nH_2O)MCl_2$  beobachten läßt, kann man schließen, daß in den angeführten Verbb. des Pt „das W. zurückgehalten wird wie vom  $LiCl$ “. Analoge Konstitution kann man auch für die wasserhaltigen Verbb. der Chloroplatinate mit den Alkali- und Erdalkalimetallen nachweisen. N. KURNAKOFF (*Tagebl. Congr. Russ. Naturf. Aerzte Moskau 1894*, No. 10; *Z. anorg. Chem.* 6, (1894) 341). — Die Platincyandoppelsalze sind in wasserfreiem Zustande weiß, in wasserhaltigem gefärbt. Namentlich das Ca- und Mg-Salz geben das Kristallwasser schon bei verhältnismäßig niedriger Temp. vollständig ab, nehmen es aber nach dem Erkalten ebenso leicht wieder auf. [Benutzung zu sympathetischen Färbungen und weitere Einzelheiten im Original.] J. SCHORAS (*Ber.* 3, (1870) 13). Auch bei  $Sc_2[Pt(CN)_4]_8$  spielt der W.-Gehalt (18 und 21 Mol.) für die Färbung eine Rolle. N. ORLOW (*Chem. Ztg.* 36, (1912) 1407; *C.-B.* 1913 I, 686). [Näheres bei Sc und Pt.] — Die Doppelverbb. des Platocyanids, zu deren B. es eine außerordentliche Neigung hat (z. B. Kaliumnatriumplatocyanid, Kaliumstrontiumplatocyanid usw.) besitzen viel ausgezeichnetere Farben als das einfache Platocyanid. So lassen sich durch allmähliche Zugabe von Na-Salz zu einer Lsg. von  $K_2Pt(CN)_4$  Kristalle erhalten, deren Farbe von Hellgelb bis ins tief Goldgelbe übergeht. So nimmt ferner die Tiefe des gelben Tons bei  $BaPt(CN)_4$  mit der Menge der Verunreinigung durch K-Salz zu. Das Maximum der Farbenpracht tritt stets erst ein, wenn gleiche Aeqq. der beiden Platocyanide vereinigt sind. Diese Doppelsalze sind dann auch eigentliche chemische Verbb., denn es ist meist damit zugleich eine Aenderung der Kristallform verbunden. C. A. MARTIUS (*Ueb. die Cyanverbb. der Platinmetalle, Dissert., Göttingen 1860; Ann.* 117, (1861) 374). Die Platinrhodanide sind sämtlich stark gefärbt, umso stärker, je mehr S sie enthalten. G. B. BUCKTON (*Chem. Soc. Quart J.* 7, (1854) 22; *J. prakt. Chem.* 64, (1855) 75).

β) *Fluoreszenz.* — Kristalle der Platindoppelcyanide sind in der Regel zugleich doppelbrechend, doppelabsorbierend, „doppelmetallisch“ und sehr stark



fluorescierend, mit Beziehungen der Fluoreszenz zu fixen Richtungen im Kristall und zu den Azimuten der Polarisations Ebenen der einfallenden und der ausgesandten Strahlen. G. G. STOKES (*Phil. Mag.* [4] 6, (1853) 398; *Pogg.* 91, (1854) 307; *Ann. Chim. Phys.* [3] 46, (1856) 504 [I]). Die Platocyanide der Alkalien und alkal. Erden leuchten im Violett des Spektrums sehr lebhaft und glänzend. Die Säure selbst gibt schon einen sehr deutlichen Effekt und wird in ultravioletten Strahlen blau. Das K-Salz zeigt eine schöne blaue Nuance, das Ba- und Ca-Salz ein sehr lebhaftes Grün, das Mg-Salz einen ebenfalls sehr lebhaften roten Ton, beim Erhitzen (infolge Entwässerung) einen grünen. Außerdem zeigen infolge besonderer Oberflächenwirkung die bei Tageslicht reflektierten Lichtstrahlen je nach der Stellung der einfallenden Strahlen verschiedene Nuancen. Im Phosphoroskop leuchtet das K-Salz lebhaft grün, das Ba-, Ca- und Mg-Salz (letzteres nach vorherigem Erhitzen) wie in ultravioletten Strahlen, während das Mg-Salz in der Kälte keinen wahrnehmbaren Effekt gibt. Bei schnellerer Drehung bei 400 Touren würden wohl auch beim K- und beim k. Mg-Salz die Eigenschaften dieselben werden wie in ultravioletten Strahlen. [Ueber das Spektrum des bei Einw. von ultravioletten Strahlen emittierten Lichtes s. das Original.] E. BECQUEREL (*Compt. rend.* 49, (1859) 27; *Ann. Chim. Phys.* [3] 57, (1859) 40; *Arch. phys. nat.* [2] 6, (1859) 21). Die Fluoreszenzerscheinungen der Doppelplatocyanide sind außerordentlich mannigfaltig, da jedes Salz mehrere Hydrate bildet, die sämtlich in bezug auf Farbe und Fluoreszenz verschieden sind. Die Körperfarbe wird hauptsächlich von der Absorption der die Fluoreszenz erregenden Strahlen bedingt. Außerdem haben [vgl. vorher] die meisten Verb. der Gruppe sehr schöne, jedoch mit der Fluoreszenz nicht in näherem Zusammenhang stehende Oberflächenfarben. Man erhält die verschiedenen Hydrate dadurch, daß man das betreffende Salz auf Papierstreifen oder Thonplatten aufträgt, allmählich erwärmt oder über  $H_2SO_4$  trocknet und dann wieder behautet. Viele Hydrate sind sehr wenig beständig und entstehen oft zufällig. Bei genügendem Erwärmen werden die Salze farblos. E. HAGENBACH (*Pogg. Jubelbd.* 1874, 309).  $BaPt(CN)_4$  zeigt „innere Dispersion“: Das dispergierte Licht ist prächtig grün, das durchgelassene gelb. D. BREWSTER (*Rep. Brit. Assoc.* 1850, 5). Mit „innerer Dispersion“ ist Opaleszenz gemeint. G. G. STOKES (*Phil. Trans.* 143, (1853) 385; *Pogg.* 96, (1855) 541; *Phil. Mag.* [4] 10, (1855) 95 [II]).  $MgPt(CN)_4$  ist sehr empfindlich und fluoresziert mit rotem Licht. Auch das blaue Licht, das  $K_2Pt(CN)_4$  unter gewissen Aspekten zeigt, rührt von Fluoreszenz her. Die Platocyanide von Ba, Sr und Ca sind ungemein lichtempfindlich und fluoreszieren grün in verschiedenen Abstufungen. Die Empfindlichkeit besteht nur in festem Zustande. Die Lsgg. sehen aus wie reines W. Die Platocyanide der Schwermetalle sind in den meisten beobachteten Fällen unempfindlich für Licht. Doch ist der hellgelbe Nd. mit  $Hg(NO_3)_2$  außerordentlich und der mit  $AgNO_3$  einigermaßen lichtempfindlich. STOKES (II).  $MgPt(CN)_4$  zeigt nur sehr geringe rote Fluoreszenz, GRAILICH (*Kristallogr.-opt. Unterss.*, Wien u. Olmütz 1858, 112); sehr schöne Fluoreszenz, die etwas mehr ins Orange geht als die des Chlorophylls. HAGENBACH (*a. a. O.*, 313).  $MgPt(CN)_4$  ist im durchgehenden Licht dichroitisch. Der ordentliche Strahl erscheint hell carminrot, der außerordentliche dunkel blutrot. Die Fluoreszenz tritt im weißen Licht nicht sehr deutlich hervor, weil sie, besonders auf den Seitenflächen, durch die lebhaftere Oberflächenfarbe überstrahlt wird. Im Sonnenlicht aber, das durch blaues oder violettes Glas gegangen ist, erglüht der Kristall in prachtvoll gelbrotem Fluoreszenzlicht. [Genaue Einzelheiten über den Dichroismus der Fluoreszenz, aus denen sich der Beweis der Perpendicularität der Lichterscheinungen zur Polarisations Ebene ergibt, im Original.] E. LOMMEL (*Sitzungsber. Erlangen* 12, (1880) 27, 33; *Wied. Ann.* 8, (1879) 634; 9, (1880) 108). Vielleicht zeigen Platincyaniddoppelsalze unter dem Einfluß der von der negativen Elektrode ausgehenden Entladungen eine orientierte Fluoreszenz. E. WIEDEMANN (*Wied. Ann. Beibl.* 3, (1879) 526). Fast alle Platincyaniddoppelsalze haben unter dem Einfluß der Entladungen eine Fluoreszenz, keine Doppelfluoreszenz, solange

sie unzers. sind.  $\text{BaPt}(\text{CN})_4$  zeigt an der Luft oder nach kurzem Verweilen in der Leere, ohne dabei von elektrischen Entladungen getroffen zu sein, im durchgehenden Licht so gut wie keinen Dichroismus. Dieser tritt auch nach einer einzigen Entladung im kräftigen grünen Fluoreszenzlicht nicht auf, wohl aber nach einer Reihe von Entladungen, während der Kristall an der Oberfläche braun geworden ist, im durchgehenden Lichte stark. Im reflektierten Licht erscheint entsprechend ein sehr starker orientierter Flächenschiller, dessen Polorisationsebene senkrecht zur Hauptachse liegt. Aehnlich verhalten sich auch andere Platindoppelcyanide. Dichroismus tritt auch bei längerem Verweilen in der Leere (unter Verlust von W.) ohne elektrische Entladungen auf. [Theoretische Erklärungen im Original.] WIEDEMANN (*Wied. Ann.* 9, (1880) 157). Die Lumineszenz von entwässerten Metallplatocyaniden unter Einw. von Kathodenstrahlen und die Fluoreszenz, die durch das durch ein Uviolglasfilter filtrierte Licht eines Eisenbogens erregt wird (beide photographisch aufgenommen), sind von verschiedener Farbe. Die Spektren aber sind fast identisch. Nur bewirken die Kathodenstrahlen eine Zunahme der Banden. Die Banden, die fast alle mehr oder weniger häufig auftreten, wobei die hellsten die häufigsten sind, rühren vom  $\text{Pt}(\text{CN})_2$  her. Ihre Intensität wechselt, je nachdem am  $\text{Pt}(\text{CN})_2$  noch chemische Bestandteile (Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, Kristallwasser) angehängt werden. [Untersucht wurden die Doppelplatocyanide des  $\text{NH}_4$ , K, Na, Ca, Sr, Ba, Mg und einige Salze mit zwei Metallen.]  $\text{H}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$  fluoresziert rot, ebenso das Er- und Y-Salz; das Cu-Salz blau, aber schwach;  $\text{H}_2\text{PtCl}_4$  und  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  nicht. J. BEUEL (*Z. wiss. Phot.* 11, 150; *Ann. Phys. Beibl.* 36, (1912) 1245). — Das Fluoreszenzspektrum der Platocyanid-Verbb. enthält fast nur Grün. H. LEHMANN (*Verh. d. physik. Ges.* 12, (1910) 900). — Einige Tropfen der Lsg. von  $\text{MgPt}(\text{CN})_4$  in W. zeigen nach dem Verdunsten auf Glas von der oberen und der unteren Fläche des Kristallhäutchens reflektierte Farben mit nahezu denselben Beziehungen zueinander wie beim Safflor-Rot. STOKES (I). — Die Platocyanide und eine Anzahl von Platosaminen machen X-Strahlen sichtbar, indem sie unter ihrer Einw. fluoreszieren, am meisten  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . [Weitere Angaben bei Verwendung.] H. JACKSON (*Proc. Chem. Soc.* 12, (1896) 58). — Die Lsg. von 2 Aeq. KJ und 1 Aeq.  $\text{PtCl}_2$  zeigt Fluoreszenz. J. H. GLADSTONE (*Edinb. phil. J.* 1, (1855) 83; *Chem. Gaz.* 12, (1854) 420; *J. prakt. Chem.* 64, (1855) 438). — Tribolumineszenz zeigen  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  und die Platocyanide von K, Li, Na, Br, Mg und Yttrium. D. GERNEZ (*Compt. rend.* 140, (1905) 1338). — Die Lsg. von  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$  fluoresziert (im Gegensatz zur Angabe von R. BÖTTGER (*J. B. Physik. Ver.* 1854/55, 22; 1855/56, 24; *Pogg.* 95, (1855) 176; 97, (1856) 333)) nicht. STOKES (II). — Mechanische Lichtempfindlichkeit von Platinlüstern: F. ALEFELD (*Chem. Ztg.* 30, (1906) 1087, 1127; *C.-B.* 1907 I, 387).

$\gamma$ ) *Spektrum*.  $\gamma^1$ ) *Allgemeines*. — Ein vollständiges Verzeichnis sämtlicher Arbeiten über das Spektrum des Pt findet sich bei H. KAYSER (*Handb. Spekt.* VI, 304 bis 306). — Das Spektrum des glühenden Pt zeigt keine glänzenden Linien. A. MASSON (*Compt. rend.* 31, (1850) 887; 32, (1851) 127; *Ann. Chim. Phys.* [3] 31, (1851) 323). — Das *Funkenspektrum* der Verbb. ist schon mit schwachen Funken charakteristisch. Das Metall gibt nur mit starkem Funken ein Spektrum. J. FORMÁNEK (*Die qual. Spektralanalyse, 2. Aufl., Berlin 1905*, 154). Pt gibt bei Erzeugung von Kondensatorentladungen durch W. ein starkes kontinuierliches Spektrum. H. KONEN u. H. FINGER (*Z. Elektrochem.* 15, (1909) 166). Mehrere Linien des Funkenspektrums sind schwächer als die Luftlinien, in deren Nähe sie erscheinen. W. HUGGINS (*Phil. Trans.* 154, (1864) 152; *Pogg.* 124, (1865) 294 [I]). Der Charakter des Pt-Spektrums ist im Funkenspektrum nur schwach ausgedrückt. Das wahre metallische Spektrum verblaßt allmählich mit einer Serie von Punktgruppen und hört bei etwa 162 auf (F bzw. H des Sonnenspektrums 90 bzw. 100). [Photographie im Original.] W. A. MILLER (*Phil.*

*Trans.* 152, (1863) 878 und Tafel 39, Fig. 5). Natur des Pt als Stromträger im elektrischen Funken: S. R. MILNER (*Proc. Roy. Soc. [A]* 81, (1908) 299; *C.-B.* 1909 I, 976). — Das *Bandenspektrum* des  $\text{PtCl}_4$  in der Flamme des Bunsenbrenners, das dem sich bildenden  $\text{PtCl}_2$  zugeschrieben werden muß, wird von 16 Banden gebildet, die zu je zweien gruppiert sind, wie bei  $\text{CuCl}_2$ , doch breiter und ausgedehnter als dort. Ihr rechter Rand (nach der violetten Seite) ist sehr ausgeprägt. Nach links sind sie abgeschwächt. Einige sind von schwarzen, gleich weit von einander entfernten Linien durchfurcht. Ferner sieht man einige nebelhafte schwächere zu zweien oder dreien gruppierte Streifen. Das Spektrum erstreckt sich von Rot bis Violett. Einige Banden, nicht die stärksten, sind auch noch oberhalb des inneren Konus der Flamme sichtbar. GOUY (*Compt. rend.* 85, (1877) 442; vgl. a. *Ann. Chim. Phys.* [5] 18, (1879) 100). Das Flammenspektrum des  $\text{PtCl}_4$  ist nur von kurzer Dauer. FORMÁNEK. — *Absorptionsspektrum*: Wss. Lsg. von  $\text{PtCl}_4$  absorbiert nur einseitig den blauen und violetten Teil des Spektrums. Solche von  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  liefert einen verwaschenen Streifen (Mitte 486.0) und eine Auslöschung im Blau und Violett. Mit Alkannatinktur reagieren Platinsalze nicht. FORMÁNEK. — Die helleren Linien des Platinspektrums scheinen sämtlich normal zu sein. P. G. NUTTING (*Bull. Bur. Stand.* 2, (1906) 446). — Es ist schwer zu entscheiden, ob Fe-Linien im Pt-Spektrum oder Pt-Linien im Fe-Spektrum oder beiden Metallen gemeinsame Linien etwaiger Verunreinigungen vorhanden sind. W. N. HARTLEY (*Proc. Chem. Soc.* 18, 30; *C.-B.* 1902 II, 625).

$\gamma^2$ ) *Lage der Linien*. — Das Funkenspektrum des Pt zeigt die Linien: grün 547.6, 539.0, 536.8, 530.2, 522.7, 506.0, blau 487.9, indigoblau 455.3 [444.2, 441.5, 439.2] und 432.7, FORMÁNEK; bezogen auf F (Sonne) = 2200,  $H = 5277$  (wo nicht anders bemerkt scharfe Linien,  $h =$  nicht in Linien auflösender Lichtnebel, die Zahl in ( ) = Intensität: 689(5), 913(h), 939(h), 950(5), 958(5), 1041(5), 1045(5), 1073.7 (doppelt), 1367(7), 1459(5), 1484(5), 1561(2), 1653(1), 1689(3), 1879(1), 2857(1), 2936(3), 2999(7), 3156(1), W. HUGGINS (I, 622) [Umrechnung dieser Zahlen bei W. GIBBS (*Am. J. sci. (Sill.)* [2] 47, (1869) 200)]; bezogen auf die Fraunhoferschen Linien  $D = 1002.8$  und  $1006.8$ ,  $E = 1522.7$  und  $1523.7$ : 1325.7(1), 1488.2 bis 1489.0(3), 1576.8(1), 1806.1 bis 1806.9(2), 2057.0(1) [1, 2, 3 = steigende Helligkeitsgrade], 2540.5. G. KIRCHHOFF (*Unterss. üb. d. Sonnenspektr., Berlin 1866* II, 16). S. a. KIRCHHOFF (*Abh. Berl. Akad.* 1861, 63; 1862, 227). Bei Pt erhält man mit 10 Entladungen = 0.00028 mg die Linien  $\lambda = 3064.8$ , 3036.6, 2794.3 (diese ist die stärkste). Mit nur 5 Entladungen erscheint keine Linie. W. N. HARTLEY u. H. W. MOSS (*Proc. Roy. Soc. [A]* 87, (1912) 46). Beim Nachleuchten [vgl. das Original] von mit Platinelektroden versehenen mit reinem N gefüllten Entladungsröhren treten die 3 Linien des Pt 2938, 3064 und 3157 auf. P. LEWIS (*Physikal. Z.* 5, (1904) 547).

In internationalen Einheiten betragen die Wellenlängen  $\lambda$  der Linien mit Intensitäten  $i$  von 5 und darüber im Bogenspektrum nach E. SYMONS (*Messungen nach J.-A. am Bogenspektrum von Platin, Dissert., Bonn 1913; Z. wiss. Phot.* 12, (1913) 283) [zahlreiche Linien geringerer Intensitäten im Original; R = Umkehrung]:

$\lambda$	5478.493	5475.772	5301.015	5227.630	5059.482	4552.411
$i$	6	6	6	5	5	5
$\lambda$	4520.899	4498.753	4442.553	4164.567	4118.704	3922.965
$i$	5	6	7	5	6	6
$\lambda$	3638.791	3628.109	3485.265	3408.127	3301.859	3290.214
$i$	5	5	6	7	8	5
$\lambda$	3204.039	3156.563	3139.388	3064.710	3036.445	3002.272
$i$	6	5	7	6R	6	6
$\lambda$	2897.878	2893.862	2830.295	2803.235	2794.211	2733.960
$i$	5	6	7	6	5R	8R
						2929.795
						8R
						5R

$\lambda$	2705.901	2702.403	2698.429	2659.453	2646.885	2628.030	2467.440
i	5 R	6 R	5	10 R	6 R	7 R	6 R
			$\lambda$	2288.19			
			i	6			

Mit Bezug auf die Rowland'schen Normalen zeigt das Bogenspektrum (im Gebiet von  $\lambda = 4554$  bis  $\lambda = 2998$ ) die folgenden Linien [mit Intensitäten von 5 und darüber; zahlreiche schwächere im Original] nach H. A. ROWLAND u. R. R. TATNALL (*Astrophys. J.* 2, (1895) 184 [nach SYMONS zitiert]):

$\lambda$	4554.828	4552.594	4445.713	4442.723	4391.996	4327.230
i'	12	12	5	20	10	10
$\lambda$	4192.589	4164.722	4118.838	3966.504	3948.539	3706.667
i'	5	6	10	12	5	7
$\lambda$	3700.059	3674.191	3672.142	3643.313	3638.944	3629.017
i'	5	9	10	8	8	5
$\lambda$	3628.272	3485.411	3483.561	3315.182	3301.996	3290.370
i'	10	7	6	5	12	6
$\lambda$	3256.038	3204.161	3200.830	3156.683	3139.505	3100.136
i'	5	18	6	6	7	5
		$\lambda$	3064.824	3042.745	2998.079	
		i'	15 R	5 R	15 R	

Im kurzwelligen ultravioletten Spektrum wurden folgende Linien mit Intensitäten von 3 und darüber [diese in ( ) hinter den Zahlen für  $\lambda$  [in  $\mu\mu$ ] gemessen: 191.13 (4), 191.21 (3), 192.88 (3, br.), 193.94 (3, br.), 203.67 (3), 209.76 (3), 210.18 (3), 210.38 (3), 211.57 (3), 213.08 (5), 213.51 (8), 217.70 (5), 219.05 (8), 220.24 (4), 220.53 (4), 223.55 (4)]. [Vergleiche mit von EXNER u. HASCHKE gef. Linien im Original.] A. MIETHE u. B. SEEGERT (*Z. wiss. Phot.* 10, (1911) 248).

Im Bogenspektrum wurden die folgenden Linien ( $v =$  verbreitert) gef. von J. M. EDER u. E. VALENTA (*Ber. Wien. Akad.* [II<sup>a</sup>] 119, (1910) 565):

$\lambda$	5469.70	5475.99	5478.70	5514.32	5526.08	5560.26	5684.91	5699.19	5700.67
i	1	1	4	3	3	2	1	2	1
$\lambda$	5762.89	5763.78	5840.35	5845.06	5861.08	5979.33	6024.51	6026.28	6077.09
i	2	3	6	4	3	1	1 <sub>v</sub>	4	1
$\lambda$	6141.86	6172.80	6216.24	6237.86	6263.87	6282.53	6288.75	6292.11	6318.70
i	1	2	2	1	1	3	3	1	4
$\lambda$	6326.86	6399.10	6490.78	6523.71	6648.57	6710.65	6760.36	6842.86	7114.02
i	4	1	1	5	2	4	5	2	2

Bei SYMONS findet sich eine Gegenüberstellung seiner sämtlichen gemessenen Linien mit denen von ROWLAND u. TATNALL; EDER u. VALENTA (*a. a. O.*; *Atlas typischer Spektren, Wien 1911*); F. EXNER u. E. HASCHKE (*Spektren der Elemente bei normalem Druck, Leipzig 1911*); H. KAYSER (*Abhandl. Berl. Akad.* 1897; *Astrophys. J.* 7, (1898) 93, 173); KAYSER, CH. FABRY u. J. J. AMES (*Astrophys. J.* 32, (1910) 215). — Auch auf die Arbeit über das Bogenspektrum des Pt von H. BUISSON u. CH. FABRY (*J. Phys.* 7, (1908) 169; *Astrophys. J.* 28, (1908) 169) sei hier noch hingewiesen.

Es wurden die folgenden Linien ( $\lambda$ ) gemessen [in ( ) die jedesmaligen Intensitäten, wo nicht anders angegeben = 4]: rot 6522.0 (3); orange 5963.5; gelb 5845.0, 5837.0, 5806.0, 5478.0, 5475.5, 5389.5 (3), 5367.5 (2), 5301.5 (1), 5226.0 (2), 5198.0, 5059.5 (2); blau 4879.0, 4851.5, 4803.0; indigo 4551.8 (2) (breit), 4498.2 (2), 4442.0, 4389.4, 4327.0. R. THALÉN (*Nova Acta Upsal.*, [3] 6, (1868) 30; *Ann. Chim. Phys.* [4] 18, (1869) 237 [vgl. a. *Upsala Årskr.* 1866]). Abbildung der vornehmsten Linien des Pt-Funkenspektrums (doch sollen bei stärkeren Ladungen wahrscheinlich noch andere Linien auftreten): A. J. Ångström (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.*, 16. Februar 1853; *Pogg.* 94, (1855) 141, Tafel III).

Abbildung der Linien des Funkenspektrums und Vergleich mit den Linien des Pd und Goldes: G. CIAMICIAN (*Ber. Wien. Akad.* [II] 76, (1877) 512). Abbildung des Dampfspektrums [Apparatur im Original]: C. AUER VON WELSBACH (*Monatsh.* 5, (1884) 10). Photographie des Spektrums: HARTLEY (*J. Chem. Soc.* 41, (1882) 84).

$\gamma^3$ ) *Verschiedenes*. — Einfluß des Mediums auf die Linien des Funkenspektrums: H. FINGER (*Verh. d. physik. Ges.* 11, 369; *Z. wiss. Phot.* 7, 329; *C.-B.* 1909 II, 1718). Funkenspektrum von Pt in Luft, N, O, H, CO, Hg-Dampf, P-Dampf und CS<sub>2</sub> bei gewöhnlichem und bei sehr geringem Druck [ausführliche Tabelle im Original]: T. R. ROBINSON (*Phil. Trans.* 152, (1863) 952). Spektrum zwischen Pt-Elektroden in H, O und Luft unter verschiedenen Verhältnissen: NÜTTING (*Bull. Bur. Stand.* 1, (1905) 408). — Einfluß eines magnetischen Feldes auf das Funkenspektrum: J. E. PURVIS (*Trans. Cambridge Phil. Soc.* 20, Nr. 8, 193; *C.-B.* 1906 II, 1478). Das Spektrum von Platindämpfen gibt keine Umkehrungen. G. D. LIVEING u. J. DEWAR (*Proc. Roy. Soc.* 29, (1879) 402). — Pt liefert als Elektrode in Elektrolyten (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 : 20 oder HNO<sub>3</sub> 1 : 4 am vorteilhaftesten) bei relativ niedriger Gleichstromspannung [Apparatur siehe im Original] ein elektrodisches Leuchten mit violetter Farbe an der Elektrode und grünlichblauer Fluoreszenz des Elektrolyten. [Abbildung der Spektrollinien im Original.] Nach der Farbe des Leuchtens läßt sich Pt von den anderen Platinmetallen [Os wurde nicht untersucht] durch bloßes Eintauchen als Kathode in verd. HNO<sub>3</sub> bei 110 Volt unterscheiden. W. VON BOLTON (*Z. Elektrochem.* 9, (1903) 919). — Das Spektrum des Pt im Wehnelt-Unterbrecher (Pt-Draht in verd. HCl) zeigt gegen die Spektren des Bogens und des Funkens viele kleine, nicht scharfe Intensitätsunterschiede. [Ausführliche Angaben der einzelnen Wellenlängen mit ihren Intensitäten für die 3 verschiedenen Spektren im Original.] Alle Linien sind vollkommen scharf. Es besteht keine Andeutung eines Bandenspektrums. Man erhält in HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, in den Lsgg. von Borsäure, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> und NH<sub>4</sub>Cl stets nur Pt-Linien; in LiCl-Lsg. starke Pt- und Li-Linien, in K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>- und KCl-Lsg. starke Pt- und K-Linien, in CaCl<sub>2</sub>- bzw. SrCl<sub>2</sub>-Lsg. schwache Pt-, starke Ca- bzw. Sr-Linien, in BaCl<sub>2</sub>-Lsg. nur Ba-Linien, in Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Lsg. etwa gleich starke Pt- und Al-Linien, in Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. schwache Pt-, starke Hg-Linien, in ZnCl<sub>2</sub>- bzw. ZnBr<sub>2</sub>-Lsg. sehr starke Pt-, starke Zn-Linien, in MnSO<sub>4</sub>-Lsg. schwache Pt-, starke Mn-Linien. W. MORSE (*Astrophys. J.* 19, (1904) 229). — Einfluß der Selbstinduktion auf den ultravioletten Teil des Funkenspektrums: E. NÉCULÉA (*Compt. rend.* 134, (1902) 1573). Das Spektrum wird durch wachsende Selbstinduktion zunächst wenig beeinflusst, dann (für einen etwas größeren Wert der Selbstinduktion) beträchtlich abgeschwächt. BERNDT bei P. JOYE (*Einfluss des Intensitätsmaximums des Stroms auf das Spektrum der oszillierenden Entladung, Freiburg (Schweiz) 1909; Mém. soc. Fribourg Sci. natur.; Ann. Chim. Phys.* [8] 21, (1910) 189). Unter dem Einfluß des Intensitätsmaximums des Stroms auf die oszillierende Entladung wird diese Abschwächung in O nicht beobachtet, dagegen sehr deutlich in H, sodaß, vom dritten Spektrum ab, fast alle Linien des Metalls verschwinden. Der Entladungsfunken ist unter gleichen Umständen etwas weniger leuchtend als bei Cd, Zn, Sn, Pb, Cu, Ag und Ni. Seine Helligkeit nimmt in H mit steigender Selbstinduktion stark ab. Unter den Linien finden sich sehr schwache und stärkere, unter dem Einfluß der Selbstinduktion refraktäre Bogen- und Funkenspektrumlinien. Die refraktären sind die zahlreichsten. Die Intensität der Linien ist in H beträchtlich vermindert: Sie verschwinden sehr schnell unter dem Einfluß der Selbstinduktion. In O haben dagegen die meisten Linien im letzten Spektrum noch eine merkliche Intensität. Die 6 Linienpaare, unter denen (nach KAYSER) dieselbe Frequenz-Differenz stattfindet, sind mit den beobachteten Merkmalen: 1) 3323 und 3240.32, zwei schwache Linien, die erstere etwas stärker; 2) 3139.50 und 3064.82, ziemlich intensive Linien, von denen die erste etwas schwächere schnell verschwindet, in H überhaupt nicht auftritt; 3) 2998.08 und 2929.90, ziemlich intensive Linien, besonders die erste, verschwinden in H gleichzeitig; 4) 2766.74 und 2677.23, die erste wurde nicht beobachtet, die zweite behält in O eine konstante Intensität; 5) 2705.98 und 2650.93, Linien gleicher Intensität, die erste ist etwas mehr refraktär; 6) 2628.12 und 2467.50, ziemlich intensive Linien, von denen die erste, intensivere, in O besser widersteht, die zweite in H mehr refraktär ist. Die 6 Linienpaare verhalten sich also ungefähr in gleicher Weise. (Gemessen wurden im ganzen 310 Linien, von denen 206 dem Pt angehörten, während unter den Verunreinigungen

gef. wurden Cu, Ni, Fe, Pd, Rh, Ru, Ir, Hg, die alle sehr schwache Linien gaben, die in O besser als in H sichtbar sind.) JOYE.

c) *Verschiedenes.* — Densitätszahl für Pt: 29. J. A. GROSHANS (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* 4, 236; *Phil. Mag.* [5] 20, (1885) 19). Ueber das Mol.-Gew. einiger Platindoppelsalze s. O. PETERSSON (*Nova Acta Upsal.* [3] 9, (1873); *Ber.* 7, (1874) 478).

B. *Chemisches Verhalten.* a) *Allgemeines.* — Sämtliche Pt-Verbb. können aus folgenden Typen entwickelt werden: 1.  $\text{PtCl}_2$  und  $\text{PtCl}_4$ , bzw.  $\text{Pt}(\text{OH})_2$  und  $(\text{OH})_2\text{Pt}(\text{OH})_2$ ; 2.  $\text{H}_2\text{PtCl}_3$  und  $\text{HPtCl}_5$ , bzw.  $\text{HPt}(\text{OH})_3$  und  $\text{H}(\text{OH})_2\text{Pt}(\text{OH})_3$ ; 3.  $\text{H}_2\text{PtCl}_4$  und  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , bzw.  $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_4$  und  $\text{H}_2(\text{OH})_2\text{Pt}(\text{OH})_4$ . P. KLASON (*Ber.* 28, (1895) 1481). Die Verbb. der Stufe des dreiwertigen Pt sind durch den Wechsel ihrer Beziehungen zueinander ausgezeichnet je nach ihrem oxydischen, oxyhydratischen, chloridischen oder komplexchloridischen Charakter. Während wasserfreies  $\text{Pt}_2\text{O}_3$  unbeständig ist, indem es freiwillig zerfällt, ist sein Hydrat an sich durchaus beständig und bleibt auch beim Durchleiten von O durch eine sd. Suspension im O-Gehalt unverändert. Die Dissoziations-Temp.-Kurve des  $\text{PtCl}_3$  liegt etwas tiefer als diejenige des  $\text{PtCl}_4$ , aber viel höher als die des  $\text{PtCl}_2$ . Beim Lösen in W., also bei der Hydratisierung des  $\text{PtCl}_3$  (vermutlich zu der Säure  $\text{H}_2\text{PtCl}_3\text{O}$ ) bleibt die Beständigkeit im wesentlichen unverändert. Durch Komplex-B. mit HCl oder Alkalichlorid tritt eine Umkehrung der Beziehungen ein, indem der Komplex  $\text{PtCl}_5$  durch spontanen leichten Zerfall in die Seitenstufen  $\text{PtCl}_4$  und  $\text{PtCl}_6$  charakterisiert ist. L. WÖHLER u. F. MARTIN (*Ber.* 42, (1909) 4105); F. MARTIN (*Dissert., Karlsruhe* 1909). — Allgemeine Beziehungen der niederen Cyanide der Platinmetalle zu einander: C. A. MARTIUS (*Ueb. die Cyanverbb. d. Platinmetalle, Dissert., Göttingen* 1860; *Ann.* 117, (1861) 379). Ueber die Formeln der Doppelcyanide s. A. LAURENT (*Compt. rend.* 26, (1848) 295). — Die Platinsalze röten Lackmus und schmecken zusammenziehend. [Ältere Angabe.] — Platinrhodanide entzünden sich leicht und verbreiten dabei einen eigentümlichen Geruch. G. B. BUCKTON (*Chem. Soc. Quart J.* 7, (1854) 22; *J. prakt. Chem.* 64, (1855) 75). — Die Platinmetalle haben die auf Kontakt- oder Oberflächen-Wrkg. oder wirklicher chemischer Affinität beruhende Eigenschaft, aus einer noch andere (unedle) metallische Beimengungen (namentlich Cu, Pb) enthaltenden Lsg. durch reduzierende Mittel nicht rein, sondern mit jenen Beimengungen zusammen ausgeschieden zu werden. [Nähere Angaben im Original.] TH. WILM (*Ber.* 14, (1881) 636; *Zur Chemie der Platinmetalle, Magister-Abhandlung, Dorpat (St. Petersburg)* 1882, 41). — Die Leitfähigkeitsunterss. in der Platingruppe weisen auf das Auftreten von Mischkristallen hin. W. GUERTLER (*J. Inst. Met.* 1911, 135; *J. Soc. Chem. Ind.* 30, (1911) 1166).

b) *Katalytische Wirkungen.* — Ein Gemenge von CO und H wird durch Pt-Verbb. oxydiert. Es ist, wenn mit Affinitätskoeffizient (c) ausgedrückt wird, wieviel stärker der dem Gemenge (von CO und  $\text{H}_2$ ) dargebotene freie oder gebundene O oxydierend auf CO wirkt, als auf H ( $x$  = ursprüngliches Verhältnis des H zu 100 CO,  $z$  = Zeit in Minuten):

x Verb.	68.6		153.4		76.0	111.5	
	PtO	PtO	PtO	PtO <sub>2</sub>	PtO(OH) <sub>2</sub>	PtO(OH) <sub>2</sub>	
z	15	50	1	240	120	960	720
c	0.819	0.686	0.614	1.534	1.140	1.190	0.970

E. v. MEYER (*J. prakt. Chem.* [2] 14, (1876) 139). [Ueber die Wirksamkeit von Oxyden des Pt bei seinen katalytischen Wrkgg. s. bei denen des Metalls.] —  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  wirkt im Vergleich zu kolloidem Pt nicht merklich katalytisch auf die Zers. des  $\text{H}_2\text{O}_2$ . G. BREDIG u. R. MÜLLER VON BERNECK (*Z. physik. Chem.* 31, (1899) 342). — Bei Ggw. von  $\text{PtCl}_4$  wird eine salzsaure Lsg. von Hydroxylamin durch Einw. von H in  $\text{NH}_4\text{Cl}$  übergeführt; bei gewöhnlicher

Temp. nur langsam und unvollständig, auf dem Wasserbade in kurzer Zeit quantitativ. Dabei wird das  $\text{PtCl}_4$  zu Metall reduziert. V. MEYER u. J. LOCHER (*Ber.* 8, (1875) 219). — Die Rk.  $2\text{SO}_3\text{HCl} = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2\text{Cl}_2$  ist durch katalytische Einw. von  $\text{PtCl}_4$  (und anderen Substanzen) bei  $70^\circ$  (statt  $200^\circ$  bis  $210^\circ$ ) in  $1\frac{1}{2}$  bis 3 Stunden (statt etwa 1 Tag) fast quantitativ durchführbar. O. RUFF (*Ber.* 34, 3509; *C.-B.* 1901 II, 1292); A. WOHL u. O. RUFF (*D. R.-P.* 129862 (1901); *C.-B.* 1902 I, 837). —  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  hat eine mit seiner Menge steigende katalytische Wrkg. auf die Rk. zwischen HCl und  $\text{KMnO}_4$ . Dabei wird  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  angegriffen. [Zahlen und Theoretisches im Original.] J. WAGNER (*Maasanalyt. Studien, Habilitationsschrift, Leipzig* 1898; *Z. physik. Chem.* 28, (1899) 43, 61, 77). Die Wrkg. ist nur scheinbar eine katalytische. [Näheres und Zahlenangaben im Original.] J. BROWN (*Z. anorg. Chem.* 47, (1905) 320). —  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  begünstigt die elektrolytische Oxydation des Chroms. FR. SCHMIEDT (*Beiträge zur elektrolyt. Oxydat. des Cr, Dissert., Berlin* [Technische Hochschule] 1909). [Zahlen im Original.] — Die Ggw. von  $\text{PtCl}_4$  verhindert die Ausfällung des Natriumranylacetats. A. STRENG (*24. Ber. Oberhess. Ges. Natur- u. Heilk., Gießen*, 56; *Z. wiss. Mikr.* 3, 129; *C.-B.* 1886, 488). — Ggw. von  $\text{PtCl}_4$  bei der Ausscheidung von Vanadinsäure: BRAUNER (*Monatsh.* 3, 58; *J. B.* 1882, 2599). — Einfluß von  $\text{PtCl}_4$  auf die Geschwindigkeit des Lösens. von Zn in verd. HCl: J. BALL (*Chem. N.* 74, (1896) 303; *C.-B.* 1897 I, 158).  $\text{PtCl}_4$  ist unzulässig zur Aktivierung des Zn bei der Best. des As nach Marsh, CHAPMAN u. LAW (*Analyst* 31, 3; *C.-B.* 1906 I, 784) [Weiteres bei F. PETERS (*Handb. anal. Chem., Heidelberg*, II)], beschleunigt das Lösen von Fe in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , das von Sn in HCl etwa um das 16-fache und macht Pb in HCl l., ebenso Cu und bei höheren Tempp. auch Antimon. MILLON (*Compt. rend.* 21, (1845) 37; *Pogg.* 66, (1845) 449). — Einige Tropfen  $\text{PtCl}_4$ -Lsg. befördern die Einw. von  $\text{NH}_3$  auf Cu [s. ds. Hdb. V, 1, 862]. KNOP (*C.-B.* 1859, 463). [Ueber den Vorteil der Ggw. von  $\text{PtCl}_4$  bei der Reduktion von Cu aus Sulfat- und Nitrat-Lsg. durch Ae. s. ds. Hdb. V, 1, 623.] — Katalytische Wrkg. von  $\text{PtCl}_4$  bei der Darst. von Wasserstoffamalgam: LOEW (*J. prakt. Chem.* [2] 1, 307; *C.-B.* 1870, 376). — Das Lösen von PtO in HCl wird durch  $\text{PtCl}_4$ -Ionen, das von  $\text{PtO}_2$  in HCl durch  $\text{PtCl}_6$ -Ionen katalytisch beschleunigt. [Näheres bei wasserfreiem PtO und bei  $\text{PtO}_2, \text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{H}_2\text{PtO}_3$ .] L. WÖHLER (*Z. anorg. Chem.* 40, (1904) 440). — Bei längerer Einw. von  $\text{PtCl}_4$  auf A. entsteht Oxalsäure. J. SCHLOSSBERGER (*Ann.* 110, (1859) 247). — Eine Pt-Lsg. beschleunigt die spontane Oxydation von Cystein zu Cystin. A. P. MATHEWS u. S. WALKER (*J. Biol. Chem.* 6, 299; *C.-B.* 1909 II, 1544). — Einfluß von  $\text{PtCl}_4$  bzw.  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  auf den Färbungsvorgang: L. PELET u. L. GRAND (*Z. Chem. Ind. Koll.* 2, 83; *C.-B.* 1907 II, 1365).

c) Verhalten von Lösungen gegen Reagentien. α) Hydroxyde, Carbonate, Peroxyde. — KOH wirkt auf Lsgg. der Pt-Salze nicht ein; gibt mit  $\text{PtCl}_4$  eine Fällung von  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ , die sich in sogleich zugesetztem großen Ueberschuß des KOH beim Erwärmen auflöst; mit Lsgg. von anderen Salzen des Pt<sup>IV</sup> gelbbraune im Ueberschuß des Fällungsmittels unl. Ndd. H. ROSE-FINKENER (*Handb. anal. Chem., 6. Aufl., Leipzig* 1867, I, 390).  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  wird in verd. wss. Lsg. durch NaOH nicht zersetzt. J. THOMSEN (*Pogg.* 139, (1870) 215). In cyankalischen Pt-Lsgg. gibt NaOH keine Reaktion. F. REITZENSTEIN (*Ann.* 282, (1894) 267; *C.-B.* 1895 I, 87).  $\text{Ag}_2\text{O}$  zers.  $\text{PtCl}_4$ -Lsg. völlig. Das Filtrat enthält weder Pt noch  $\text{Ag}_2\text{O}$ . D. VITALI (*L'Orosi* 13, 335; *C.-B.* 1891 I, 14; *J. B.* 1891, 608). In Lsgg. von Salzen des Pt<sup>IV</sup> geben  $\text{K}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  einen bräunlichen, ROSE, schwarzen, LANG, Nd., der sich langsam absetzt, während die Fl. braunrot bleibt;  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  wirkt nicht. Die durch  $\text{K}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{KHCO}_3$  in Lsgg. von  $\text{PtCl}_4$  erzeugten Ndd. sind im Ueberschuß der Fällungsmittel unl.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  fällt  $\text{PtCl}_4$  bei gewöhnlicher Temp. nicht, beim längeren Kochen braungelbes

Natriumplatinat. ROSE.  $H_2PtCl_6$  wird im Dunkeln weder durch überschüssiges  $Na_2CO_3$  noch durch  $CaO$  gefällt, setzt aber im Licht (zum Teil chlorhaltige) Verb. des  $PtO_2$  mit  $NaOH$  oder  $CaO$  ab. [Ältere Angaben.] Ueberschüssiges Kalkwasser bildet mit  $PtCl_4$  keinen, später, besonders im Sonnenlicht, einen gelblich-weißen Nd., ohne quantitativ zu fällen.  $BaCO_3$  fällt  $PtCl_4$ -Lsg. auch nicht beim Kochen. Die Lsgg. von  $Pt(SO_4)_2$  und  $Pt(NO_3)_4$  verhalten sich in der Kälte ähnlich, scheiden aber beim Kochen das Pt quantitativ als  $PtO_2$  ab. ROSE. Während  $PtCl_4$  durch  $BaO_2$  zu Pt reduziert wird, wird  $H_2PtCl_6$  in  $BaPtCl_6$  übergeführt. W. KWASNICK (*Arch. Pharm.* 229, 573; *J. B.* 1891, 485).

β) *Ammoniak, Hydrazin, Hydroxylamin.* — Aus der Lsg. von  $PtCl_2$  in  $HCl$  fällt stark überschüssiges  $NH_3$  einen grünen kristallinischen Nd. von Platinchlorid-Ammoniak, wobei die über dem Nd. stehende Fl. wasserhell ist. In  $PtCl_4$ -Lsgg. fällt ein gelber in Ueberschuß des  $NH_3$  beim Erhitzen l. Nd. von  $(NH_4)_2PtCl_6$ . Beim Uebersättigen der in überschüssigem  $NH_3$  erhaltenen Lsg. mit  $HCl$  entsteht ein weißer Nd. Bei sofortiger Zugabe eines großen Ueberschusses von  $NH_3$  zur Lsg. von  $PtCl_4$  bildet sich kein Nd.; beim Erhitzen wird die Lsg. farblos. In den sonstigen  $Pt^{IV}$ -Lsgg. fällt  $NH_3$  einen gelbbraunen in überschüssigem  $NH_3$  unl. Niederschlag. ROSE. [Ausführliches bei Platiaken.] Der N in Chloroplatinaten kann nach der Kjeldahl'schen Methode nicht bestimmt werden. Die fehlerhaften Ergebnisse liegen wohl daran, daß das von  $(NH_4)_2PtCl_6$  leicht abgegebene Cl das  $NH_3$  nach der Gleichung:  $6Cl + (NH_4)_2PtCl_6 = PtCl_4 + 8HCl + N_2$  zerstört. M. DELÉPINE (*Compt. rend.* 120, (1895) 152; *Bull. soc. chim.* [3] 13, (1895) 222); G. u. W. VAN DAM (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* 14, (1895) 217; *Z. anal. Chem.* 35, (1896) 594). — Hydrazinhydrat setzt sich mit  $PtCl_4$  um nach:  $2PtCl_4 + (NH_2)_2H_2O = 2PtCl_2 + 4HCl + 2N + H_2O$ . TH. CURTIUS u. H. SCHULZ (*J. prakt. Chem.* [2] 42, (1890) 521; *C.-B.* 1891 I, 142). Hydrazin gibt in  $NaOH$ - und schwach essigsaurer Lsg. einen vollständigen, in ammoniakalischer Lsg. einen unvollständigen, in mineralsaurer Lsg. zuerst keinen, und erst nach langem Erwärmen einen geringen Nd. Hydroxylamin liefert in ammoniakalischer Lsg. einen unvollständigen, in den anderen Lsgg. keinen.  $H_2O_2$  gibt in keiner der angegebenen Lsgg. eine Fällung. E. KNOEVENAGEL u. E. EBLER (*Ber.* 35, (1902) 3067). — Sehr verd.  $PtCl_4$ -Lsgg. werden durch 20% ige mit dem gleichen Vol. konz.  $NH_3$  versetzte Lsgg. von Hydroxylaminchlorhydrat auch nicht nach langem Kochen reduziert. Nur selten wurde ein sehr geringes Rauchen der Fl. beobachtet. Stärker konz.  $PtCl_4$ -Lsgg. geben beim Erwärmen (in der Kälte bleibt auch hier eine Rk. aus) unter Entfärbung einen weißen in W. völlig unl. Nd. von  $Pt(OH)_2, 4NH_2OH$  [siehe dieses]. Bei Ggw. von überschüssigem  $PtCl_4$  bildet sich ein dunkelgrüner in W. unl., in verd.  $HNO_3$  l. Nd. von  $[Pt(NH_3)_4]PtCl_4$ . Im allgemeinen wird also beim Behandeln von  $PtCl_4$ -Lsgg. mit Hydroxylamin ein Gemenge der oben erwähnten Verb. entstehen. Eine Anwendung der Rk. zu analytischen Zwecken ist bei gleichzeitiger Ggw. von Au und Hg, die durch ihre Reduktion störend wirken, unmöglich. N. TARUGI (*Gazz. chim. ital.* 33, (1903) II, 452). Cyankalische Pt-Lsg. reagiert mit Hydroxylamin nicht. REITZENSTEIN.

γ) *Nitride, Nitrite und Nitrate.* —  $Mg_3N_2$  reduziert  $PtCl_4$  zu schwarzem metallischem Platin. A. SMITS (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* 15, (1896) 135; *Ber.* 29, (1896) 770). —  $KNO_2$  gibt mit  $PtCl_4$ -Lsg.  $K_2PtCl_6$ . Auch beim Kochen findet keine weitere Veränderung statt. ROSE. Mit  $Pt^{IV}$ -Salz-Lsgg. gibt  $AgNO_3$  einen hellgelben, CLAUS (*Beiträge zur Chemie der Platinmetalle, Dorpat* 1854, 36), gelben bis gelbbraunen, COMMAILLE (*Compt. rend.* 63, (1866) 553), Nd., der das gesamte Pt, CLAUS, als  $Ag_2PtCl_4$  enthält.  $Pt(NO_3)_4$  wird dabei nicht gebildet. COMMAILLE. [Näheres bei  $H_2PtCl_6$ .]  $HgNO_3$  fällt die Lsgg. des  $Pt^{IV}$  schwarz, ROSE; gibt mit Salzen des  $Pt^{IV}$  einen ziegelroten Nd. CLAUS.



Der mit  $\text{PtCl}_4$  gebildete Nd. ist bei Ggw. von Ru ziegelrot, sonst bei gewöhnlicher Temp. stark rotgelb, ROSE; wird bald kastanienbraun. COMMAILLE.

δ) *Verbindungen des Schwefels.* — *Sulfide:* Aus der Lsg. von  $\text{PtCl}_4$  in HCl fallen  $\text{H}_2\text{S}$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  unter brauner Färbung nach einiger Zeit braunschwarzes  $\text{PtS}$ , das sich in einem großen Ueberschuß von  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  mit braunroter Farbe löst. ROSE. Die Lsg. von  $\text{PtCl}_4$  wird durch  $\text{H}_2\text{S}$ -W. nach einiger Zeit braunrot, dann dunkelbraun gefärbt und scheidet schließlich (beim Erhitzen sofort) braunschwarzes  $\text{PtS}_2$  ab, während aber noch unzers.  $\text{PtCl}_4$  in der Fl. bleibt. Derselbe Nd. entsteht durch  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  und löst sich in einem großen Ueberschuß davon, jedoch schwierig, mit dunkelbraunroter Farbe. CLAUS (*a. a. O.*, 37). Der Nd. löst sich in selbst schwacher  $\text{HNO}_3$  beim Erwärmen, nicht in HCl. BARFOED (*Läreb. i anal. Chem., Kopenhagen 1863*, 392). Der Nd. ist l. in HCl. FISCHER (*Schw. 53*, (1828) 108). 1 T.  $\text{PtCl}_4$  in 100 T. W. gelöst und mit 25 T. HCl versetzt, wird durch  $\text{H}_2\text{S}$  nicht mehr gefällt. H. REINSCH (*J. prakt. Chem. 13*, (1838) 132). Aus mäßig konz. Lsgg. von Chloroplatinaten fällt  $\text{H}_2\text{S}$  bei  $90^\circ$  quantitativ  $\text{PtS}_2$ , bei  $15^\circ$  bis  $18^\circ$  einen nicht quantitativen Nd. verschiedener Zus., je nach der Zers. eines wahrscheinlich auftretenden Hydrosulfids, unter gleichzeitiger B. von kolloidem  $\text{PtS}_2$ , das ausschließlich in sehr verd. Lsgg. ( $5\text{‰}$ ) gebildet wird. U. ANTONY u. A. LUCCHESI (*Gazz. chim. ital. 26*, (1896) I, 217). —  $\text{PtCl}_4$  gibt mit Schwefelleber gelbe sehr bald mißfarbig werdende Schwefelverbindungen, die sich beim Kochen in überschüssiger Schwefelleber lösen. Aus der rotbraunen Lsg. scheiden Säuren wieder gelbe Ndd. ab, denen aber S beigemischt ist. H. SCHIFF (*Ann. 115*, (1860) 73). Einw. gewisser natürlicher Metallsulfide auf Pt-Salze: L. CROSNIER (*Compt. rend. 23*, (1846) 217). — *Sulfite:*  $\text{SO}_2$  entfärbt  $\text{PtCl}_4$ . Erhitzt man die entfärbte Lsg. im Rohr auf  $200^\circ$ , so scheidet sich nach kurzer Zeit quantitativ schwarzes voluminöses  $\text{PtS}_2$  ab. G. GEITNER (*Ann. 129*, (1864) 358; *J. prakt. Chem. 93*, (1864) 99). Die Lsg. von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  färbt sich durch Einleiten von  $\text{SO}_2$  dunkelbraun und gibt dann mit  $\text{NH}_3$  grünes  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{PtCl}_4$ . Beim längeren Einleiten, Kochen oder Stehen wird sie entfärbt, ist dann nicht mehr durch  $\text{NH}_4$ -Salze fällbar und enthält  $\text{Pt}(\text{SO}_3)_2$ . Wie  $\text{SO}_2$  wirken auch  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  und  $\text{K}_2\text{SO}_3$ . LIEBIG (*Ann. 23*, (1837) 23; *Pogg. 17*, (1829) 108).  $\text{PtCl}_4$  wird durch  $\text{K}_2\text{SO}_3$  oder  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ , wenn die Lsg. vorher zum Kochen erhitzt wurde, sehr schnell entfärbt. Bei überschüssigem Sulfid (sonst bleibt die Fl. hell) bildet sich ein weißer körniger sich beim Erkalten vermehrender Nd., der sich in viel W., besonders in der Wärme, löst und wahrscheinlich ein Alkalidoppelchlorid darstellt. Mit k. Lsgg. von  $\text{PtCl}_4$  erhält man unmittelbar einen gelben körnigen Nd. von Alkaliplatochlorid, der sich beim Erhitzen in einer Sulfite enthaltenden Fl. entfärbt und eine Lsg. gibt, die bei hinreichender Konz. beim Erkalten das weiße körnige oben erwähnte Prod. fallen läßt. P. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys. [3] 7*, (1843) 74; *J. prakt. Chem. 29*, (1843) 75; *Ann. 46*, (1843) 182). — *Sulfat:* Die Ggw. von Pt-Salzen übt keinen störenden Einfluß auf die Fällung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aus. Beim Vermischen konz. Lsgg. von  $\text{Pt}(\text{SO}_4)_2$  und  $\text{BaCl}_2$  geht noch nicht  $1\%$  des Pt in den Nd. Bei der zur Best. üblichen Verd. ist der Nd. vollständig platinfrei. R. SILBERBERGER (*Monatsh. 25*, 220; *C.-B. 1904 I*, 1293). — Die Lsg. von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  wird bei Zugabe von *Natriumhydrosulfid* augenblicklich dunkelrot unter B. von  $\text{H}_2\text{PtCl}_4$ . Der Farbenumschlag ist auch in verd. Lsg. sehr auffällig und kann zum Nachweis des Pt dienen. Die Farbe (schwach gelb) einer in 1 l 0.1 g Pt enthaltenden Lsg., wird bei Zugabe einiger Tropfen  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -Lsg. sofort intensiver; beim Erwärmen fällt S aus, geht aber wieder in Lsg., während die Fl. rotgelb wird (in mehrere cm dicker Schicht rot). Eine völlig farblose Lsg. (0.01 g Pt in 1 l) bleibt farblos auf Zusatz des Reagens, wird aber beim Erwärmen nach Wieder-Auflösung des S schwach gelblich, in 10 cm dicker Schicht rotgelb. O. BRUNCK (*Ann. 336*, (1904) 295). — Platinsalze werden

von *Natriumthiosulfat* in saurer Lsg. quantitativ als Sulfid gefällt. H. VOHL (*J. prakt. Chem.* 67, (1856) 178; *Ann.* 96, (1855) 241). Aus der Lsg. von  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_4$  in  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  erhält man durch Fällung mit A. die Verb.  $3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{PtS}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [s. diese]. SCHOTTLÄNDER (*Ann.* 140, (1866) 200). Gibt man zu einer Lsg. von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  wenig überschüssiges  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , bis die Fl. tief braunrot geworden ist, verd. sehr stark, versetzt mit HCl und erwärmt längere Zeit, so erhält man PtS [s. dieses]. KNOP (*Pharm. C.-B.* 1859, 17). Bei gewöhnlicher Temp. und ohne Zusatz von Säure erhält man  $6\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{PtS}_2\text{O}_3 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$  [s. dieses]. P. JOCHUM (*Ueber d. Einw. des unterschwefligsauren Natrons auf Metallsalze, Dissert., Berlin* 1885, 35). Eine mit  $\text{NH}_3$  versetzte Lsg. von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  scheidet anfangs  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  ab. Dann entsteht beim Erhitzen eine gelbe, bei weiterem Kochen farblos, zuletzt weinrot werdende Lösung. CAREY LEA (*Am. J. sci. (Sill.)* [2] 38, 248; *J. B.* 1864, 291). — Freie *Trithionsäure* fällt die Lsgg. von  $\text{Pt}^{+++}$  schwarz. LANGLOIS. — *Tetra-thionsäure* färbt die  $\text{PtCl}_4$ -Lsg. weinrot. CAREY LEA. —  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  reagiert mit *Sulfaminsäure* nicht. F. RASCHIG (*Ann.* 241, (1887) 178). — Pt fällt auf Zusatz von etwas Thiosulfat enthaltendem *Ammoniumthiocarbonat* (dargestellt durch mehrtägiges Behandeln einer Mischung von  $\text{CS}_2$  und S mit  $\text{NH}_3$ ) in ammoniakalischer mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  versetzter Lsg. aus; l. im Ueberschuß des Fällungsmittels. J. A. PALMER (*J. anal. Chem.* 1, 361; *Chem. Ztg.* 11, (1887) *Rep.* 313; *C.-B.* 1888, 196).

ε) *Salze der Halogenwasserstoffsäuren.* —  $\text{PtCl}_4$  gibt mit AgFl einen gelben  $\text{PtO}_2$  enthaltenden Nd. nach  $\text{PtCl}_4 + 4\text{AgFl} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{PtO}_2 + 4\text{AgCl} + 4\text{HFl}$ . Dieselbe Rk. erfolgt bei Anwendung von  $\text{AgNO}_3$ , indem dann  $\text{HNO}_3$  frei wird. F. W. CLARKE (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 13, (1877) 292). —  $\text{NH}_4\text{Cl}$  oder  $\text{KCl}$  fallen aus der Lsg. von  $\text{PtCl}_4$  (aus andern Platini-Lsgg. erst nach längerer Zeit geringe) gelbe kristallinische Ndd. von  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  oder  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ ; wl. in W. und Säuren, unl. in A. Wird die Mutterlauge der Ndd. beim Erwärmen mit  $\text{HNO}_3$  dunkler, oder sind sogar die Ndd. selbst dunkler, so deutet dies auf einen Gehalt der Lsg. an Ir. Jedoch sind größere Kristalle auch des reinen  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  rötlich. ROSE. — KJ färbt  $\text{Pt}^{+++}$ -Lsg. tief rotbraun und gibt nach einiger Zeit unter Entfärbung der Fl. einen schwarzen metallglänzenden Nd. von  $\text{PtJ}_2$ , ROSE; färbt  $\text{Pt}^{+++}$ -Lsgg. sogleich dunkelpurpurrot und fällt dann schwarzes  $\text{PtJ}_4$ , besonders schnell beim Erhitzen. CLAUS (*a. a. O.*, 36). Einige Tropfen  $\text{PtCl}_4$ -Lsg. geben in einer wenig J enthaltenden Lsg. eine schöne rote Färbung infolge B. von  $\text{PtJ}_4$ . Bei viel J scheidet sich ein bräunlicher Nd. ab. W. H. SEAMON (*J. anal. Chem.* 3, 270; *C.-B.* 1889 II, 809). Die auf Zusatz von  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  zu einer konz. k. Lsg. von KJ eintretende dunkelrotbraune Farbe wird durch  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  in eine rein citronengelbe umgewandelt. Die Rkk. sind:  $\text{PtCl}_4 + 4\text{KJ} = \text{PtJ}_2 + \text{J}_2 + 4\text{KCl}$  und  $\text{J}_2 + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 2\text{NaJ} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ . Zur volumetrischen Best. verwendbar. H. PETERSON (*Z. anorg. Chem.* 19, (1898) 59; *C.-B.* 1899 I, 380).

ζ) *Phosphor und seine Verbindungen.* — P zers. Pt-Salze bei gewöhnlicher Temp. nicht, R. C. BÖTTGER (*Polyt. Notizbl.* 33, 30; *C.-B.* 1878, 208); gibt in der Lsg. in Ae. oder Bzl. mit  $\text{PtCl}_4$  kristallsplitterähnliche Ndd. A. C. CHRISTOMANOS (*Z. anorg. Chem.* 45, (1905) 132). —  $\text{PH}_3$  fällt  $\text{Pt}^{+++}$ -Lsgg. nicht (Unterschied von Pd), BÖTTGER; erzeugt in  $\text{PtCl}_4$  einen citronengelben Nd., der in der Fl. schnell dunkelgelb, gelbbraun und schließlich schwarzbraun wird. [Weiteres unter Pt und P.] P. KULISCH (*Dissert., Berlin* 1885; *Ann.* 231, (1885) 355). —  $\text{H}_3\text{PO}_3$  scheidet Pt nicht ab, L. VANINO (*Ber.* 30, (1897) 2002); ist gegen Platinsalze völlig reaktionsunfähig. A. GUTBIER (*Z. anorg. Chem.* 32, (1902) 352); GUTBIER u. HOFMEIER (*J.*

*prakt. Chem.* [2] **71**, (1905) 360; *Z. Chem. Ind. Koll.* **5**, (1909) 50). Bei Einw. von 1 Mol.  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  auf 2 Mol.  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  in der Wärme erfolgt Reduktion des letzteren zu  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ . Bei  $100^\circ$  tritt leicht Zers. ein. Auch bei überschüssigem  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  und bei Fortsetzung des Erhitzens färbt sich die Fl. in wenigen Minuten dunkelbraun und krist. nicht mehr. CAREY LEA (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] **48**, (1894) 397; *C.-B.* 1895 I, 147). Durch Hypophosphit wird  $\text{PtCl}_4$  nur zu  $\text{PtCl}_2$  reduziert, ATTERBERG (*Chem. Ztg.* **22**, (1898) 538), ohne daß dabei in der Wärme oder in der Kälte oder bei Zusatz von Säuren B. von Metall erfolgt. A. SIEVERTS mit M. MAJOR (*Z. anorg. Chem.* **64**, (1909) 56). Sehr verd. Lsgg. von  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  geben bei großem Ueberschuß an Hypophosphit ( $120 \text{ NaH}_2\text{PO}_3 : 1 \text{ K}_2\text{PtCl}_4$ ) beim Erwärmen hellgelbbraune kolloide Lsgg. [Näheres s. bei kolloidem Pt, S. 64.] A. SIEVERTS mit E. PETERS (*Z. Chem. Ind. Koll.* **12**, (1913) 268). —  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  fällt eine Lsg. von  $\text{PtCl}_4$  selbst beim Sieden nicht, CLAUS; fällt weder Lsgg. von Pt noch von Pt. ROSE.

$\eta$ ) *Kohlenstoffoxyde.* — CO gibt mit  $\text{PtCl}_4$ -Lsg. in der Kälte und bei  $100^\circ$   $\text{CO}_2$ , wobei kein Metall entsteht, sondern unter Dunkelfärbung eine niedere Chlorverbindung. Bei längerer Berührung aber (Tage und Wochen) fällt das Metall mitunter vollständig aus. F. C. PHILLIPS (*Z. anorg. Chem.* **6**, (1894) 243). Ein trockenes Gemenge von CO und  $\text{CO}_2$  zers.  $\text{PtCl}_4$ -Lsg. langsam und gibt in 2 oder 3 Tagen etwas gelben Nd. G. GORE (*Birmingham Phil. Soc., 13. Dez. 1883; Chem. N.* **38**, (1883) 295).

$\delta$ ) *Verschiedene anorganische Stoffe.* — Borax fällt  $\text{PtCl}_4$  selbst beim Kochen nicht. CLAUS. — Einw. von Licht bei der Best. von  $\text{PtCl}_4$  durch Fällung mit Kalkwasser: J. F. W. HERSCHEL (*Phil. Mag.* [3] **1**, 58; *Pogg.* **26**, 176; *Ann.* **3**, 337; *Schw.* **65**, 262; *Pharm. C.-B.* 1832, 620; *Berz. J. B.* **13**, (1834) 141). —  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  gibt mit  $\text{PtCl}_4$  keine Abscheidung. M. FRENKEL (*Z. anorg. Chem.* **1**, (1892) 238). — Verd. wss. Lsgg. von  $\text{U}(\text{SO}_4)_2$  und  $\text{MnSO}_4$  wirken im Dunkeln und im diffusen Sonnenlicht nicht auf  $\text{PtCl}_6^{4-}$ -Lsgg. ein. Im Sonnenlicht bildet sich mit  $\text{MnSO}_4$  etwas  $\text{PtCl}_2$ , oxydiert sich  $\text{U}(\text{SO}_4)_2$  zu  $\text{U}(\text{SO}_4)_3$ , das sich teilweise zu schnell zerfallendem basischen Sulfat zers. Ein Gemenge von  $\text{MnCl}_2$  und  $\text{PtCl}_4$  läßt auch bei 6 Monate langem Stehen keinen Nd. fallen. W. OECHSNER DE CONINCK (*Bull. Acad. Belg.* 1902, 730; *C.-B.* 1903 I, 435).  $\text{PtCl}_4$  gibt als Indikator bei der titrimetrischen Best. von Mn und Zn mittels  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  in der Wärme eine glänzend smaragdgrüne Farbe als Endreaktion. E. H. MILLER (*J. Am. Chem. Soc.* **18**, (1896) 1100; *C.-B.* 1897 I, 284). — Bei Zusatz von  $\text{K}_2\text{O}, 2\text{As}_2\text{O}_3$  zu  $\text{PtCl}_4$ -Lsg. wird  $\text{PtO}_2, \text{As}_2\text{O}_3$  [s. dieses] gefällt. C. REICHARD (*Ber.* **27**, (1894) 1027).  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$  gibt mit  $\text{Pt}(\text{NO}_3)_4$ -Lsg. einen lichtbraunen in  $\text{HNO}_3$  l. Niederschlag. T. THOMSON (*Ann. Phil.* **15**, (1820) 84; *Schw.* **29**, (1820) 435).  $\text{PtCl}_4$ -Lsg. wird beim Durchleiten von  $\text{AsH}_3$  und  $\text{SbH}_3$  schnell schwarz, wobei As und Sb aus den Gasen vollkommen absorbiert werden. Die Ndd. bestehen aus As bzw. Sb und Platin. SIMON bei R. BARTELS (*Ueb. die Einw. des Antimonwasserstoffs auf Metallsalz-Lsgg., Dissert., Berlin 1889*, 10). Der mit  $\text{SbH}_3$  erhaltene schwarze Nd. ist größtenteils pulvrig, zeigt aber (auch beim Auswaschen nicht verschwindende) silberglänzende Schuppen. Nach längerem Durchleiten des  $\text{SbH}_3$  enthält die Lsg. je nach der vorhandenen freien Säure mehr oder weniger  $\text{H}_3\text{SbO}_3$ . Der Nd. gibt, wenn die Lsg. nicht zu sauer war, an HCl ebenfalls  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  ab, schon in der Kälte. Er scheint sich an trockener oder feuchter Luft nicht zu oxydieren. Kocht man ihn mit einem chlorfreien Gemisch von Weinsäure und  $\text{HNO}_3$ , so löst sich außer dem Sb auch etwas, jedoch verhältnismäßig wenig, Pt. Ebenfalls geringe Lsg. von Pt tritt ein, wenn man eine Mischung von saurer Pt- und Sb-Lsg. mit Zn fällt, den Nd. gut auswäscht und ihn dann mit chlorfreier Weinsäure und  $\text{HNO}_3$  erhitzt. Der Nd. besteht wohl wesentlich aus Pt und  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (gef. aus sehr

saurem  $\text{PtCl}_4$  97.80% Pt, 1.92 Sb, aus nicht saurem  $\text{PtCl}_4$  93.11 Pt, 5.32 Sb). Er muß wegen der Löslichkeit des Pt im oben erwähnten Säuregemenge auch noch eine Verb. des Pt mit dem Sb enthalten, wenn auch in geringer Menge. In größerer ist diese Verb. jedenfalls in dem sauren  $\text{Na}_2\text{Pt}(\text{SO}_4)_2$ -Lsg. fallenden Nd. enthalten, aus dem bei entsprechender Behandlung viel mehr Pt herausgelöst wird. BARTELS. Verd. wss. Lsg. von  $\text{PtCl}_4$  gibt mit überschüssiger alkal.  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ -Lsg. eine braune Fl., die bald einen schwarzbraunen Nd. abscheidet, Pt als  $\text{PtO}$  und Sb als  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  enthält. M. C. HARDING (*Z. anorg. Chem.* 20, (1899) 235). — Cyankalische Pt-Lsgg. geben mit Zinkstaub oder Natriumamalgam keine Reaktion. F. REITZENSTEIN (*Ann.* 282, (1894) 267; *C.-B.* 1895 I, 87). — Pt-Salze geben mit  $\text{K}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ,  $3\text{H}_2\text{O}$  ein unl. Gemisch von Hydroxyd und Perstannat. S. TANATAR (*Ber.* 38, 1184; *C.-B.* 1905 I, 1080). —  $\text{SnCl}_2$  färbt Pt<sup>IV</sup>-Lsgg. tief rotbraun, ohne einen Nd. abzuscheiden, ROSE; färbt Pt<sup>III</sup>-Lsgg. dunkelrotbraun und liefert nach längerer Zeit unter Entfärbung der Fl. einen eben so gefärbten gallertartigen Nd. In etwas konz.  $\text{PtCl}_4$ -Lsg. erzeugt  $\text{SnCl}_2$  selbst beim Erwärmen keine Fällung; weniger konz. werden beim Erwärmen dunkelbraun gefällt. BARFOED. Eine stark salzsaure Lsg. von  $\text{SnCl}_2$  gibt mit Lsgg. von Pt eine braune, bei äußerster Verd. gelbe Färbung. R. RUEB (*Z. Elektrochem.* 14, (1908) 310). Die Rotfärbung läßt sich den Lsgg. durch Ae., noch viel besser durch Aethylacetat entziehen. Sie ist nicht durch B. von  $\text{PtCl}_2$  bedingt, vielmehr durch kolloides Pt [Näheres s. bei diesem], das sich durch Schutzkolloide, wie  $\text{SnCl}_2$  und seine kolloiden Hydrolysenprodukte, in dieser ungewöhnlich feinen Verteilung eine Zeit lang festhalten läßt, ohne diese aber sofort in das braune Kolloid übergeht. L. WÖHLER mit A. SPENGLER (*Z. Chem. Ind. Koll.* 7, (1910) 243). Geringe Menge von  $\text{SnCl}_2$  färbt eine saure sehr verd. Platinlösung hellgolden. Quantitativ verwertbar. G. A. HULETT (*Phys. Rev.* 33, (1911) 310). —  $\text{FeSO}_4$  wirkt weder auf  $\text{PtCl}_4$ , noch auf  $\text{Pt}(\text{SO}_4)_2$ -Lsgg. ein, selbst nicht nach langer Zeit; nur bei  $\text{Pt}(\text{NO}_3)_4$  gelingt die Reduktion bisweilen bei sehr langem Stehen, indem das Pt sich in Form einer metallischen, die Wände des Gefäßes bedeckenden Haut abscheidet. H. ROSE (*Ber. Berl. Akad.* 1846, 186; *Pogg.* 68, (1846) 445). — Ein Gemisch von  $\text{PtCl}_4$ - und  $\text{HgCl}_2$ -Lsgg. wird durch  $\text{FeSO}_4$  reduziert, selten schnell (nur wenn etwas  $\text{PtCl}_2$  zugegen ist), meist erst nach längerer Zeit. Allein werden beide nicht durch  $\text{FeSO}_4$  verändert. Weder durch Erhitzen noch durch Einw. von Sonnenlicht wird die Reduktion beschleunigt. Die Reduktion erfolgt in gleicher Weise bei Anwendung von  $\text{Pt}(\text{SO}_4)_2$  oder von  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{PtCl}_4$ , (hier sogar anscheinend etwas schneller), sofort, (unter B. eines braunen später schwarz werdenden Nd.) bei Anwendung von  $\text{HgNO}_3$ . CHENEVIX bei ROSE; ROSE. Die maßanalytische Best. des Fe nach der  $\text{SnCl}_2$ -Methode läßt sich mit Anwendung von  $\text{HgCl}_2$  und  $\text{PtCl}_4$  ausführen.  $\text{HgCl}_2$  und  $\text{PtCl}_4$  werden nämlich erst dann reduziert, wenn sämtliches  $\text{FeCl}_3$  in  $\text{FeCl}_2$  umgewandelt ist und zeigen durch die direkte Färbung das Ende der Rk. scharf an. R. W. MAHON (*Am. Chem. J.* 15, 360; *C.-B.* 1893 II, 291). Der dunkle Nd. besteht nicht, wie ursprünglich angenommen wurde, aus durch Hg und Pt schwarz gefärbtem  $\text{HgCl}_2$ , sondern aus Mercurioplatin. MAHON (*Am. Chem. J.* 15, (1893) 578; *C.-B.* 1894 I, 107). —  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  gibt beim Schütteln mit Zinkamalgam Quecksilberhydrid. [Näheres s. ds. Handb. V, 2, 504.] Löw (*J. prakt. Chem.* [2] 1, 307; *J. B.* 1870, 205). Ein Tropfen Hg veranlaßt  $\text{NH}_3$ -B. aus Alkylamin-Chloroplatinaten. W. VAN DAM (*Rev. trav. chim. Pays-Bas* 14, 217; *J. B.* 1895, 3028). Pt-Salze werden im Gemische mit Zusätzen (z. B.  $\text{FeCl}_3$  und Weinsäure [Näheres im Original]) durch Quecksilberdämpfe, je nachdem die zugesetzten Substanzen durch die Insolation mehr oder weniger hygrometrisch werden, dunkler oder lichter gefärbt. Es kann also unter einem Negativ eine positive Copie auf einem entsprechend getränkten Papier erhalten werden. MERGET (*Phot. Arch.* 14, (1873) 191, 195; *C.-B.* 1874, 110). —  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  gibt in kolloidem Zirkoniumsilicid nach längerem Stehen einen sehr fein verteilten Nd. E. WEDEKIND (*Z. Chem. Ind. Koll.* 7, (1910) 251).

*v) Organische Stoffe.* <sup>1)</sup> *Cyanide und Rhodanide.* — Beim Vermischen von  $\text{PtCl}_4$  mit KCN erhält man einen gelben kristallinischen Nd. von

$\text{Pt}(\text{CN})_4$ , l. im Ueberschuß des Fällungsmittels beim Erwärmen. Säuren stellen, indem sie das KCN zers., den Nd. wieder her.  $\text{HNO}_3$  und  $\text{HCl}$  lösen ihn. Aus der  $\text{HCl}$ -Lsg. wird  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  durch  $\text{NH}_3$  gefällt. J. HAIDLEN u. C. R. FRESENIUS (*Ann.* 43, (1842) 137).  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  reagiert mit Salzen des Pt<sup>IV</sup> nicht (wenigstens nicht sogleich), ROSE; nicht mit denen des Pt<sup>III</sup>, CLAUS, zum Unterschied von Palladium. ROSE. —  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  und  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  wirken auf Pt<sup>IV</sup>-Salze nicht; scheiden aus  $\text{PtCl}_4$ -Lsg.  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  ab, wobei sich die Fl. etwas dunkler färbt. ROSE. Dabei gibt beim Erhitzen  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  eine dunkel-chromgrüne Fl.,  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  eine schmutzig braungrüne. CLAUS. Pt<sup>III</sup> wird aus seinen Lsgg. weder durch  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  noch durch  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  in n/20. Lsgg. gefällt. C. LUCKOW (*Chem. Ztg.* 16, (1892) 837).  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  reagiert mit Platinsalzen weder in saurer noch alkal. Lsg., selbst nicht beim Kochen.  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  gibt in einer 1% ig. Lsg. einen schweren kristallinen Nd., beim Kochen eine dunkelgrüne, durch wss.  $\text{NH}_3$  schwarz werdende Fl.. In 0.2% ig. Lsg. rufen einige Tropfen  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  beim Kochen eine stark dunkelgrüne, fast schwarze Färbung hervor. Beim Kochen mit überschüssigem  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  fällt ein schwachgrüner Nd. aus, den  $\text{NH}_3$  olivengrün, dann gelb färbt. Bei Zusatz von mehr  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  entsteht eine gelbe Lsg. Der grüne Nd. ist l. in  $\text{HCl}$  zu einer stark indigoblauen Fl. So lassen sich noch 1 T. Pt in 5000 T. Lsg. nachweisen. R. MELDRUM (*Chem. N.* 78, (1898) 270). Ammoniakalische Lsgg. von Pt geben mit  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  eine rote Färbung und einen gelben Nd. ( $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ ), mit  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  eine grüne Färbung und einen gelben Nd. ( $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ ). D. VITALI (*Boll. Chim. Farm.* 45, 665; *C.-B.* 1906 II, 1780). —  $\text{K}_2\text{Co}(\text{CN})_6$  gibt keinen Nd., E. H. MILLER u. J. A. MATHEWS (*J. Am. Chem. Soc.* 22, 62; *C.-B.* 1900 I, 754); in n/10. Lsgg. von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  oder  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6$ . F. VAN DYKE CRUSER u. E. H. MILLER (*J. Am. Chem. Soc.* 28, 1132; *C.-B.* 1906 II, 1186).

KSCN färbt die Lsg. von  $\text{PtCl}_4$  nur etwas dunkler unter B. von II. Platinirrhodanid, CLAUS (*a. a. O.*, 37); scheidet  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  ab, wobei sich die Fl. etwas dunkler färbt. Bei Ggw. von Ru erzeugt KSCN zuerst eine purpurrote Färbung, die jedoch beim Erhitzen nicht violett wird. ROSE. Die Rkk. der Platinrhodanide sind die folgenden [a) für Platini-, b) für Platosalze]: mit  $\text{Hg}^+$ -Salzen a) orangeroter Nd., b) kein Nd., doch verändert die Fl. beim Erwärmen ihre Farbe; mit Ag-Salzen a) roter oder orangefarbiger, b) blaßgelber Nd.; mit  $\text{Fe}^+$ -Salzen a) schwarze glänzende Körner, b) keine Veränderung; mit Cu-Salzen a) brauner, b) purpurschwarzer Nd.; mit  $\text{Cu}^+$ -Salzen a) und b) ziegelroter Nd.; mit Co-Salzen a) orangeroter Nd., b) keine Veränderung; mit Pb-Salzen a) und b) l. goldfarbige Blätter; mit basischen Pb-Salzen a) schön roter, b) blaßgelber Nd.; mit  $\text{Au}^+$ -Salzen a) und b) lachsfarbiger Nd.; mit  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  a) Berlinerblau beim Sieden, b) weißer Nd. beim Sieden; mit  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  a) kein Nd., b) reichlich roter Nd. und Entw. von CN; mit Platosamminsalzen a) reichlich roter, b) schön gelber Nd.; mit Diplatosamminsalzen a) zinnberroter, b) fleischfarbiger Nd. Bei Einw. von Zn und W. auf die Platinrhodanide werden sie zu Platinschwarz reduziert. G. B. BUCKTON (*Chem. Soc. Quart. J.* 7, (1854) 22; *J. prakt. Chem.* 64, (1855) 75).

<sup>2)</sup> Sonstige organische Substanzen. — Kohlendgas zers.  $\text{PtCl}_4$ -Lsg. in 10 Wochen nur wenig. Auch die über W. aufgefangenen (Acetylen enthaltenden) gasförmigen Prodd. eines Gebläses und der rauchenden Flamme eines Bunsenbrenners greifen wenig an. G. GORE (*Birmingham Phil. Soc.*, 13. Dezemb. 1883; *Chem. N.* 38, (1883) 295). — Von den untersuchten Olefinen (Aethylen, Propylen\*), Isobutylen und Trimethylen\*) wirkt keines ein, die mit \*) bezeichneten weder bei gewöhnlicher Temp. noch bei 100°; auch Acetylen (in der Kälte und bei 100°) — dasselbe fanden P. KÖTHNER (*Ueber Rubidium, Dissert., Halle a. S.* 1896, Anhang; H. ERDMANN u. P. KÖTHNER (*Z. anorg. Chem.* 18, (1898) 53) — und Aethylen sind ohne Einw. COS gibt eine schwarze Fällung. Methylhydrosulfid liefert in

verd. und konz. Lsg. gelbbraune Flocken, die unl. sind in  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{HCl}$  und von  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NaOH}$  und Königswasser bei  $100^\circ$  kaum angegriffen werden. Der Nd. mit Methylsulfid ist heller gelb, löst sich beim Erhitzen nicht so leicht wie die entsprechende mit  $\text{PdCl}_2$  erhaltene Fällung, wird aber beim Wiederauskristallisieren beim Abkühlen ebenso wie jene kristallinisch. PHILLIPS (*a. a. O.*, 237, 240, 246, 248). —  $\text{PtCl}_4$  wird aus wss. und salzsaurer Lsg. beim Schütteln mit Ae. von diesem spurenweise aufgenommen. F. MYLIUS u. C. HÜTTNER (*Ber.* 44, (1911) 1316). Die äth. Lsg. von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  entfärbt sich am Licht. [Ältere Angabe.] —  $\text{PtCl}_4$  wird von Allylalkohol selbst beim Kochen nicht reduziert. E. BILMANN (*Ber.* 33, (1900) 2197). — Ueber die Einw. von Aceton auf  $\text{PtCl}_4$  s. [ $\text{PtC}_6\text{H}_{10}\text{OCl}_2$ ] bei Platonamminsalzen unter Platiäke und W. C. ZEISE (*Ann.* 33, (1840) 20). Die tiefrote Lsg. von  $\text{PtCl}_4$  in Acetylaceton scheidet nach einigen Tagen bzw. durch Ae.-Ausfällung ( $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$ ) $_2\text{PtCl}_2$ ,  $\text{HCl}$  in purpurroten luftbeständigen Nadeln bzw. als unl. mikrokristallinisches tiefbraunes Pulver ab. A. ROSENHEIM, W. LOEWENSTAMM u. L. SINGER (*Ber.* 36, 1833; *C.-B.* 1903 II, 192). — Bleiacetat gibt keine Rk. mit Lsgg. von  $\text{PtCl}_4$ . CLAUS (*a. a. O.*, 36); ROSE. Oxalsäure fällt weder Lsgg. von  $\text{Pt}^{++}$  noch von  $\text{Pt}^{+++}$ . ROSE. Auf  $\text{PtCl}_4$ -Lsg. wirkt Gerbsäure weder bei gewöhnlicher Temp. noch beim Sieden. CLAUS (*a. a. O.*, 37). — Wss. Dimethylamin gibt mit konz. Lsgg. von  $\text{PtCl}_4$  einen orange-gelben Nd. eines in W. l. Doppelsalzes; Trimethylamin mit Salzen des  $\text{Pt}^{+++}$  einen gelben Nd. von Doppelchlorid, der in viel W. l., in w. W. leichter l. ist und daraus krist. Dipropylamin gibt keinen Niederschlag. C. VINCENT (*Bull. soc. chim.* [2] 33, (1880) 158; 27, (1877) 194; 46, (1886) 288). —  $\text{PtCl}_4$  gibt mit Phenylhydrazin kein Salz. G. MARTINA (*L'Orosi* 15, 37; *C.-B.* 1892 I, 666). —  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  wird durch tertiäre Amine bei Wasserbad-Temp. unter Abscheidung des gesamten Pt als schwarzer unl. Nd. von Pt-Metall oder vielleicht auch -Nitrid zers. Bei gewöhnlicher Temp. erfolgt dieselbe Reduktion, nur langsamer, etwa über Nacht. L. TSCHUGAEFF (*Ber.* 40, (1907) 177). —  $\text{PtCl}_2$  und  $\text{PtCl}_4$  sind l. in Chinolin zu einer beim Kochen sich zers. Lösung. E. BECKMANN mit W. GABEL (*Z. anorg. Chem.* 51, (1906) 236). —  $\text{PtCl}_4$  gibt mit Tetraformaltrisazin eine intensiv rotbraune beständige Lösung. K. A. HOFMANN u. D. STROM (*Ber.* 45, (1912) 1728). — m-Nitrobenzoesäure fällt  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ -Lsg. nicht. A. C. NEISH (*J. Am. Chem. Soc.* 26, (1904) 787). — Thiosulfocarbamat-Lsg. fällt Pt-Salze. M. DELÉPINE (*Compt. rend.* 144, 1125; *C.-B.* 1907 II, 303). Einw. von Thiacetamid auf  $\text{PtCl}_4$ : A. W. HOFMANN (*Ber.* 11, (1878) 340). — Mit Dimethylglyoxim stellten vergebliche Vers. zur quantitativen Fällung des Pt an M. WUNDER u. V. THURINGER (*Ann. Chim. anal. appl.* 17, 328; *C.-B.* 1912 II, 1751). —  $\text{PtCl}_2$  wird von Halogenaethylenen nicht addiert, sondern allmählich reduziert. K. A. HOFMANN u. H. KIRMREUTHER (*Ber.* 42, (1909) 4481). — Chloralimid,  $\text{C}_6\text{Cl}_6\text{N}_3\text{H}_4$ , bildet mit  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  Ammoniumplatinichlorid und  $\text{C}_6\text{Cl}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{O}$ . BEHAL u. CHOAY (*Bull. soc. chim.* [3] 5, 50; *C.-B.* 1891 I, 399). —  $\text{PtCl}_4$  gibt einen Nd. mit Gelatine, aber nicht mit Agar-Agar. W. D. BANCROFT (*J. Phys. Chem.* 14, (1910) 220). — B. von Anilinschwarz (mittlerer Nuancen) auf der Faser durch Platinsalze: K. KRUIS (*Dingl.* 212, 347; *C.-B.* 1874, 409). — Blaue vegetabilische Farben werden durch  $\text{PtCl}_4$  grün gefärbt. J. MURRAY (*Phil. Mag.* 58, (1821) 273; *Schw.* 33, (1821) 486). — Während  $\text{PtCl}_2$  mit den Phosphorigsäuretrialkylestern  $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$  oder  $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  die Verb. [ $\text{Pt}(\text{P}(\text{OCH}_3)_3)_2\text{Cl}_2$ ] oder [ $\text{Pt}(\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3)_2\text{Cl}_2$ ] [s. bei Platinamminsalzen unter Platiäke] bildet, reagiert es mit Phosphorsäuretrialkylestern, z. B.  $\text{OP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ , nicht. Umgekehrt gibt  $\text{PtCl}_4$  mit dem letzteren Ester die Verb. [ $\text{Pt}(\text{OP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3)_2\text{Cl}_4$ ] [s. bei Platinidiamminsalzen unter Platiäke], keine Rk. aber mit  $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$  oder  $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ . Es reagiert also  $\text{Pt}^{++}$  nur mit den Estern des  $\text{P}^{III}$ ,  $\text{Pt}^{+++}$  nur mit denen des  $\text{P}^{IV}$ . A. ROSENHEIM u. W. LOEWENSTAMM (*Z. anorg. Chem.* 37, (1903) 404). — Betreffend die zahlreichen Angaben über Fällungen organischer Basen durch  $\text{PtCl}_4$  sei auf die Handbücher der organischen Chemie verwiesen.

d) *Allgemeiner Vergleich der Reaktionen der verschiedenen Platinmetalle.* — Das Verhalten von  $\text{KOH}$  zu den Lsgg. der Chloride der Platinmetalle ist

nur unterschieden durch die ungleiche Löslichkeit der Oxyde in der Lauge. Das gefällte Oxyd ist stets kaliumhaltig. Die Oxyde sind in statu nascendi viel löslicher als im abgesonderten Zustand (in diesem fast unl., außer den Oxyden von Rh und Pd).  $\text{NH}_3$  wirkt wie KOH, doch bleibt ein Teil der Metalle als  $\text{NH}_3$ -Verb. gelöst. Bei überschüssigem  $\text{NH}_3$  fällt oft nichts. Beim Abdampfen der mit  $\text{NH}_3$  behandelten Lsg. bleibt bei erhöhter Temp. als Rest die Cl-Verb. der Base oder das Metallchlorid-Ammoniak. Besonders leicht geht Pd solche Verbb. ein, dann folgen Pt, Rh, Ir, Os und, mit sehr geringer Neigung zur B. der Verbb., Ru.  $\text{H}_2\text{S}$  zers. nur  $\text{PdCl}_2$  sogleich, die übrigen bei gewöhnlicher Temp. erst nach längerer Zeit und unvollständig. Bei Siede-Temp. erfolgt die Fällung sehr schnell (doch kaum quantitativ). Nach der Fällbarkeit ordnen sich die Chloride so an: Pd, Pt, Ru, Rh, Os, Ir. KJ bildet in Lsgg. der Chloride unter verschiedenen Erscheinungen stets die Jodide (bei Pd sofort, Pt etwas langsamer, den übrigen sehr träge). Beim Erhitzen fällt das schwarze Jodid, nur die Os-Verb. bleibt mit purpurroter Farbe gelöst.  $\text{FeSO}_4$  scheidet nur Pt, Pd und Os metallisch ab. Natriumformiat reduziert außer Ru die Lsgg. sämtlicher Metalle. C. CLAUS (*Beiträge zur Chemie der Platinmetalle*, Dorpat 1854, 37).

e) *Verhalten der Lösungen der Platinmetalle bei Gegenwart mehrerer Metalle der Gruppe.* — Die Aenderungen im Verhalten sind bedeutend. Besonders Ru modifiziert die Rkk. der übrigen Metalle und wird in seinen Rkk. seinerseits dabei modifiziert. Von den Rkk. auf die Chloride der Platinmetalle werden besonders die der Alkalien und unter diesen die des  $\text{NH}_3$  durch die Ggw. anderer Metalle aus der Gruppe abgeändert: Teils wird die Fällbarkeit der schwer fällbaren Oxyde durch die Ggw. der leicht fällbaren begünstigt, teils umgekehrt. Beim  $\text{NH}_3$  bilden sich außerdem noch Basen mit eigentümlichen Farben, deren Gemenge ungewöhnliche Nuancen annehmen (namentlich Ir und Ru). Pd gibt mit überschüssigem  $\text{NH}_3$  meist weiße Ndd., ebenso im Gemenge mit Pt, Ir, Os, während die letzteren für sich diese Erscheinung nicht zeigen. Die Blaufärbung der Lsg. von Ir durch KOH wird durch namhafte Mengen anderer Metalle völlig aufgehoben. Dagegen liefert Ir, wenn es in geringer Menge einem andern Metall beigemischt ist, doch diese Rk. Der blaue Nd. von  $\text{IrCl}_4$  mit  $\text{AgNO}_3$  tritt in Ggw. anderer Metalle in größerer Menge nicht auf. Für Os bleibt das Reagens indessen fast stets anwendbar. Die schwarze Fällung mit Ru wird selbst bei geringen Beimengungen aufgehoben; doch ist die geklärte Lsg. von Ru stets rosenrot, außer bei Ggw. von Pt. Durch  $\text{HgNO}_3$  wird Ir + Pd graubraun, Ru + Pd hellgelb, Ru + Ir sehr hellgelb gefällt. Die blaue Rk. des Os mit  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  wird durch Beimengungen anderer Metalle modifiziert.  $\text{H}_2\text{S}$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  färben ein Gemenge von Ru + Ir purpurrot. [Einzelheiten im Original.] CLAUS (*a. a. O.*, 53). Aus Pt-Lsgg., die größere Mengen der Sesquichloride von Ir, Rh, Ru (Fe) enthalten, werden durch  $\text{NH}_4\text{Cl}$  kleine Mengen dieser Metalle mit dem Pt zusammen ausgefällt. STAS u. DEVILLE bei F. MYLIUS u. F. FOERSTER (*Ber.* 25, (1892) 683). Aus  $\text{PtCl}_4$ -Lsg. fällt wenig KOH bei Ggw. von Ru  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  und bildet eine durch  $\text{Ru}_2\text{O}_3$  geschwärzte Fl. Beim Erwärmen mit mehr KOH erfolgt völliges Lösen mit brauner Farbe, bei längerem Kochen scheiden sich Ru und Pt völlig als Oxyde aus, sodaß die Fl. farblos wird. Bei Ggw. von Ru ist der aus  $\text{PtCl}_4$  durch  $\text{HgNO}_3$  gefällte Nd. ziegelrot statt rotgelb. H. ROSE-FINKENER (*Handb. anal. Chem.*, 6. Aufl., Leipzig 1867, I, 390).

**II. Elektrolyse.** — *Uebersicht:* A. Ueberführungszahl und Wanderungsgeschwindigkeit, S. 198. — B. Ueberspannung und Zersetzungsspannung, S. 198. — C. Polarisation, S. 200. — D. Uebergangswiderstand, S. 209. — E. Passivität, S. 209. — F. Oxydtheorie der Platinanode, S. 210. — G. Auflockerung von Platinelektroden durch Gleichstrom-Elektrolyse, S. 212. — H. Elektrolytisches Lösen von Platinelektroden, S. 212. — J. Platinierete Elektroden, S. 213. — K. Platinelektroden bei verschiedenen elektrolytischen Verff., S. 214. — L. Abscheidung von Platin aus Lösungen, S. 216. — M. Wechselstromelektrolyse, S. 217. — N. Schmelzen, S. 220. — O. Verschiedenes, S. 220.

A. *Ueberführungszahl und Wanderungsgeschwindigkeit.* — Die Ueberführungszahlen des Anions (n) in PtCl<sub>4</sub>-Lsgg. nehmen mit der Konz. der Lsgg. ab. Im einzelnen ist [p = g Pt in 1 ccm Fl.; Angaben über die Stromstärken, Zeitdauern und Strommengen im Original] nach W. DITTENBERGER u. R. DIETZ (*Wied. Ann.* 68, (1899) 856):

p	0.049261	0.043169	0.04018	0.04001	0.03594
n	0.137	0.132	0.123	0.127	0.122
p	0.035147	0.0096549	0.0096136	0.0009563	0.00052094
n	0.125	0.109	0.113	0.077	0.075

In PtCl<sub>4</sub>,H<sub>2</sub>O beträgt die Ueberführung von  $\frac{1}{2}$ PtCl<sub>4</sub>O 0.146 bzw. 0.126, von H 0.854 bzw. 0.874, W. HITTORF u. H. SALKOWSKI (*Z. physik. Chem.* 28, (1899) 551); in Na<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> die von Na 0.438, von PtCl<sub>6</sub> 0.562. W. HITTORF (*Pogg.* 106, (1859) 521). — Wanderungsgeschwindigkeit von  $\frac{1}{2}$ [PtCl<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>]" 61.5, A. MIOLATI (*Z. anorg. Chem.* 22, (1900) 458), von Pt(CNS)<sub>6</sub>" in H<sub>2</sub>Pt(SCN)<sub>6</sub> 53.4. P. WALDEN (*Z. anorg. Chem.* 23, (1900) 376).

B. *Ueberspannung und Zersetzungsspannung.* — An einer blanken Platin-kathode scheidet sich H ab bei 0.09 Volt, A. COEHN nach VERSS. VON CASPARI (*Z. Elektrochem.* 6, (1899/1900) 38), CASPARI (*Z. physik. Chem.* 30, (1899) 89); 0.07 (bei 20°), W. D. HARKINS (*J. Am. Chem. Soc.* 32, 518; *C.-B.* 1910 I, 1848), E. MÜLLER (*Z. anorg. Chem.* 26, (1901) 56), 0.08, H. G. MÖLLER (*Z. physik. Chem.* 65, (1908) 246); 0.06 bis 0.08 Volt. A. THIEL u. E. BREUNING (*Festschr. med.-naturw. Gesellsch. zur 84. Versamml. d. Naturf. in Münster* 1912, 148; *C.-B.* 1912 II, 1894; *Z. anorg. Chem.* 83, (1913) 329; *C.-B.* 1914 I, 732); BREUNING (*Dissert., Marburg* 1913). An platinierem Pt beträgt die Ueberspannung des H 0.005 Volt, COEHN, CASPARI; 0.002, HARKINS; 0.01, MÜLLER; 0.0000 + 0.0001, THIEL u. BREUNING, BREUNING; gegen eine Platinanode bei einer Stromstärke von 0.1 Amp. 0.071 Volt. J. TAFEL (*Z. physik. Chem.* 50, (1905) 708). Ueberspannung an glatten Platinkathoden in wss. Lsg. in n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.02 und 0.04, in n. KOH 0.10; in n. Lsg. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in Methylalkohol 0.10, in A. 0.05 Volt. G. CARRARA (*Z. physik. Chem.* 69, (1909) 79). Entladungspotential des H an Pt aus n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: ± 0 Volt, aus n. KOH: + 0.02 Volt. [Kurve im Original.] COEHN (*Z. physik. Chem.* 38, (1901) 618). Das Kathodenpotential für die Entw. von H ist an platinierem Pt am niedrigsten von allen untersuchten Metallen. F. FOERSTER u. A. PIGUET (*Z. Elektrochem.* 10, 714; *C.-B.* 1904 II, 1094). Entw. von H und ihre Verhinderung bei der Elektrolyse von HNO<sub>3</sub> zwischen Platinelektroden: SCHÖNBEIN (*Pogg.* 47, (1839) 563). Vgl. a. BRESTER (*Arch. néerland.* 1, (1866) 296; *Arch. phys. nat.* [2] 28, (1866) 60); G. WIEDEMANN (*Lehre Electric., 2. Aufl., Braunschweig* 1894, II, 535). — Eine mit Ueberspannung arbeitende Platinelektrode erhitzt sich. Eine überhitzte Platinelektrode weist völlig die Wrkg. der Ueberspannung auf, während es sich in Wirklichkeit um Ueberspannung nicht handelt, da diese (bei konstantem Strom) mit zunehmender Temp. der Elektrode sinkt. F. KAUFLEDER (*Z. Elektrochem.* 13, (1907) 637). Beziehungen der H-Entladungsspannung an platinierem Pt zur Viskosität des Elektrolyten: CH. MARIE (*Compt. rend.* 147, (1908) 1401; *C.-B.* 1909 I, 490).



Platin zeigt in blankem Zustande einen besonders hohen Wert der Ueberspannung für O (während es die Entw. von H nur wenig verzögert); bei 1.67 Volt, platinirt bei 1.47 Volt, scheidet sich der O am Metall ab. [Kurven im Original.] Der erste Teil der Zersetzungskurve [siehe im Original] zeigt (in Uebereinstimmung mit F. GLASER (*Z. Elektrochem.* 4, (1898) 374)) bei Aufnahme mit größerer Galvanometerempfindlichkeit einen ersten Knickpunkt bei 1.14 Volt beim glatten und platinirten Platin (überhaupt unabhängig von dem Material der Anode). A. COEHN u. Y. OSAKA (*Z. anorg. Chem.* 34, (1903) 91). Die Entw. von O an Platinanoden findet über  $H_2O_2$  hinweg statt. [Näheres im Original.] F. HABEE (*Z. anorg. Chem.* 51, (1906) 368). Von den als Elektroden untersuchten Metallen (Pt, Pd, Ir, Ni, Fe) ist bei Pt die Geschwindigkeit des Anstiegs des Anodenpotentials in 2 n. KOH oder 2 n.  $H_2SO_4$  am größten. Die Spannung an einer matten Platinelektrode liegt den an Ir und Pd gef. Werten nahe. Das Verhalten platinierter Platinanoden verlangt vielleicht Berücksichtigung von Oxydbildung. [S. Abschnitt F.] FOERSTER u. PIGUET.

An Platinelektroden können auch durch sehr schwache EMKK. H und O sichtbar abgeschieden werden. L. ARONS (*Ber. Berl. Akad.* 1890, 969; *Wied. Ann.* 41, (1890) 478; *Z. physik. Chem.* 6, (1890) 287). Die B. von gasförmigem H an blankem Pt geht viel schneller vor sich als die B. von O unter gleichen Bedingungen. [Mit dem Oscillographen untersucht.] D. REICHSTEIN (*Z. Elektrochem.* 16, 916; *C.-B.* 1910 II, 1795). S. a. die weiteren oscillographischen Unters. von REICHSTEIN (*Z. Elektrochem.* 17, 85, 699; *C.-B.* 1911 II, 862, 1004). — Der Punkt für reversible Entw. von H liegt an platinirtem Pt (gegen eine O-Elektrode gemessen) bei 1.08 Volt. A. COEHN (*Z. anorg. Chem.* 25, (1900) 432). — Die kathodische Zersetzungsspannungskurve von verd. Schwefelsäure zeigt an platinierter großer Platinelektrode bei 0.00 Volt einen scharfen Knick. Ein von der Oberfläche der verwendeten Platinelektrode abhängender Zersetzungspunkt liegt bei 1.50 bis 1.63 Volt gegen H (höher bei glatter als bei rauh platinierter Elektrode). Der tatsächliche Anstieg der Stromspannungskurve aus der Reststromkurve liegt bei gut platinirten Elektroden etwa bei 1.46 Volt. Die früher gef. Unstetigkeiten der Kurve bei 1.47 und 1.95 Volt sind nicht vorhanden. Die vermeintliche Zers. der  $H_2SO_4$  bei 1.08 Volt charakterisiert sich als Unstetigkeit der Polarisationskapazität und als verwandt mit der Passivität des Pt. Platinirtes Pt weist außerdem eine dieser Erscheinung analoge bei 0.76 Volt auf. Sie zeigt sich sowohl in der Polarisationszeitkurve wie in der nichtstationären Stromspannungskurve. Dieses Verhalten wird am einfachsten durch die B. von Oxyden und Hydroxyden des Pt erklärt. Die Pt-O-Verb. bei 0.76 Volt erzeugt keine Passivität. K. BENNEWITZ (*Dissert., Berlin* 1909; *Z. physik. Chem.* 72, (1910) 208, 222). Mit einer mit  $H_2O_2$  vorbehandelten Platinelektrode erhält man Zersetzungsspannungskurven von n.  $H_2SO_4$  mit einem Knick bei — 1.20 bzw. 1.22 Volt, also dem Potential des O (— 1.23), während dieser Knick nach dem Ausglühen des Pt tiefer, bei 1.06 bzw. 1.08, liegt. [Theoretische Erklärung der Erscheinung im Original.] K. BORNEMANN (*Z. Elektrochem.* 15, (1909) 675). Vgl. a. die Diskussion a. a. O. von BODENSTEIN; WÖHLER; COEHN. Potentialunregelmäßigkeiten an Pt in  $H_2O_2$ , auch bei A. MAZZUCHELLI u. C. BARBERO (*Gazz. chim. ital.* 35, (1905) I, 417; *Atti dei Linc. Rend.* [5] 15, (1906) II, 35; *C.-B.* 1905 II, 295; 1906 II, 745). Ueber das Ozonpotential an Pt s. O. MÜMM (*Z. physik. Chem.* 59, 459; *C.-B.* 1907 II, 1677) und dazu F. FOERSTER (*Z. physik. Chem.* 69, (1909) 243). — Zersetzungsspannungskurve von Salzsäure an glattem Platin bei E. MÜLLER (*Z. anorg. Chem.* 26, (1901) 1); bestätigt von R. LUTHER u. F. J. BRISLEE (*Z. physik. Chem.* 45, (1903) 216 [I]). Diese Forscher wenden sich in einer andern Publikation (*Z. physik. Chem.* 50, 595; *C.-B.* 1905 I, 578) gegen Angaben von E. BOSE (*Z. physik. Chem.* 49, 227; *C.-B.* 1904 II, 809) über diesen Gegenstand. Die eigentümliche Gestalt der Zersetzungsspannungskurve von HCl an glattem Pt ist den besonderen Eigenschaften des Pt zuzuschreiben. [Vergleich der mit Ir-, Kohle- und Platinelektroden in 0.1 n. HCl erhaltenen Kurve im Original.] LUTHER u. BRISLEE (I, 233). Bei der HCl-Elektrolyse mit Platinanode tritt bei

jeder Stromstärke allmählich eine bleibende Veränderung der Elektrode ein, die sich durch Erhöhung der Spannung um etwa 0.5 Volt zu erkennen gibt und wahrscheinlich auf der B. einer Oxydhaut beruht. Merkliche Entw. von O erfolgt nur, wenn die Elektrode mit der Oxydschicht bedeckt ist. Die Abhängigkeit der Entw. des O von der Stromstärke ist bei konstanter Zus. des Elektrolyten und unveränderter Elektrode durch  $\log i_2 = a \log i_1 + b$  gegeben, während sich die Abhängigkeit von der HCl-Konz. im Gebiet zwischen 0.1 bis 1.5 n. durch  $b = b_0 + 2 \log c$  ausdrücken läßt. G. PFLEIDERER (*Z. physik. Chem.* 68, (1910) 81). — An einer blanken Platinanode entsteht bei 3 Volt in einer Kältemischung (gegen eine große Platinkathode) eine heftige Entw. von Ozon. An blanken und platinieren Platinanoden wird bei der Zers. von n. KOH mehr Energie verbraucht als an entsprechenden Nickelanoden. [Zahlen und Kurven im Original.] A. COEHN u. Y. OSAKA (*Z. anorg. Chem.* 34, (1903) 98, 99). Der zweite Knick in der Zersetzungsspannungskurve von n. KOH an Pt gegen die n.-Kalomelektrode liegt bei 1.32 Volt. [Kurve im Original.] W. KETTEMBEIL (*Studien über elektrolyt. Amalgam-B. u. Verss. zur Metalltrenn. durch Amalgam-B., Dissert., Göttingen (Leipzig) 1903*, 18). — An Elektroden aus Pt (Pd) in stark sauren Lsgg. bleibt die Form der Zersetzungskurve ungeändert, wenn auch die Fl. mit *Kohlendioxyd* gesättigt wird. COEHN u. ST. JAHN (*Ber.* 37, 2836; *C.-B.* 1904 II, 695). — Zersetzungsspannungen von Lsgg. von *Erdalkalichloriden* an Pt gegen die n.-Kalomelektrode bei KETTEMBEIL (*Dissert.*, 18, 19, 22). — Im Entladungspotential des *Zinks* an Pt tritt eine Erniedrigung von etwa 0.02 Volt gegenüber der Entladung an Cu, Au und Ag ein (als Erklärung dafür dient die B. einer Legierung des Zn mit dem Pt), während der Punkt für die Entladung von *Cadmium, Eisen und Kupfer* am Pt der gleiche wie an Au ist. Das Entladungspotential des *Silbers* liegt am Pt (ebenso am Pd) etwas (0.04) höher als am Au. Der Zersetzungspunkt einer 0.01 n. Lsg. von *Mercurinitrat* in 1.12 n. HNO<sub>3</sub> liegt am Pt bei 0.31 Volt (noch tiefer (um 0.2 bis 0.3) am Pd und noch niedriger am Au, das sich ja auch leichter als Pt (und Pd) amalgamiert). [Kurven im Original.] COEHN (*Z. physik. Chem.* 38, (1901) 612). Die Zersetzungsspannung von *Bleioxyd* enthaltender KOH an einer Platinspitzenanode ergibt, daß PbO<sub>2</sub> an der Anode bei 20° bei einer Spannung gebildet wird, die 0.23 Volt tiefer liegt als die für die B. von PbO und O erforderliche. Das Einzelpotential des Systems Pt | PbO<sub>2</sub> | n. NaOH, PbO ist nur etwa 0.3 Volt niedriger als das Bildungspotential von PbO<sub>2</sub>. K. ELBS u. J. FORSSELL (*Z. Elektrochem.* 8, (1902) 772). — An Platinkathoden scheidet sich *Nickel* schon bei +0.56 Volt in 8-stündiger Elektrolyse spurenweise ab. G. COFFETTI u. F. FOERSTER (*Ber.* 38, (1905) 2943). — Die kathodische Zersetzungsspannung für *Platin* ber. sich nach den Zahlen von NEUMANN (*Z. physik. Chem.* 14, (1894) 193) zu < -0.94 (?) (die Zersetzungsspannung zur Abscheidung von H aus n. Lsgg. von H-Ionen gleich Null gesetzt). G. BODLÄNDER (*Z. physik. Chem.* 27, (1898) 57). H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> hat einen niedrigeren elektrolytischen Zersetzungspunkt als HCl. J. WAGNER (*Masanal. Studien, Habilitationsschrift, Leipzig 1898; Z. physik. Chem.* 28, (1899) 71).

C. *Polarisation*. — [Unter teilweiser Benutzung von WIEDEMANN (*Lehre Elektric., 2. Aufl., Braunschweig 1893* und Angabe seiner zum Teil umgerechneten Zahlenwerte.) — a) *Allgemeines und Theoretisches*. — Schon durch momentane Schließung des Primärstroms werden Platindrähte in schwefelsaurem W. oder anderen Lsgg. polarisiert. SCHÖNBEIN (*Pogg.* 46, (1838) 112). Die Polarisation tritt auch auf durch die Entladung der Leydener Flasche und ist annähernd proportional deren Stärke. [Zahlen im Original.] HENRICI (*Pogg.* 46, (1838) 585). Polarisation von Pt in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ( $\frac{1}{100}$ ) durch Reibungselektrizität: F. STREINTZ (*Wied. Ann.* 13, (1881) 659). [Polarisation von Pt in Lsgg. von Cu-Salzen s. ds. Handb. V, 1, 689.] — Ein Teil der Polarisation von Pt in verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> beruht auf dem Konz.-Unterschiede der Platinlösung an den Elektroden, der so zustande kommt, daß sich vor der Polarisation an beiden Elektroden

eine geringe Menge Pt in Lsg. befindet, durch den Strom an der Kathode Pt ausgefällt, an der Anode wieder gelöst wird. Dieser Teil kann größer sein als die EMK. des aus Pt und verd.  $H_2SO_4$  gebildeten Lufterlements (0.01 bis 0.02 Volt). E. WARBURG (*Wied. Ann.* 38, (1899) 343). — Zusammenhang der Polarisation des Pt mit der B. von Pt-Hydriden: M. BERTHELOT (*Compt. rend.* 94, (1882) 1377; *Ann. Chim. Phys.* [5] 30, (1883) 538; *Bull. soc. chim.* [2] 39, (1883) 112). Die Polarisation von Pt in verd.  $H_2SO_4$  wird durch die B. von Pt-Hydriden und -Oxyden bedingt. Schon bevor dauernde Elektrolyse stattfindet, werden die Elektroden durch sekundäre Rkk. verändert, deren Geschwindigkeit sehr verschieden sein kann. H wird schneller von Pt absorbiert und muß darum eine andere Polarisation bewirken als O. Sichtbare Gas-Entw. tritt stets zwischen 1.55 und 1.57 Volt auf, unabhängig von der Konz. der Säure (bei HCl dagegen bei umso niedrigerer EMK., je konzentrierter die Säure ist). [Zahlreiche weitere Angaben im Original.] E. ROTHÉ (*Ann. Chim. Phys.* [8] 1, 289; *C.-B.* 1904, 1, 981). Die B. von  $H_2S_2O_8$ , Ozon und  $H_2O_3$  übt keinen nachweisbaren Einfluß auf die Polarisation des Pt in verd.  $H_2SO_4$  aus. F. RICHARZ (*Wied. Ann.* 39, (1890) 233; *J. Chem. Soc.* 58, (1890) 551; *Z. physik. Chem.* 5, (1890) 284; s. a. *Z. physik. Chem.* 4, (1889) 25). — Polarisation des Pt und elektrolytische Convection: H. HELMHOLTZ (*Z. ges. Naturw.* 6, 186; *C.-B.* 1872, 689). — Polarisation des Pt im Vergleich zu anderen Metallen: POGGENDORFF (*Pogg.* 61, (1844) 617); HENRICI (*Pogg.* 52, (1841) 391); MARÉCHAUX (*Gilb.* 11, (1802) 126); DE LA RIVE (*Pogg.* 15, (1829) 143; *Ann. Chim. Phys.* 28, (1825) 213); RAOULT (*Ann. Chim. Phys.* [4] 2, (1864) 365); TAIT (*Phil. Mag.* [4] 38, (1869) 243; *Proc. Edinb. Soc.* 1868, 579); E. PIRANI (*Dissert., Berlin* 1883; *Wied. Ann.* 21, (1884) 64); FROMME (*Wied. Ann.* 12, (1881) 399; *Ber. Oberhess. Ges.* 21); M. KRIEG (*Dissert., Halle* 1884; *Repert. Phys.* 21, (1885) 805; *Wied. Ann. Beibl.* 9, (1885) 530; 10, (1886) 238); E. DU BOIS-REYMOND (*Ber. Berl. Akad.* 1859, 474); CROVA (*Ann. Chim. Phys.* [4] 4, (1865) 37).

Platindrähte, die als Elektroden in Salzwasser gedient haben, rufen auf oder unter der Zunge, wenn sie vor ihr miteinander berührt werden, die galvanischen Geschmacksempfindungen hervor und können die Zers. von W. verursachen. GAUTHEROT. Vgl. SUE (*Hist. Galvanisme* 1, 204; *Vogt's Neues Magaz.* 4, (1802) 832). Besondere Eigenschaften von Pt-Platten, die als Elektroden in einer Voltaischen Batterie verwendet worden sind: G. BIRD (*Phil. Mag.* [3] 13, (1838) 379). Bereits längere Zeit in der Lsg. befindliches Pt ist gegen frisch in dieselbe Lsg. eingetauchtes positiv in  $H_2SO_4$ , HCl,  $H_3PO_4$ , Essig- und Weinsäure, KOH, NaOH,  $NH_3$ ,  $NH_4Cl$ , NaCl; negativ in  $HNO_3$  und Alaun, YELIN (*Gilb.* 73, (1823) 365); positiv in  $K_2S$ ,  $CuSO_4$ ,  $Fe_2(SO_4)_3$ ,  $CuCl_2$ ,  $FeCl_3$ ,  $HgNO_3$ ,  $NH_3$ , KJ, verd.  $H_2SO_4$ , HENRICI (*Pogg.* 55, (1842) 258); positiv in  $AgNO_3$ ,  $K_2S$ , verd.  $H_2SO_4$ ,  $CuSO_4$ ; negativ in käuflicher und reiner HCl (D. 1.14),  $H_2SO_4$  (D. 1.58),  $HNO_3$  und  $KOH$  ( $\frac{1}{3}$ ), FECHNER (*Lehrb. d. Galvanismus* 1829, 466; *Pogg.* 47, (1839) 14); in reinem  $H_2O$  negativ, bis zu einem Maximum steigend. SCHRÖDER (*Pogg.* 54, (1841) 57). In verd.  $H_2SO_4$  wird platinirtes Pt allmählich stärker negativ, nicht platinirtes stärker positiv gegen frisch eingesenktes; in KOH beide stärker negativ. J. M. GAUGAIN (*Compt. rend.* 69, (1869) 1302). Dabei sind vielleicht die Vorzeichen verwechselt. WIEDEMANN (*a. a. O.*, 848). — Von zwei in einer Lsg. befindlichen Platindrähten verhält sich der eine, wenn er herausgenommen und wieder eingesenkt wird, gegen den anderen negativ in  $Fe(NO_3)_3$ ,  $Cu(NO_3)_2$ ,  $Pb(NO_3)_2$ , BEQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* 25, (1825) 413); ebenfalls negativ in  $K_2S$ , FECHNER (*a. a. O.*, 469); positiv in destilliertem  $H_2O$ . SCHRÖDER (*Pogg.* 54, (1841) 73). Erhitzt man von zwei in W. befindlichen Platinstäben den einen auf  $100^\circ$ , so ist er, wenn er nach dem Erkalten wieder in das W. gebracht wird, positiv, nach längerem Erhitzen negativ, nach Dunkelrotglut positiv, nach Weißglut negativ gegen den unveränderten Stab. C. A. BEQUEREL (*Compt. rend.* 70, (1870) 961). Die EMK. ist in verd.  $H_2SO_4$  nach bloßem Abwaschen und Wiedereinsenken gegen den in der Säure verbliebenen Stab etwa +0.012 Daniell, beim Erwärmen auf  $100^\circ$  etwa +0.3, bei Rotglut etwa -0.11. GAUGAIN (*Compt. rend.* 70, (1870) 515).

b) *Elektromotorische Kraft der Polarisation.* a) *Maximal- und Mittelwerte.* — [ $\delta$  bedeutet Daniell]. — Die maximale Gesamtpolarisation beträgt 1.95, HALLOCK, 2.21 bis 2.29, PIRANI; die Gesamt- bzw. H-Polarisation 1.94 bis 4.91 bzw. 1.372; die H- bzw. O-Polarisation 0.95 bzw. 1.15, RAOULT, 1.08 bzw. 0.88, GAUGAIN; die H-Polarisation 1.15  $\delta$ , BEETZ [sämtlich bei WINKELMANN (*Handb. Physik* 2. Aufl., Leipzig 1905, IV, 1, 975)]. Die maximale Gesamtpolarisation in verd.  $H_2SO_4$  beträgt: 2.23, WHEATSTONE (*Phil. Trans.* 133, (1843) 315; *Pogg.* 62, (1844) 521); 2.857 bis 2.49, DANIELL (*Phil. Trans.* 132, (1842) 145; *Pogg.* 60,

(1843) 387); 2,56, BUFF (*Pogg.* 73, (1848) 500); 2,33, POGGENDORFF (*Pogg.* 70, (1847) 179); 2,31  $\delta$ , SVANBERG (*Pogg.* 73, (1848) 301); im Mittel umgerechnet etwa 2,8 Volt. WIEDEMANN (*a. a. O.*, 696). Die maximale Polarisation in verd.  $H_2SO_4$  ist selbst bei Platindrahtelektroden von sehr kleiner Oberfläche nur etwa 2,5  $\delta$  (untersucht mit dem Helmholtz'schen Pendelunterbrecher). F. RICHARZ (*Wied. Ann.* 39, (1890) 233). — In lufthaltigem W. ist das Polarisationsmaximum selbst bei Anwendung von 4 Daniellelementen nur 2,063  $\delta$ . Die Polarisation durch H wird auch durch Vordringen von an der Anode gebildeter  $H_2S_2O_8$  oder  $H_2O_2$  bis zur Kathode bei schwächeren Strömen vermindert. F. EXNER (*Wied. Ann.* 5, (1880) 388). — *Mittelwerte* der Polarisation von Pt (Drähte bzw. Platten) in  $H_2SO_4$  von verschiedenen Konz. 3,774 bzw. 3,769 Volt. A. WÜLLNER u. K. R. KOCH (*Wied. Ann.* 45, (1892) 476; vgl. a. 759). S. hierzu KOCH (*Wied. Ann.* 48, (1893) 734). Die Polarisation in  $H_2SO_4$  ist bei großen Elektroden konstant und unabhängig von der Stärke der Säure und Stromstärke im Mittel 2,09 Volt. J. B. HENDERSON (*Proc. Roy. Soc.* 54, (1893) 77; *Z. anorg. Chem.* 6, (1894) 83). — Die Polarisation ( $\delta = 100$ ) von Pt mit O ist in  $H_2SO_4$  ( $1/10$ ) 115, ( $1/5$ ) 103, in konz.  $HNO_3$  90, in KOH ( $1/12$ ) 106; mit H in konz.  $HNO_3$  10, in  $HNO_3$  ( $1/5$ ) 30, RAOULT (*Ann. Chim. Phys.* [4] 2, (1864) 368, 370); die von zwei Platinplatten in konz. HCl (bezogen auf die EMK. einer Grove'schen Kette = 37,26) (Mittel aus 6 Best.) 28,83; von einer Platin-kathode in HCl gegen Zn in verd.  $H_2SO_4$  (Mittel aus 5 Best.) 19,08, einer Platinanode in konz. HCl bzw. NaCl-Lsg. bzw. KCl-Lsg. gegen Cu in  $CuSO_4$  (Mittel aus 6 bzw. 5 bzw. 2 Best.) 10,27 bzw. 10,81 bzw. 11,32, bei Ersatz des NaCl durch KBr bzw. NaBr (Mittel aus 5 Best.) 6,89, durch J-Salz (Mittel aus 3 Best.) 3,59. Aus den angeführten Werten ergibt sich in  $\delta$  für die Polarisation von Pt durch Cl und H 1,375, H 0,910, Cl 0,505, Br 0,329, J 0,171. BEETZ (*Pogg.* 90, (1853) 42). Die Polarisation ( $\delta = 1000$ ) ist in Lsgg. von  $Na_2CO_3$  831,  $K_2CO_3$  827, NaOH 772, KOH 756, verd.  $H_2SO_4$  732. PARNELL (*Phil. Mag.* [4] 39, (1870) 52). Platinplatten werden in KOH (1 T. in 2 T. W.) stärker als in verd.  $H_2SO_4$  ( $1/100$ ) polarisiert. POGGENDORFF (*Pogg.* 61, (1844) 619). Polarisation in KOH 3,33  $\delta$  gegen 2,56  $\delta$  in verd.  $H_2SO_4$ . BUFF bei WIEDEMANN (*a. a. O.*, 747). — Die Polarisation von frisch geglühtem Pt mit O und Pt mit H durch 1 bis 8 Elemente ist 1,64 bis 2,30  $\delta$ , von Pt mit O und Pd mit H durch 1 bis 4 Elemente 1,50 bis 1,85, von Pd mit O und Pt mit H durch 1 bis 4 Elemente 1,60 bis 1,91, von Pt mit O und Fe mit H durch 3 Elemente 2,16, von Fe mit O und Pt mit H durch 3 Elemente Null. TAIT (*Phil. Mag.* [4] 38, (1869) 243; *Proc. Edinb. Soc.* 1868, 579).

$\beta$ ) *Einfluß der Stromstärke und Größe der Elektroden.* — Die Polarisation in 10 %-ig.  $H_2SO_4$  (untersucht bei geschlossenem Strom) wächst bei schwachen Strömen mit deren Verdoppelung annähernd um eine gleiche Größe. Sie verkleinert sich bei größerer Stromstärke und strebt einem größten Werte zu; wächst jedenfalls mit Verkleinerung der Elektroden bis zu einem gewissen konstanten Maximum. [Zahlen im Original.] R. THÖLDTE (*Ann. Phys.* [4] 18, (1905) 1067). Sie wächst, wenn die Stromstärke unterhalb eines gewissen Wertes liegt, mit dieser an, mit steigender Stromstärke in stets langsamerer Weise. Nur als Funktion der Stromstärke betrachtet, gibt es einen maximalen Wert der Polarisation, oberhalb dessen ein Wachsen der Stromstärke keinen Einfluß mehr auf sie ausübt. H. DRAPER (*Phil. Mag.* [5] 25, (1888) 496). Die größten Werte der Polarisation in verd.  $H_2SO_4$  finden sich (bei Untersuchung mit dem Helmholtz'schen Pendelunterbrecher) für etwa 0,001 Amp. (2,5  $\delta$ ). Bei höheren Stromstärken ergeben sich kleinere Werte (bei etwa 0,4 Amp. 2,4  $\delta$ ). [Weitere Angaben, zahlreiche Einzelheiten und Vers. nach anderen unzulänglichen Methoden im Original.] RICHARZ. Schon durch Ströme von sehr geringer Dichte bzw. Potentialdifferenz ( $1/5000$   $\delta$ ) können Platinplatten in verd.  $H_2SO_4$  polarisiert werden. MAC GREGOR (*Trans. Roy. Soc. Canada* [3] 1, (1882/83) 49; *Wied. Ann. Beibl.* 8, (1884) 715). Bei schnellem (nicht bei langsamem) Vorbeifließen des sauren W. an den Elektroden ändert sich die Polarisation, wenn die Elektroden nicht durch Zeughüllen vor dem Abspülen geschützt werden. J. FLEMING (*Phil. Mag.* [5] 1, (1876) 142).

Polarisation in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durch sehr schwache Ströme auch bei BARTOLI (*N. Cimento* [3] 1, (1877) 133; *Wied. Ann. Beibl.* 1, (1877) 423). Vgl. a. BARTOLI u. POLONI (*N. Cimento* [2] 5, (1871) 292; *Rivista scientif. industr., Mai* 1878; *Wied. Ann. Beibl.* 2, (1878) 566). Durch sehr dichte Ströme werden Platinelektroden viel stärker als durch schwache polarisiert. Fünf Bunsenelemente rufen in  $> \frac{1}{10}$  mm dicken 25 mm langen Platindrähten in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (D. 1.14) eine Polarisation von 3.31  $\delta$  hervor. BUFF (*Pogg.* 130, (1867) 342). Die Polarisation in einem nach dem Schließen durch verschiedene Widerstände ( $W = \infty$  bis  $W = 0$ ) geöffneten Smee'schen Elemente ist bei sehr kleiner Platinoberfläche 1.372  $\delta$ . FROMME (*Wied. Ann.* 12, (1881) 399; *Ber. Oberhess. Ges.* 21). Die Polarisation von Platinplatten (15 qmm Oberfläche) in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (D. 1.05) ist für die Intensitäten 5.01, 15.35 und 26.71 (Einheit die, die in 1 Minute 0.686 ccm Knallgas entwickelt): 14.84, 17.59 und 20.14. LENZ (*Pogg.* 59, (1843) 200, 407). Bestätigt wurden diese Verss. von POGGENDORFF (*Pogg.* 61, (1844) 614). Die Polarisation  $p$  von 6.7 cm in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eintauchenden Platinplatten ist bei den Intensitäten  $i$  (Einheit die, die in 1 Minute 1 ccm Knallgas entwickelt) nach POGGENDORFF (*Pogg.* 67, (1864) 531):

$i$	12.79	10.80	7.61	4.83	2.82	1.55	0.80
$p$	28.18	28.19	27.92	27.53	27.03	26.53	25.41

Ueber den Verlauf der Polarisation in schwach angesäuertem W. bei wechselnder Stromstärke vgl. a. H. v. HELMHOLTZ (*Ber. Berl. Akad.* 1880, 285; *Wied. Ann.* 11, (1880) 737); HELMHOLTZ (*Ber. Berl. Akad.* 1873, 559, 587; *Pogg.* 150, (1873) 486; *Proc. Edinb. Soc.* 1880/81, 202); WITOWSKI (*Wied. Ann.* 11, (1880) 759). — Ist in der Formel für die Polarisation  $p = A \left(1 - 10^{-\frac{q}{s}}\right) q =$  der durchgeleiteten Elektrizitätsmenge,  $s =$  der Oberfläche der Elektroden, so ist für Platinplatten in verd. ( $\frac{1}{5}$ )  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :

$s$ (qmm)	2600	1000	400	100	25
$A$	1.95	2.01	2.00	2.00	2.06
$\alpha$	8.450	8.331	8.348	8.375	8.437

Für verschiedene Lsgg. sind  $A$  und  $\alpha$ : verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2.00 u. 8.33, konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2.50 u. 6.64,  $\text{NH}_3$  in  $\text{H}_2\text{O}$  1.97 u. 8.37,  $\text{HCl}$  (D. 1.194) 1.30 u. 12.90,  $\text{HBr}$  (D. 1.433) 0.942 u. 17.10,  $\text{HJ}$  (D. 1.67) 0.578 u. 26.40. BARTOLI (*N. Cimento* [3] 7, (1880) 234; *Wied. Ann. Beibl.* 4, (1880) 794). — Die Polarisation  $p$  von Platinplatten in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist bei verschiedener Größe  $f$  der Platten (in Quadratlinien zu 4.8 qmm) nach LENZ (*Pogg.* 59, (1843) 200, 407):

$f$	5.59	16.63	27.57	45.5	136.5	2063.0
$p$	24.01	17.84	16.41	16.97	14.09	14.55

Die Polarisation in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nimmt mit abnehmender Größe der (platinirten) Kathode sowohl wie der (blanken) Anode zu. Man kann selbst mit großer (blanker) Anode eine hohe Polarisation von 3.72 Volt erhalten, wenn man nur die Kathode sehr klein nimmt und sehr stark verd. Säure anwendet. Auch nach Platinierung der Kathode wächst die Polarisation mit abnehmender Kathodenfläche zum Teil noch erheblich. Von der Konz. der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist die Polarisation am wenigsten abhängig bei großer (blanker) Anode und großer (platinierter) Kathode (größter Unterschied 0.78 Volt), während die Abhängigkeit bei großer Anode und kleiner Kathode (1.59 Volt), kleiner Anode und großer Kathode (1.39 bzw. 3.58 Volt), kleiner Anode und kleiner Kathode (1.40 bzw. 2.91 Volt) größer ist. Zwischen 0 und 44%ig. Säure ist die Polarisation am höchsten bei kleiner Anode und kleiner Kathode und bei großer Anode und kleiner Kathode in 0.4%ig. Säure ( $p = 3.72$  Volt), sowie bei kleiner Anode und kleiner Kathode in 32%ig. Säure ( $p = 3.87$  Volt). In mehr als 44%ig. Säure tritt der höchste erreichbare Wert mit 5.5 Volt bei 47% ein, wenn wenigstens die Anode sehr klein ist. [Zahlreiche Einzelheiten und Zahlenangaben in Original.] C. FROMME (*Wied. Ann.* 39, (1890) 199).

$\gamma$ ) *Einfluß der Zeit.* — Mit der Zeit zeigen bei schwachen polarisierenden Kräfte Platin Kathoden eine Abnahme, -Anoden eine Zunahme der Polarisation; bei stärkeren Kräften wird letztere schnell konstant. Das Maximum ist bei  $E = 2.2$  Volt erreicht, wo  $\text{Pt}_\text{H} | \text{Fl.} | \text{Pt} = 0.90$  Volt,  $\text{Pt} | \text{Fl.} | \text{PtO} = 1.6$  Volt ist; bei stärkeren Kräften ( $E = 7.7$  Volt) nimmt der letztere Wert wieder etwas ab (0.95 Volt). Der zur Berechnung erforderliche Wert ist  $\text{Zn} | \text{Fl.} | \text{Pt} = 1.53$  bis 1.58 Volt.

F. STREINTZ (*Wied. Ann.* **32**, (1887) 116). Das Anwachsen der Stärke des Polarisationsstroms in 5%ig.  $H_2SO_4$  mit der Zeit läßt sich durch die Formel  $i = a - be^{-ct+di}$  darstellen, wo a, b, c, d Konstanten sind (die von der Stromdichte, den polarisierten Metallen und den Elektrolyten abhängen). PEDDIE (*Proc. Edinb. Soc.* **1885**, 86, 628; *Wied. Ann. Beibl.* **11**, (1887) 550). Die Aenderung der EMK. von Kombinationen  $Cu | CuSO_4 | Lsg.x | Pt$  mit der Zeit nach dem Eintauchen der Elektroden in Sekunden ist nach RAOULT (*Ann. Chim. Phys.* [4] **2**, (1864) 350) [ $\delta = 100$ ]:

Lsg. x	$HNO_3(\frac{1}{10})$				$Na_2S_2O_3(\frac{1}{10})$			$H_2SO_4(\frac{1}{10})$			$H_2SO_4(\frac{1}{10})$ mit H gesätt.				
Sekunden	6	60	180	1200	6	60	300	1	6	60	1	5	20	60	120
EMK	63	65	67	69	11	21	22	59	53	57	-31	-12	-1	+4	+9

Die in  $\frac{1}{10}$  Sekunde erzeugte Polarisation in verd.  $H_2SO_4$  ist 0,57, in verd.  $HNO_3$  1,41  $\delta$ . EDLUND (*Pogg.* **85**, (1852) 209). In Ketten  $Zn | Pt$  bzw.  $Na | Pt$  in verd.  $H_2SO_4$  ist die EMK. bei offener Kette 1,52 bzw. 2,31  $\delta$ , 3 Minuten nach Schließung 0,72 bzw. 1,33. BEETZ (*Wied. Ann.* **10**, (1880) 358). Aehnlich  $Zn | Pt$  bei offenem Element 1,41, beim stärksten Strome 0,60 (für platinirtes Pt 1,56 bzw. 0,71). NACCARI u. GUGLIELMO (*Atti di Torino* **16**, (1881); *Wied. Ann. Beibl.* **5**, (1881) 451). — Die EMK. des Pt in HCl-Lsg., die sehr kleine Mengen Cl enthält, wächst mit der Zeit zu einem Maximum; auch mit wachsendem Cl-Gehalt (bis etwa 0,62  $\delta$ ). MACALUSO (*Ber. Sächs. Ges.* **1873**, 306).

Der Grad des Sinkens der Polarisation in  $H_2SO_4$  hängt ab von der Zeit der Elektrolyse der Lsg. und von der Stromstärke. Doch erfolgt stets das Sinken zuerst sehr schnell, ist bisweilen in der ersten Minute so groß wie in den nächsten 5 Minuten, und niemals in der ersten Minute geringer als  $\frac{1}{4}$  der Polarisation. J. B. HENDERSON (*Proc. Roy. Soc.* **54**, (1893) 77; *Z. anorg. Chem.* **6**, (1894) 83). Eine durch anodische Polarisierung mit O beladene platinirte Platinelektrode zeigt, wenn sie sich selbst überlassen wird und vollkommen in von O durchströmte  $H_2SO_4$  taucht, ein zeitlich langsam und stetig bis zum O-Potential (+ 1,09 bis 1,08 Volt, gegen H im gleichen Elektrolyten) abnehmendes Potential. [Zahlen im Original.] F. FOERSTER (*Z. physik. Chem.* **69**, (1909) 270). Mit wenigen Ausnahmen ist die Depolarisationsgeschwindigkeit von Pt-Elektroden in Lsgg. von  $H_2SO_4$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $NaNO_3$ ,  $NaCl$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $NaOH$ ,  $NaC_2H_3O_2$ ,  $NaJ$ ,  $NaBr$  und HCl geringer als die von Hg-Elektroden. [Zahlenangaben und zahlreiche weitere Einzelheiten im Original.] K. R. KLEIN (*Wied. Ann.* **62**, (1897) 271). Abfall des Potentials einer Platinelektrode, die in demselben Elektrolyten ( $H_2SO_4$  und KOH) anodisch polarisiert worden ist und dann nach schnellem Abspülen in eine neue Lsg. desselben Elektrolyten getaucht wird: C. FREDENHAGEN (*Z. anorg. Chem.* **29**, (1902) 426). Der zeitliche Abfall der H-Polarisation von Pt (in verd.  $H_2SO_4$  gegen Zinkamalgam in  $ZnSO_4$ -Lsg.) erfolgt schnell (im Gegensatz zu Pd). SHEILDS (*Chem. N.* **65**, 195; *Wied. Ann. Beibl.* **16**, (1892) 685). Die Polarisation in verd.  $H_2SO_4$  sinkt in 20 und 40 Minuten nach Lösung von der Kette um 30 und 43%. PARNELL (*Phil. Mag.* [4] **39**, (1870) 52). Die Abnahme der Polarisation in verd.  $H_2SO_4$  mit der Zeit (z) zeigen die folgenden Galvanometerausschläge nach BEETZ (*Pogg.* **79**, (1850) 106):

z Sek.	0	1	2	3	5	10	20	25	30
Pto	18.0	8.2	5.7	4.4	2.2	2.0	1.7	1.7	1.7
Pth	25.0	21.6	18.2	16.5	14.3	13.0	12.6	12.2	11.8

In der Formel für die Abnahme der Polarisation p mit der Zeit:  $\log. \text{nat. } \frac{P}{P} = \alpha t$  ( $P =$

Polarisation zur Zeit Null,  $t = \text{Zeit}$ ) ist die „Abgleichungskonstante“  $\alpha$  für Platinelektroden in verd.  $H_2SO_4$  bzw. konz. HCl: 255,75 bzw. 124,05. BERNSTEIN (*Pogg.* **155**, (1875) 177). Es ist  $\alpha \times 10^5$  in konz. Lsgg. von NaCl 42621, NaBr 19543, NaJ 4433, KCl 39752, KBr 17617, KJ 9638,  $K_2SO_4$  31845,  $Na_2SO_4$  31539,  $CuSO_4$  9230,  $FeSO_4$  8157,  $MnSO_4$  18349,  $Pb(C_2H_3O_2)_2$  4971. M. KRIEG (*Dissert., Halle* **1884**; *Repert. Phys.* **21**, (1885) 805; *Wied. Ann. Beibl.* **9**, (1885) 530; **10**, (1886) 238).

δ) *Einfluß der Temperatur.* — Die EMK. der Polarisation steigt um etwa 1% für eine Temp.-Steigerung von 4°. H. DRAPER (*Phil. Mag.* [5] 25, (1888) 496). Die Polarisation von Platinplatten in verd.  $H_2SO_4$  ist bei den Temp. 16° 2.055, 57.5° 1.947, 94° 1.817 δ. ROBINSON (*Trans. Irish Acad.* 21, (1848) 297). Die Verminderung der Polarisation von Pt (blank und platinirt) in verd.  $H_2SO_4$  durch Temp.-Steigerung wurde auch gezeigt von POGGENDORFF (*Pogg.* 70, (1847) 198); CROVA (*Ann. Chim. Phys.* [3] 68, (1863) 433). Die Polarisation in  $H_2SO_4$  durch stärkere Ströme nimmt beim Erwärmen der einen oder anderen Elektrode ziemlich gleich stark ab [Zahlen im Original], BEETZ (*Pogg.* 79, (1850) 103); bei schwächeren Strömen viel stärker beim Erwärmen der mit H beladenen Elektrode. BEETZ; A. DE LA RIVE (*Recherches sur la cause de l'électr. volt., Genf* 1836; *Ann. Chim. Phys.* 39, (1828) 297; *Pogg.* 15, (1829) 108; 42, (1837) 99). — Die EMK. der Polarisation ( $\delta = 100$ ) bei 0°, 50° und 100° ist im Smee'schen Element 55, 63 und 70, für Platinelektroden in  $CuSO_4$  166, 149 und 131, für Platinelektroden in verd.  $H_2SO_4$  214, 187, 163. RAOULT (*Compt. rend.* 67, (1868) 950). Für verschiedene Temp. sind A und  $\alpha$  in der Formel  $p = A(1 - 10^{-\alpha \frac{q}{s}})$  [Näheres s. im Abschnitt β] für  $t^0 = 5:2.5$  und 6.64, = 122:1.667 und 9.77, = 200:1.111 und 15.10, = 250:1.009 und 15.90. BARTOLI. — Die Polarisation in  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$ ,  $CH_3COOH$ ,  $KOH$ ,  $NaOH$ ,  $CuSO_4$ ,  $ZnSO_4$ ,  $NiSO_4$ ,  $Fe(NO_3)_3$ ,  $Cu(NO_3)_2$ ,  $Ni(NO_3)_2$ ,  $Zn(NO_3)_2$ ,  $Mg(NO_3)_2$ ,  $NaNO_3$ ,  $Cu(C_2H_3O_2)_2$ ,  $Ni(C_2H_3O_2)_2$ ,  $Zn(C_2H_3O_2)_2$ ,  $Mg(C_2H_3O_2)_2$  nimmt mit steigender Temp. ab. [Ausführliche Zahlenangaben im Original.] F. EXNER (*Ber. Wien. Akad.* [II<sup>a</sup>] 103, (1894) 859). — Die Geschwindigkeit der Depolarisation von unplatinirten Platinelektroden in verd. mit etwas A. versetzter HCl ist bei tiefen Temp. (—88°) sehr gering. R. ABEGG (*Wied. Ann.* 62, (1897) 253).

ε) *Einfluß von Platinierung der Elektroden.* — Die maximale Polarisation wurde an blanken Platinplatten zu 2.12 bis 2.33 δ, an platinirten zu 1.83 bis 1.85 δ gefunden von POGGENDORFF (*Pogg.* 70, (1847) 177). Kräftigere Wrkg. von platinirten Platten (namentlich als Anoden) dagegen bei POGGENDORFF (*Pogg.* 61, (1844) 595). Ein blankes Platinblech bedeckt sich als Kathode in verd.  $H_2SO_4$  mit einem Anflug von Platinschwarz, der die Polarisation in Säure von weniger als 3% um 0.9 Volt zu erniedrigen vermag. Reichliche Abscheidung von Schwarz aus  $PtCl_4$ -Lsg. vermindert die Polarisation nicht stärker, so lange nur die Konz. der  $H_2SO_4$  klein bleibt. Dagegen ist sie in konzentrierter Säure (mehr als 3%) von größerer Wrkg. als die schwache freiwillige Platinierung. Die Abnahme der Polarisation durch Bedeckung der Kathode mit einer dicken Schicht Schwarz ist am größten (bis zu 0.9 Volt) in den verdünntesten Säuren und beträgt in den konzentrierteren (von 50 bis 65%) nur 0.1 Volt. Umgekehrt vermindert Platinierung der Anode die Polarisation in den konzentrierteren Säuren stärker als in den verdünnten. Die Polarisation eines Voltmeters mit blanken Elektroden ändert sich mit der Konz. in sehr komplizierter Weise: Maxima und Minima liegen häufig sehr nahe beieinander. Hohe Werte von etwa 3 Volt finden sich sowohl bei kleiner als bei großer Konz. Bei platinierter Kathode verschwinden die Maxima und Minima fast vollständig; die Polarisation nimmt von 2.1 Volt an mit wachsender Konz. regelmäßig bis auf 2.8 bis 2.9 Volt bei 65% zu. Bei platinierter Anode verschwinden die Maxima und Minima bei den stark verd. Säuren nicht, doch bleibt die Polarisation bei den konz. Säuren (von 20 bis 25% an) konstant und klein. Der regelmäßigste und von der Konz. am wenigsten abhängige Verlauf zeigt sich bei Platinierung beider Elektroden. Die einfachen Verhältnisse platinierter Elektroden und ihre kleinen Polarisationswerte zeigen blanke Elektroden auch nach erheblicher Vergrößerung ihrer Fläche nicht. Die Polarisation blanker Elektroden ändert sich etwas mit der Bereitung der  $H_2SO_4$ -Mischungen, die der platinirten nicht. Platinirte Elektroden werden stets sehr schnell bis zum Maximum polarisiert, blanke häufig erst nach  $\frac{1}{2}$  bis 1 Stunde. Die Polarisation nimmt im allgemeinen mit abnehmender Stromstärke ab, am meisten bei blanken Elektroden. Durch Platinierung wird

die Polarisation weniger abhängig von der Stromstärke. Die Polarisation platinierter Elektroden ist nur höchstens 0.1 Volt größer als die kleinste EMK., die an blanken Platindrähten unter dem Drucke des Knallgases von 1 Atm. neues Gas zu entwickeln vermag. [Weitere Angaben und zahlreiche Einzelheiten und Zahlenwerte im Original.] C. FROMME (*Wied. Ann.* **38**, (1889) 393; s. a. **39**, (1890) 187). Bei platinieren und bei mit Platingrau bedeckten Elektroden wächst die Polarisation mit der polarisierenden Kraft. Polierte Elektroden verhalten sich weniger regelmäßig. Zerkratzen ändert die Polarisation nicht merklich. J. ROSZKOWSKY (*Z. physik. Chem.* **15**, (1894) 267). Das Kathodenpotential von  $H_2SO_4$  an platinierem Pt stellt sich sehr scharf ein und bleibt bei tiefen wie hohen Stromdichten sehr konstant. Innerhalb der Versuchsfehler übereinstimmende Werte werden gef., wenn unter Zutritt und wenn unter Abschluß der Anoden-Fl. gearbeitet wird. Für 0.1 Amp. auf den qcm findet sich das Potential zu 0.745 (Ueberspannung 0.071) Volt. Beim blanken mit Sand abgeriebenen Pt setzt das Kathodenpotential nur wenig höher ein als beim platinieren (bei 0.1 Amp. auf den qcm 0.760, 0.760, 0.770). Jedoch steigen die Werte dann an, zuerst schneller, später aber ziemlich gleichmäßig. Ein Maximum konnte nicht beobachtet werden. Nach 5 Stunden 1.187 Volt. Abfall auf 1.035 nach Zugabe von  $H_2SO_4$  bis zur ursprünglichen Konz., weiteres Steigen bis zum letzten beobachteten Wert 1.280. [Weitere Angaben im Original.] J. TAFEL (*Z. physik. Chem.* **50**, (1905) 708). — Die Polarisationen zwischen blanken Pt-Elektroden in J-KJ-Lsgg. sind, außer nahe dem kathodischen Grenzstrom, meist nicht mehr als einige Millivolt größer als an platinierem Pt. [Zahlreiche Einzelheiten und Zahlenangaben in den Originalen.] E. BRUNNER (*Z. physik. Chem.* **58**, (1907) 124; **63**, (1908) 505). — Zur Erklärung der verschiedenen Polarisierbarkeit glatter und platinierter Pt-Elektroden muß außer der physikalischen Absorption auch die Oxydierbarkeit des Pt, besonders des Mohrs herangezogen werden. A. FRIESSNER (*Z. Elektrochem.* **10**, 265; *C.-B.* **1904**, 1391).

ζ) *Einfluß der Konzentration des Elektrolyten.* — Bei gleicher Stromdichte ist die Polarisation in  $H_2SO_4$  bei D. 1.055: 14.584, 1.050: 14.322, 1.015: 13.356. LENZ (*Pogg.* **59**, (1843) 203, 407). Die Abhängigkeit der Polarisation in  $H_2SO_4$  von dem Prozentgehalt der  $H_2SO_4$  ist am verwickeltesten bei sehr kleinen Konz., bei denen Zunahme und Abnahme mit wachsender Konz. stattfindet. Bei größeren Konz. nimmt die Polarisation mit steigender Konz. zu (mit einer Ausnahme bei kleiner Anode). Wesentlich mitbestimmend ist auch die Größe der Elektroden [vgl. die Angaben im Abschnitt β)]; am wenigsten einfach ist das Gesetz bei kleiner Anode. Bei den kleinsten Konz. ist die Größe der Anode von geringerem Einfluß als die der Kathode, bei größeren umgekehrt. Die äußersten Grenzen der Polarisationswerte sind bei Konz. von 0.18 bis 65 % an großer Kathode und großer bzw. kleiner Anode 1.94 und 2.43 δ, bzw. 1.89 und 4.31 δ, an kleiner Kathode und großer bzw. kleiner Anode 1.45 und 2.98 δ bzw. 1.90 und 4.18 δ. [Zahlreiche Zahlenangaben und Einzelheiten im Original.] C. FROMME (*Wied. Ann.* **33**, (1888) 124). Die Polarisation beträgt in ganz konz.  $H_2SO_4$  1.2 bis 1.3 Volt, nimmt dann ab bis 0.7 bis 0.8 bei  $SO_3, 2H_2O$ , steigt plötzlich auf 1.4 Volt bei  $SO_3, 6$  bis  $7 H_2O$  und nimmt bei weiterer Verd. wieder langsam ab. F. BOUTY (*Compt. rend.* **108**, 393; *C.-B.* **1889 I**, 362). Die Polarisation wird durch Aenderung der Konz. der verd.  $H_2SO_4$  nur wenig geändert. [Zahlen im Original.] GAUGAIN (*Compt. rend.* **65**, (1867) 462). Sie wird durch Zusatz von Glycerin zum W. vermehrt. BARTOLI (*Rivista scientific. industr.* **1878**, *21. Mai*; *Wied. Ann. Beibl.* **2**, (1878) 566).

c) *Polarisationskapazität.* — Anfangskapazität der Polarisation in  $H_2SO_4$ ,  $CuSO_4$ ,  $ZnSO_4$ ,  $NaCl$ ,  $KJ = 1$ ,  $Na_2SO_4$  0.6,  $NiCl_2$  1.1,  $Cu(NO_3)_2$  1.01,  $H_2SO_4$



verd.  $+ \frac{2}{10000} \text{CrO}_3$  1.33, verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \frac{2}{10000} \text{KMnO}_4$  1.28, NaOH und KOH 1.50, verd. HCl 0.75, konz. HCl 1.19, BLONDLOT (*Compt. rend.* 89, (1879) 148; *Thèse No. 460, Paris* 1881; *Wied. Ann. Beibl.* 3, (1879) 805; 5, (1881) 532); eines Voltameters mit 2 gleichen Platinelektroden, die lange Zeit in verd. ( $\frac{1}{6}$ )  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getaucht sind: 0.0388 Mikrofarad, für eine frisch ausgeglühte Elektrode 0.1554, BLONDLOT (vgl. hierzu auch die Verss. von SOKOLOFF (*J. russ. phys. Ges.* 19, (1887); *Wied. Ann. Beibl.* 13, (1889) 402); 0.129 Mikrofarad. F. KOHLRAUSCH (*Nachr. Götting.* 1872, 453; *Pogg.* 148, (1873) 143). Zwei Platinplatten von je 6.45 qcm Oberfläche nehmen bei den polarisierenden EMKK. E (Volt) nach VARLEY (*Phil. Trans.* 161, (1872) 129) die folgenden Kapazitäten C (Mikrofarad) an:

E	0.2	0.4	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6
C	175	210	385	408	467	484	542

— Die Polarisationskapazität des blanken Pt nimmt beim Stehen mit der Zeit ziemlich stark ab; auch nach Erhitzen des Elektrolyten. (Durch elektrolytisch entwickelten H bzw. O wird der frühere Wert wieder erreicht.) Sie ist von der Schwingungsdauer unabhängig, während sie für polarisierte Elektroden mit wachsender Schwingungsdauer abnimmt, wie bei platinierter Platin. P. SCHÖNHERR (*Ann. Phys.* [4] 6, 116; *C.-B.* 1901 II, 675). Die große Polarisationskapazität des Mohrs ist nicht eine Folge der großen Oberfläche, sondern einer schnellen Beförderung des H von den Stellen der Abscheidung in das Innere der Elektrode. E. WARBURG (*Ann. Phys.* [4] 6, 125; *C.-B.* 1901 II, 675). Daß eine platierte, zumal eine mit Platinschwarz überzogene Platinelektrode eine viel größere Polarisationskapazität zeigt als eine glatte, wurde auch gef. von F. KOHLRAUSCH (*a. a. O.*; *Pogg. Jubelband* (1874) 299); W. WIEN (*Wied. Ann.* 58, (1896) 37; *Ann. Phys.* [4] 8, (1902) 380); SCOTT (*Wied. Ann.* 67, (1899) 388). — Ueber die Polarisationskapazität des Pt mit H und mit O, Cl, Br, J vgl. a. F. KRÜGER (*Dissert., Greifswald* 1889; *Wied. Ann. Beibl.* 14, (1890) 638). S. a. KRÜGER (*Z. physik. Chem.* 45, (1903) 70).

d) *Verschiedenes.* — Die Polarisation einer Platinelektrode in schwach saurem W. durch O ist bei schwachen keine sichtbare Zers. hervorrufenden Strömen größer als durch Wasserstoff. KOCH (*Wied. Ann.* 8, (1879) 97). — Der Widerstand eines Voltameters mit größeren Platinplatten in verd. Säure wird durch die Polarisation kaum geändert. COHN (*Wied. Ann.* 13, (1881) 665). — Polarisation in einer mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gefüllten Zers.-Zelle mit platinierter Elektroden bei Anwendung einer dünnen Scheidewand aus Pt zwischen beiden Elektroden: L. ARONS (*Wied. Ann.* 46, (1892) 169; 58, (1896) 680). S. hierzu J. DANIEL' (*Wied. Ann.* 49, (1893) 281; *Phil. Mag.* [5] 37, (1894) 185, 288) und ferner [Kritik der vorhergehenden Arbeiten] H. LUGGIN (*Wied. Ann.* 56, (1895) 347; 57, (1896) 700); K. OCHS (*Z. Elektrochem.* 2, (1895/96) 398); W. NERNST u. A. M. SCOTT (*Wied. Ann.* 63, (1897) 388). — Einfluß von Pt auf die Zersetzungsspannung von Depolarisatoren: E. MÜLLER (*Z. anorg. Chem.* 26, (1901) 31). Acetylen übt an Kathoden aus platinierter Pt die Funktionen eines Depolarisators aus. An Pt wird durch Einleiten von Acetylen und andern Gasen eine Erhöhung des Entladungspotentials von H bewirkt. [Einzelheiten im Original.] J. BILLITZER (*Ber. Wien. Akad.* [II<sup>b</sup>] 110, (1901) 1238). Wrkg. von Depolarisatoren an Platinelektroden auch bei F. WEIGERT (*Z. physik. Chem.* 60, 513; *C.-B.* 1907 II, 1723). — Die EMK. der Polarisation einer mit elektrolytisch entwickeltem H beladenen Platinplatte in mit H gesättigter HCl gegen eine von Gas freie Platte beträgt 0.94  $\delta$ , während die EMK. für mit gewöhnlichem H bedecktes Pt 0.68  $\delta$  ist. Mit der Zeit wird ein Maximum erreicht. Die Temp. ist bei starken polarisierenden Strömen ohne Einfluß, bei schwachen vermindert ihr Steigen die Polarisation. Zur Erreichung des Maximums muß die Platinplatte mit H gesättigt sein. Der elektrolytische H geht in den Zustand des gewöhnlichen umso schneller über, je konzentrierter die Lsg. ist. Die Polarisation von mit elektrolytischem Cl (aus HCl entwickeltem) beladenem Pt ist größer als die von mit gewöhnlichem Cl beladenem und nähert sich langsam einem Maximum. Die EMKK. zwischen reinem und mit gewöhnlichem bzw. elektrolytischem Cl

beladenem Pt verhalten sich wie 1 : 1.7. [Weitere Angaben, auch Einfluß der Temp., im Original.] D. MACALUSO (*Ber. Sächs. Ges.* 1873, 306; *J. prakt. Chem.* [2] 9, (1874) 225; *J. Chem. Soc.* 27, (1874) 1044). — Die Empfindlichkeit einer durch eine äußere EMK. polarisierten feinen Platinelektrode in  $H_2SO_4$  gegenüber elektrischen Wellen zeigt sich in einer Vermehrung der Stromstärke und Verminderung der Spannung. [Einzelheiten, auch über galvanische Elemente mit Platinspitzenelektrode, siehe im Original.] V. ROTHMUND u. A. LESSING (*Ann. Phys.* [4] 15, 193; *C.-B.* 1904 II, 1185). Die bei der Elektrolyse von verd.  $H_2SO_4$  mit Pt-Anoden aus diesen gelösten Mengen Pt genügen, um die mit „Depression des Kathodenpotentials“ bezeichneten Erscheinungen, die unter Umständen zu plötzlichen Versetzungen der Potentiale während der Elektrolyse führen, hervorzurufen. Die Empfindlichkeiten der einzelnen Metalle gegen das Pt sind verschieden; bei Ag genügt weniger als 0.0001 mg Pt, um die Depression an 10 qcm Kathodenfläche hervorzurufen. Das anodisch aufgelöste Pt wird, wenn es Depression erzeugt, auf den Elektroden niederschlagen, kann aber von ihnen in einen „latenten“ Zustand gebracht und unter Umständen später wieder wirksam werden. Diese depressionserregende Wrkg. des Pt besteht nicht in einer Verwandlung der Metallkathode in eine „Platinkathode“, sondern ist mit einer anderweitigen chemischen Aenderung der Oberfläche verbunden, also wahrscheinlich katalytischer Natur. [Einzelheiten im Original.] J. TAFEL u. B. EMMERT (*Z. physik. Chem.* 52, (1905) 372). — Mit den Oxyden des Co, Ni und Fe überzogenes Pt kann bei anodischer Polarisation in NaOH ein analoges Verhalten zeigen wie die Metalle Co, Ni und Fe unter den gleichen Bedingungen. [Einzelheiten im Original.] E. MÜLLER u. F. SPITZER (*Z. anorg. Chem.* 50, (1906) 353). — Verss. über die anodische Stromabdrösselung zeigen die Wirksamkeit von Pt in verd. KOH, während es in verd.  $H_2SO_4$  unwirksam bleibt. W. WINTER (*Physikal. Z.* 14, (1913) 828). In einer Zelle  $Cu | CuSO_4\text{-Lsg.} | Pt$  tritt beim Durchleiten eines Stromes eine elektromotorische Gegenkraft von 0.02 bis 0.04 Volt auf, obgleich die chemische Arbeit an beiden Polen sich zu kompensieren scheint. N. PILTSCHIKOFF (*Compt. rend.* 108, 898; *C.-B.* 1889 II, 11). Ein stromfreies Element  $Cu | H_2SO_4 | Pt$  erlaubt den Durchgang kontinuierlicher Ströme von niederer EMK. nur in einer Richtung, da durch Polarisation eine Gegen-EMK. erzeugt wird, deren Intensität von der Richtung der zugeführten EMK. abhängt. [Näheres im Original.] „Gleichrichter“ für höhere EMK. können durch Vereinigung einer Anzahl solcher Elemente zu Batterien hergestellt werden. W. L. HILDBURGH (*J. Am. Chem. Soc.* 23, 300; *C.-B.* 1900 I, 75). Obiges Element eignet sich auch vorzüglich für Leitfähigkeitsbestimmungen. J. L. R. MORGAN u. HILDBURGH (*J. Am. Chem. Soc.* 23, 304; *C.-B.* 1900 II, 76). Auch das Element  $Al | H_2SO_4 | Pt$  wirkt (wenn Al als Anode dient und sich dabei mit einer Oxydschicht bedeckt) als Gleichrichter bis 26 Volt. Durch ein Element  $Cr | H_2SO_4(10\% \text{ig}) | Pt$  geht, wenn (nach Elektrolyse mit Pt als Anode) Cr Anode wird, kein Strom, bis eine Spannung von 75 Volt erreicht ist. Dann hält Pt als Anode den Strom auf, wiederum bis zur Erreichung von 75 Volt. MORGAN u. W. A. DUFF (*J. Am. Chem. Soc.* 22, 331; *C.-B.* 1900 II, 362). — Pt bleibt in Drahtform bei gewöhnlicher Temp. in O elektrisch indifferent, wird aber bei Rotglut polarisiert. MEISSNER (*Unters. über den Sauerstoff, Hannover 1863*, 261). Wird von Ozon kräftig negativ polarisiert. SCHÖNBEIN bei BODLÄNDER (*Ueb. langsame Verbrennung, Stuttgart 1899*, 444). Dies geschieht durch Haften von Ozon am Pt. In H wird die Polarisation positiv und verschwindet beim Erhitzen völlig. MEISSNER (*a. a. O.*, 186). — Polarisation an Pt-Elektroden in KJ-Lsg. (mit KJ getränktes Fließpapier) bei E. DU BOIS-REYMOND (*Ber. Berl. Akad.* 1, (1861) 1110). — Polarisation von Platinelektroden auf Kieselgesteinen oder in der Erde: DU MONCEL (*Compt. rend.* 82, (1876) 1022, 1366; 83, (1876) 17, 182, 307, 501); DUFOUR (*Arch. phys. nat.* [2] 26, (1866) 35). — Arbeiten, älteren Datums, polemischer Natur und allgemeineren Inhalts: A. DE LA RIVE (*Pogg.* 15, (1829) 122); C. MATTEUCCI (*Bibl. univ.* [2] 17, (1838) 378; *Phil. Mag.* [3] 13, (1838) 469); SCHÖNBEIN (*Pogg.* 47, (1839) 101); POGGENDORFF (*Pogg.* 52, (1841) 497); LENZ (*Pogg.* 59, (1843) 203, 407); F. EXNER (*Ber. Wien. Akad.* [II] 77, (1878) 231; *Anz. Wien. Akad.* 15, (1878) 46; *Wied. Ann.* 7, (1878) 388; *Phil. Mag.*

[5] 5, (1878) 400; BARTOLI (*N. Cimento* [3] 6, (1880) 153; *Wied. Ann. Beibl.* 4, (1880) 140); BEETZ (*Wied. Ann.* 10, (1880) 367); EXNER (*Wied. Ann.* 12, (1881) 280); BEETZ (*Wied. Ann.* 12, (1881) 290); FROMME (*Wied. Ann.* 18, (1883) 552; 19, (1883) 86, 300; 29, (1886) 497; 30, (1887) 503); F. STREINTZ (*Ber. Wien. Akad.* [II] 96, (1887) 846; *Wied. Ann.* 33, (1888) 465); M. LE BLANC (*Z. physik. Chem.* 8, 299; 12, 333; *C.-B.* 1891 II, 739; 1893 II, 1046); E. MÜLLER (*Studien über kathod. Polarisation u. Depolarisation, Habilitationsschrift, Dresden 1901*; *Z. anorg. Chem.* 26, 1; *C.-B.* 1901 I, 353).

D. *Uebergangswiderstand.* — An blanken Platinanoden treten in bestleitender  $H_2SO_4$  bedeutende Uebergangswiderstände auf (bei Stromdichten von 0.01 bis 0.02 Amp. fast 3 Ohm auf den qcm Elektrodenfläche), die mit steigenden Stromdichten abnehmen, indem wohl durch die heftigere Gasentwicklung die isolierende Zwischenschicht zerrissen wird. An den Kathoden werden maximal halb so große (höchstens 1.6 Ohm/qcm) beobachtet. F. KAUFLEDER u. C. HERZOG (*Ber.* 42, (1909) 3861). Die Uebergangswiderstände von Pt in  $H_2SO_4$  nehmen von 1%ig. bis 42%ig. bei 0.5 mm bzw. 3 mm bzw. 5 mm dicken Spitzen von 716 bis 49.6 bzw. 174 bis 12 bzw. 115 bis 8 Ohm ab. WÜLLNER u. KOCH (*Wied. Ann.* 45, (1892) 476). In der Kombination Pt (Platte) | konz.  $H_2SO_4$  | Pt (Draht) wird die Leitung schlechter oder unterbrochen, wenn der Draht Anode ist. Hört bei gewisser Stromdichte der Strom zwischen zwei Platinplatten auf, so tritt er entsprechend wieder auf, wenn man die Anode (aber nicht die Kathode) durch eine frische Platte ersetzt. HALDANE GEE u. HOLDEN (*Phil. Mag.* [5] 26, (1888) 126; *Wied. Ann. Beibl.* 13, (1889) 29). S. a. POGENDORFF (*Pogg.* 52, (1841) 497); R. RUER (*Z. Elektrochem.* 14, (1908) 313); O. TROJE (*Beitrag zur Analyse des Uebergangswiderstandes, Dissert., Königsberg 1889, 41*).

E. *Passivität.* — Pt wird durch starke Oxydationsmittel und durch anodische Polarisation chemisch an seiner Oberfläche verändert. Die dabei auftretende feste Verb. des Pt macht J aus saurer Jodstärke-Lsg. frei. Reste von ihr sind noch nachweisbar, wenn das passive Potential in das Potential Pt | Platinionen übergegangen ist. F. HABER (*Z. anorg. Chem.* 51, (1906) 368). Die Unlöslichkeit von Pt wird auf Passivität zurückgeführt von F. FOERSTER (*Handb. angew. physik. Chemie, Leipzig 1905, I, 221*). S. a. SCHULZE (*Ann. Phys.* [4] 26, (1908) 391). Die Passivierung einer Platinelektrode in HCl ist durch eine Oberflächenänderung des Pt, nicht durch die Aenderung der Lsg. bestimmt. Es werden drei verschiedene Zustände der Oberfläche angenommen. Die Passivierung, mit der die Entstehung des horizontalen Teils der Zersetzungsspannungskurve ursächlich verbunden ist, beruht wahrscheinlich auf der B. einer Pt-O-Verb. Sie ist nicht an die Anwesenheit von Cl-Ionen gebunden; beginnt in sauren Lsgg. bei etwa 1.9 Volt ( $H_2SO_4$ ); verschwindet bei Stromunterbrechung fast augenblicklich, ebenso bei etwa 1.60 Volt. In  $H_2SO_4$  tritt die Passivierung nicht momentan auf. [Einzelheiten im Original.] R. LUTHER u. F. J. BRISLEE (*Z. physik. Chem.* 45, (1903) 233). — Platinelektroden sind in alkal.  $K_4Fe(CN)_6$ - $K_3Fe(CN)_6$ -Lsg. nicht polarisierbar, C. FREDENHAGEN (*Z. anorg. Chem.* 29, (1902) 396); weder anodisch noch kathodisch nennenswert polarisierbar. Das Pt spielt die Rolle eines Katalysators, der den an und für sich langsameren Oxydationsprozeß durch die intermediäre B. eines Platin-oxyds beschleunigt. G. JUST (*Z. physik. Chem.* 63, (1908) 522, 526). In dieser alkal. und auch in neutraler Lsg. ist wahrscheinlich die Passivität auf die Verzögerung der Reaktionsgeschwindigkeit der Kationen-B. durch Beladung der Anode mit O zurückzuführen. [Einzelheiten im Original.] G. GRUBE (*Z. Elektrochem.* 18, (1912) 211). — Durch Berührung mit Pt wird in Bi ein passiver Zustand hervorgerufen. T. ANDREWS (*Phil. Mag.* 12, (1838) 305; *Pogg.* 45, (1838) 121). — Einw. von Pt auf die Passivität des Zinns: W. HELDT (*J. prakt. Chem.* 90, (1863) 260). Fe wird durch einen Platindraht passiv gemacht. L. SCHÖNN (*Pogg. Ergänzungsbd.* 5, 319; *J. B.* 1871, 124). Die Entpassivierung von Cr-Fe-Legierungen kann durch Einhüllen in ein Platindrahtnetz verhindert, die Passivierung durch Berühren mit einem Platindraht wieder hergestellt werden. PH. MONNARTZ (*Metall.* 8, 193; *C.-B.* 1911 I, 1801). — Ueber die Passivität des Pt s. a. E. GRAVE (*Z. physik. Chem.* 77, 513; *C.-B.* 1911 II, 1416) und die Angaben von BENNEWITZ im Abschnitt B.

F. *Oxydtheorie der Platinanode*. — Die anodische B. einer braunen Oxydschicht auf Pt wurde schon beobachtet von W. BEETZ (*Wied. Ann.* 5, 1; *Phil. Mag.* [5] 7, 1; *J. B.* 1878, 138); bei der Elektrolyse von  $\text{PtCl}_4$ -Lsg. auch von F. KOHLRAUSCH (*Wied. Ann.* 63, (1897) 423). Auf Platinanoden in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ruft anodischer Gleichstrom eine rein chemische Oxydationswirkung hervor. R. RUER (*Z. physik. Chem.* 44, (1903) 81; *Z. Elektrochem.* 9, (1903) 236). — Wahrscheinlich mißt man in der Grove'schen Kette die EMK. der H-Elektrode gegen ein Oxyd des Pt und nicht gegen eine wahre O-Elektrode. [S. a. das Original.] W. NERNST u. H. VON WARTENBERG (*Z. physik. Chem.* 56, (1906) 546). An der positiven Elektrode der Grove'schen Kette entsteht eine elektromotorisch wirksame Pt-O-Verb. freiwillig. F. HABER (*Z. anorg. Chem.* 51, (1906) 358). Vgl. zu dieser Ansicht auch HABER u. BRUNNER (*Z. Elektrochem.* 10, (1904) 710); HABER (*Thermodynamik techn. Gasrkk.* 1905, 161); HABER (*Z. Elektrochem.* 12, (1906) 416). Das direkt gemessene Potential der O-Elektrode ist nicht das reversible Potential des O, sondern das eines Platinoxys. E. P. SCHOCH (*J. Phys. Chem.* 14, 665; *C.-B.* 1910 II, 1353). Die B. von Oxyden des Pt an der O-Elektrode ruft die Verschiedenheiten der EMK. einer Knallgaskette mit Pt-Elektroden hervor. [Zahlen im Original.] H. HAUSER (*Zur Oxydtheorie der Knallgaskette, Dissert., Zürich 1906*); R. LORENZ u. HAUSER (*Z. anorg. Chem.* 51, (1906) 81). — Der auf Pt in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  von geeigneter Konz. durch anodische Beladung erzeugte Ueberzug ist ein Peroxyd. Denn: Er leitet gut. Ist bei gewöhnlicher Temp. selbst in 50%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unl., löst sich aber schon in verd. bei Ggw. eines Reduktionsmittels. Durch Potentialmessungen kann der Ueberzug, wenigstens unter gewöhnlichen Umständen, nicht nachgewiesen werden. Gegen die Annahme eines Peroxyds spricht, daß ein sichtbarer Ueberzug bei 50%ig. und 66%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nicht mehr entsteht. [Einzelheiten im Original.] R. RUER (*Z. Elektrochem.* 14, (1908) 314). Falls anodische Beladung auch in konzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eine Oxydhaut erzeugt, ist diese jedenfalls verschieden von dem in verdünnterer Säure entstehenden sichtbaren Ueberzug. [Einzelheiten im Original.] RUER (*Z. Elektrochem.* 14, (1908) 633). — Bei anodischer Entw. von O (in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) entsteht an platinierter Pt (analog  $\text{NiO}_2$ ) ein primäres Oxyd,  $\text{PtO}_x$ , das mit dem fein verteilten Metall eine homogene Phase nach Art einer Lsg. bildet. Es zers. sich dann (wie  $\text{NiO}_3$ ) freiwillig unter Freigabe eines Teils seines O und unter Zurücklassung eines beständigen Oxyds und bestimmt, so lange es anwesend ist, das elektromotorische Verhalten der Elektrode, deren stetiger zeitlicher Potentialrückgang durch die stetige Konz.-Verminderung des  $\text{PtO}_x$  verursacht wird. Das Oxyd zerfällt viel träger als das analoge Prod. des Ir. Das bei der anodischen Entw. von O an glattem Pt erreichte hohe Potential rührt wohl daher, daß die Anode oberflächlich mit dem gebildeten primären Platinoxid gesättigt und bedeckt ist. [Näheres im Original.] F. FOERSTER (*Z. physik. Chem.* 69, (1909) 270, 271). — Pt wird als Anode in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ , NaOH (sehr schwach),  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , HCl durch Gleichstrom oberflächlich oxydiert unter B. geringer, aber noch deutlich durch Wägung oder kolorimetrisch nachweisbarer Mengen eines dunkelbraunen Platinoxys. Dieses verschwindet beim Erhitzen auf dunkle Rotglut, ist ll. in HCl bei Ggw. von KJ, langsam l. in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei Ggw. eines Reduktionsmittels (wie A.,  $\text{SO}_2$ ), sowie in h. konz. HCl; unl. in  $\text{HNO}_3$ . Ein Gehalt an Ir hat keinen, die Stromdichte (3.2 bis 4.8 Amp./qdm) nur sekundären, die Beschaffenheit der Oberfläche den meisten Einfluß auf die B. des Oxyds. C. MARIE (*J. Chim. Phys.* 6, 596; *C.-B.* 1908 II, 1498). — Der chemische Vorgang, der sich beim Laden und Entladen von Platinanoden (Pt-O-Elektroden) vollzieht, läßt sich durch Identifizierung der Polarisationsentladungspunkte mit den EMKK. der Platinoxide und -Hydroxyde erkennen. Die Anode durchläuft eine ganze Reihe von Oxydations- und Hydratationsstufen des Pt. Durch Gegenüberstellung der von R. LORENZ u. E. LAUBER (*Z. Elektrochem.* 15, (1909) 206) gef. Polarisationsentladungspunkte (a) mit den von LORENZ u. SPIELMANN gef. EMKK. der Platinoxide und -Hydroxyde (b) erhält man:

	1.3	1.05	0.97(?)	0.94		0.74	
a				0.93	0.86	0.74	
b						0.74	
Verb.				PtO <sub>2</sub> ,4H <sub>2</sub> O	PtO <sub>2</sub> ,3H <sub>2</sub> O	PtO <sub>2</sub> ,2H <sub>2</sub> O	
a	0.64	0.57	0.43	0.27	0.12	0.05	0.008
b	0.63	0.53	0.45	0.34	0.25	0.15	0.05
Verb.	[PtO <sub>2</sub> ,H <sub>2</sub> O]?	[PtO <sub>2</sub> ]?	PtO,2H <sub>2</sub> O	[PtO,H <sub>2</sub> O]?	[PtO]?	[PtSO <sub>4</sub> ]?	[Pt]?

LORENZ u. P. E. SPIELMANN (*Z. Elektrochem.* 15, (1909) 354). Auch bei höheren Potentialen (bis etwa 2 Volt) werden die Vorgänge an den Anoden auf die B. höherer Platinoxyde zurückzuführen sein. R. LORENZ (*Z. Elektrochem.* 15, (1909) 666). S. hierzu L. WÖHLER (*Z. Elektrochem.* 15, (1909) 773); WÖHLER u. F. MARTIN (*Z. Elektrochem.* 15, (1909) 792). — Das Gleichgewichtspotential von PtO<sub>2</sub> in 2 n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> steigt mit der Zeit und erreicht für PtO<sub>2</sub>,4H<sub>2</sub>O  $\epsilon_h = +1.06$  Volt, für PtO<sub>2</sub>,2H<sub>2</sub>O + 1.04 Volt. Im letzteren Falle geht es nach Durchschreiten eines Maximums herab. Der richtige Wert für PtO gegen 2 n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liegt wahrscheinlich in der Nähe von  $\epsilon_h = +0.9$  Volt. Das Potential von frisch bereitetem PtO<sub>3</sub> in 2 n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liegt in der Nähe von  $\epsilon_h = +1.5$  Volt. Eine damit überzeugene Elektrode geht in ihrem Potential stetig herab, während sie O entwickelt. Den gleichen Verlauf zeigt eine in 2 n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anodisch polarisierte Elektrode aus PtO<sub>2</sub>. Nach anodischer Polarisation von PtO zeigt dieses anfangs höhere Potentiale als PtO<sub>2</sub>. Sie sinken dann stetig, ohne bei dem Gleichgewichtspotential des reinen PtO<sub>2</sub> einen Haltepunkt aufzuweisen. Ebenso fallen die Selbstpotentiale einer in 2 n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anodisch polarisierten platinieren Platinelektrode stetig von +1.5 bis 1.05 Volt und weisen bei +1.23, +1.15 oder +1.08 Volt keinen Haltepunkt auf. Die stark positiven Potentiale anodisch polarisierter platinierter Platinelektroden werden durch PtO<sub>3</sub> verursacht. Die anodische Entw. von O an platinieren Platinelektroden wird, soweit sie unterhalb 1.6 Volt erfolgt, durch B. und Zerfall von PtO<sub>3</sub> vermittelt. Die bei der Selbstentladung anodisch polarisierter platinierter Platinelektroden beobachteten Potentiale entsprechen stetig in einander übergehenden festen Lsgg. von PtO<sub>3</sub> in PtO<sub>2</sub> bzw. PtO<sub>2</sub> in PtO. PtO<sub>3</sub>- wie PtO<sub>2</sub>-Elektroden werden durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> entladen, und zwar umso schneller und weiter, je konzentrierter die Lsg. des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ist. Die anodische Entw. von O bei edleren Potentialen als 1.6 Volt läßt die Vermittlung eines noch höheren Platinoxyds, vielleicht PtO<sub>4</sub>, vermuten. [Ausführliche Einzelheiten im Original.] G. GRUBE (*Z. Elektrochem.* 16, (1910) 632). — Zwei gesonderte Mengen von Platinmohr als Elektroden in verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> absorbieren die bei der Elektrolyse entwickelten Gase O und H. Nach Entfernung der primären Batterie vereinigen sich die Gase wieder zu W. und liefern dadurch einen nicht unerheblichen Strom. [Näheres im Original.] L. CAILLETET u. E. COLLARDEAU (*Compt. rend.* 119, (1894) 830; *Ber.* 28, (1895) 266 Ref.). Die B. dieser „Akkumulatoren“ ist der B. von Verb. von Pt mit O und mit H, und nicht dem Vorhandensein kondensierter Gase zuzuschreiben. M. BERTHELOT (*Compt. rend.* 119, (1894) 834; *Ber.* 28, (1895) Ref. 267). Ueber den O-H-Akkumulator s. a. H. N. WARREN (*Chem. N.* 71, 309; *C.-B.* 1895 II, 329); R. C. BÖTTGER (*Polyt. Notizbl.* 34, 39; *C.-B.* 1879, 241).

Die bei der Elektrolyse von HCl auf der Platinanode entstehende Oxydschicht wird durch ein an der Anode gebildetes Oxydationsmittel (wohl HClO, nach  $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HClO} + \text{H} + \text{Cl}$ ) erzeugt. G. PFLEIDERER (*Z. physik. Chem.* 68, (1910) 62). — Läßt man auf die braun gefärbte Anode eine mit HCl angesäuerte Lsg. von KJ einwirken, so wird die Lsg. stark rot gefärbt. (Sehr empfindliche Rk.; auch für Schätzung der Menge des Platinoxyds.) Die Menge des gelösten Pt beträgt nach 12-stündiger Elektrolyse einer angesäuerten Lsg. von PtCl<sub>4</sub> mit 2 Amp. etwa 0.1 bis 0.8 mg. Das blaue Oxydhäutchen ist unl. in HNO<sub>3</sub>, und in HCl nur l. bei Ggw. von KJ. Beim Glühen verschwindet es. Es handelt sich wahrscheinlich um ein Peroxyd, da sich in der KJ-Lsg. nach der Behandlung der Anode mit jener die Ggw. von freiem J nachweisen läßt.

C. MARIE (*Compt. rend.* 145, 117; *C.-B.* 1907 II, 1395). — Die B. eines Oxyds von Pt an der Anode beobachtete bei der Best. von Zn aus Natriumzinkatlösung FRARY (*Z. angew. Chem.* 20, (1907) 2247). — Die Kapazität von Platinelektroden scheint durch eine Oxydhaut bedingt zu sein. C. MC CHEYNE GORDON u. F. E. CLARK (*Z. Elektrochem.* 12, 769; *C.-B.* 1906 II, 1677). — Die Beladung des Pt mit elektrolytischem O und H verändert das optische Verhalten der Elektroden nicht, LIPPMANN (*J. Phys.* 10, (1881) 202; *Wied. Ann. Beibl.* 5, (1881) 531); wohl aber die Reibung gegen andere Körper. EDISON bei G. WIEDEMANN (*Elektricität* 1894, II, 540). S. a. K. R. KOCH (*Wied. Ann.* 8, (1879) 92; 42, (1891) 77); KROUCKOLL (*Compt. rend.* 45, (1882) 177); WAITZ (*Wied. Ann.* 20, (1883) 285); ARONS (*Wied. Ann.* 41, (1890) 473). — Pt läßt sich anodisch elektrolytisch nicht oxydieren. RUNDSPADEN (*Ann.* 151, (1869) 306); HAMPE (*Chem. Ztg.* 14, (1891) 1778).

G. *Auflockerung von Platinelektroden durch Gleichstrom-Elektrolyse.* — [Ueber die durch Wechselstrom s. den Abschnitt M, b.)] — Im Knallgasvoltameter mit KOH bedecken sich die Elektroden allmählich mit fein verteiltem Pt, das dann von den Gasblasen abgerissen wird und sich am Boden ansammelt. Auch bei Elektrolyse in HCl werden blanke Platinkathoden allmählich blind und selbst rauh und nehmen an Gew. ab. Bei der elektrolytischen Gewinnung von Hypochlorit bedeckt sich Platindraht schon bei  $D_{K, qcm} = 5$  bis 10 Amp. mit Platinschwarz. Der Vorgang ist von einer Gew.-Abnahme begleitet und folglich durch Ueberführung des Pt von der Anode zur Kathode nicht erklärbar. F. HABER (*Z. anorg. Chem.* 16, (1898) 447). Pt zerstäubt als Kathode [in Aetzalkali-Lsgg., G. BREDIG u. HABER (*Ber.* 31, (1898) 2745)] nicht, lockert sich aber auf, viel mehr in Säuren als in Alkalien. Das abgeladene Na dringt viel schwerer in das Pt ein als der bewegliche H. (Beobachtungen der Auflockerung, aber falsche Deutung z. B. bei SOKOLOV (*Wied. Ann.* 58, (1896) 209).) HABER (*Z. Elektrochem.* 8, (1902) 550); M. SACK (*Z. anorg. Chem.* 34, (1901) 351). — Erhält als Anode (von 0.005 bis 0.015 mm Dicke) bei der Elektrolyse von  $CaCl_2$ -Lsg. feine Risse und Poren, während eine Legierung von Pt mit 10% Ir sich beständig erweist. P. SCHOOP (*Z. Elektrochem.* 2, 209; *C.-B.* 1895 II, 581).

H. *Elektrolytisches Lösen von Platinelektroden.* — Bei der elektrolytischen Abscheidung von Ni aus ammoniakalischer, von  $N_2O_3$  befreiter Nitrat-Lsg. werden Pt-Anoden, sobald sie nicht mehr von einer schützenden Schicht von NiO bedeckt sind, stark angegriffen. A. THIEL (*Z. Elektrochem.* 14, (1908) 208). — Gleichstrom löst bei der Elektrolyse verd.  $H_2SO_4$  mit verhältnismäßig niederen anodischen Stromdichten Pt in chemisch nachweisbarer Menge aus der Anode auf [Einzelheiten im Original], J. TAFEL u. B. EMMERT (*Z. physik. Chem.* 52, (1905) 372); unterhalb 1.66 Volt in merklichen Mengen. Nach mehrtägiger Elektrolyse mit  $1.5 \times 10^{-7}$  Amp./qcm waren etwa  $\frac{1}{80}$  bis  $\frac{1}{4}$  mg in Lsg. gegangen. Die aufgelöste Menge wächst, je öfter die Elektrode gebraucht wird. G. SENTER (*Trans. Faraday Soc.* 2, 1; *C.-B.* 1907 I, 1304). — Pt ist im Zustand feiner Verteilung als Anode bei der Elektrolyse in Cl bildenden Bädern leicht löslich. WM. H. WAHL (*J. Franklin Inst.* [3] 100, (1890) 66; *Chem. N.* 62, (1890) 33, 40). Als Elektrode (1 bis 2 Amp./qcm) wird Pt in HCl bis zur Konz. 30% einschließlich bei Zimmertemp. nicht verändert, in 36% ig. HCl aber merklich angegriffen (10% ig. bzw. 20% ig. Platiniridium bleibt fast bzw. gänzlich unangegriffen). Nahe der Siedehitze greift 11% ige HCl ebenso stark an wie 36% ige in der Kälte. 8% ige sd. HCl wirkt nicht. [Ausführliche Zahlenangaben im Original.] HABER (*Z. anorg. Chem.* 16, (1898) 445). Löst sich als Kathode bei der Elektrolyse von HCl nach vorhergegangener mechanischer (durch das in der Lsg. befindliche Cl bewirkter) Zerstörung; wird anodisch bei hoher Stromdichte schwerer als bei niedriger angegriffen. [Zahlen und Einzelheiten im Original.] F. BRAN (*Z. Elektrochem.* 8, (1902) 197). Mit Zn oder Alkaliformiat reduziertes Pt löst sich im Anodenraum eines Elektrolysierapparats [Näheres im Original] in konz. HCl bei 8 bis

10 Amp. und etwa 120 Volt unter B. von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ . Durch 8 Amp. werden in  $1\frac{1}{2}$  Stunden 64 g Pt, nahezu die theoretische Menge, gelöst. H. C. P. WEBER (*J. Am. Chem. Soc.* 30, 29; *C.-B.* 1908 I, 925). Modifikationen der Apparatur und Arbeitsweise (zwecks Darst. von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  für At.-Gew.-Best.) bei E. H. ARCHIBALD (*Proc. Edinb. Soc.* 29, (1908/09); *Z. anorg. Chem.* 66, (1910) 179); F. SCHULZ (*Ueber das Atomgew. des Platins, Dissert., Erlangen, 1912, 41*). Beim Schließen der Kette Platinmohr (an glattem Pt) | n.HCl Pt | Cl geht das Mohr vierwertig in Lsg. bei 168 Milliamp./qdm und bei einem Potentiale von  $-0.950$  Volt unter B. von  $\text{PtCl}_4$ , wobei die gebildete Menge des Salzes äq. der gelieferten Strommenge ist. Dasselbe erfolgt bei anodischer Polarisierung des Mohrs in n.HCl mit  $-0.950$  Volt. Das Gleichgewichtspotential Pt | 2 n.HCl mit 0.2 g  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  ist  $\varepsilon_h = -0.74$  Volt. A. NOBIS (*Die Wasserstoff-Chlor-Kette, Dissert., Dresden [Leipzig] 1909, 102*). — Bei der elektrolytischen Fällung von Sn aus der Lsg. in  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  kann Pt anodisch gelöst und an der Kathode abgeschieden werden. W. KLAPPROTH (*Dissert., Hannover 1901, 13*); H. OST u. KLAPPROTH (*Z. angew. Chem.* 1901, 817). Platinelektroden lösen sich bei der Elektrolyse von  $\text{Na}_2\text{S}$  und NaHS unter B. von Natriumthioplating. F. W. DURKEE (*Am. Chem. J.* 18, (1896) 525). Pt löst sich bei der Elektrolyse von Antimonsulfid an der Kathode, nicht aber an der Anode. W. SCHULTE (*Metall.* 6, 214; *C.-B.* 1909 I, 1741). — Das Lösen erfolgt bei Ggw. von KCN auch in Lsg. von  $\text{Na}_2\text{S}$  (bei der Fällung von Sb), nicht aber die kathodische Abscheidung, denn das gel. Pt ist als  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$  vorhanden, und aus diesem kann [wie schon TH. WILM (*Ber.* 21, (1888) 1445) fand] Pt selbst durch längere Elektrolyse nicht metallisch abgeschieden werden. Das Lösen an der Anode erfolgt nur bei höheren Temp. und ist an einer polierten Elektrode geringer als an einer matten. A. FISCHER (*Z. anorg. Chem.* 42, (1904) 382). Pt als Anode ist bei hohen Stromdichten in KCN-Lsgg. (und vielen andern Fl.) merklich l., F. MOLLWO PERKIN (*Chem. N.* 93, 283; *C.-B.* 1906 II, 276); ist als Anode unl. in wss. KCN-Lsg., L. ELSNER (*J. prakt. Chem.* 37, 441; *Dingl.* 101, 117; *Pharm. C.-B.* 1846, 652); als Kathode löslich. RUER (*Z. physik. Chem.* 44, (1903) 81). Wird als Kathode bei der Elektrolyse von Hg aus KCN-Lsg. bei Stromstärken von 0.6 bis 1 Amp. angegriffen. K-Amalgam allein bewirkt das Lösen nicht. Wie KCN wirkt NaCN, nicht HCN und  $\text{NH}_4\text{CN}$ . F. GLASER (*Z. Elektrochem.* 9, (1903) 13). Pt ist als Kathode und als Anode l. in KCN. In  $\text{Ba}(\text{CN})_2$  erfolgt eine erhebliche Auflösung von ganz anderer Größenordnung. [Zahlen und Theoretisches im Original.] A. BROCHET u. J. PETIT (*Z. Elektrochem.* 10, (1904) 914; *Bull. soc. chim.* [3] 31, (1904) 1255; *Ann. Chim. Phys.* [8] 3, (1904) 433). — Löst sich (aus der Schale) etwas bei der Elektrolyse einer Lsg. von Ammoniumacetat und Chromalaun. C. ENGELS (*Ber.* 28, (1895) 3182; *Z. Elektrochem.* 2, (1895) 413; *C.-B.* 1896 I, 326). — Löst sich als Anode bei der Elektrolyse von geschm. Alkalihydroxyd. G. JANECEK (*Ber.* 8, (1875) 1018).

**J. Platinierte Elektroden.** — [Einfluß der Platinierung auf die Polarisation s. Abschnitt C, b, e), S. 205.] — Bei der Elektrolyse von W. zwischen Platinaode und Platinschwammkathode ist die Gasentwicklung viel schwächer, als wenn man die Elektroden vertauscht. SCHÖNBEIN (*Pogg.* 47, (1839) 563). — Nach Beladung mit Ozon zeigen platinierte Elektroden stets geringere Oxydationspotentiale als glatte. R. LUTHER (*Z. Elektrochem.* 8, (1902) 646). — Die Nernst-Glaser-schen Mindestspannungen von 2.0 Volt für NaOH und 1.9 Volt für  $\text{H}_2\text{SO}_4$  haben an platinieren Elektroden keine Gültigkeit: Man kann n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder n. NaOH an platinieren Platinelektroden stundenlang mit 0.1 Amp. bei  $10^\circ$  elektrolysieren, ohne daß die Klemmenspannung 1.89 Volt übersteigt. Doch ist im allgemeinen das Gepräge der Spannungskurven an glatter Platinanode für  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und

NaOH nicht unähnlich demjenigen an platinierter Anode. F. FOERSTER u. E. MÜLLER (*Z. Elektrochem.* 8, (1902) 531, 532). Die bei anodischer Entw. von O an glattem Pt bekannte starke Erhebung des Potentials über die an platinierter herrschenden Beträge tritt nicht unter allen Umständen ein: Bei höherer Temp. und niederer Stromdichte erhält man stets vorübergehend auch die für das fein verteilte Pt charakteristische Potentiallage. [Zahlen im Original.] FOERSTER (*Z. physik. Chem.* 69, (1909) 271). — Elektrolyse der HCl an blanken und platinieren Platinelektroden: F. HABER (*Z. anorg. Chem.* 16, (1898) 198, 329). — Der Verlauf der Elektrolyse von Alkalichlorid-Lsgg. ändert sich erheblich, wenn man platinierter statt glatter Platinanoden anwendet, HABER (*Z. anorg. Chem.* 16, (1898) 438), WOHLWILL (*Z. Elektrochem.* 5, (1898/99) 52), MÜLLER (*Z. anorg. Chem.* 22, (1900) 85), LORENZ u. WEHRLIN (*Z. Elektrochem.* 6, (1899/1900) 389, 408, 419, 437, 445, 461); so, daß eine Spannungsverminderung von mehr als 0.5 Volt eintritt. Doch erfolgt Chlorat-B. mit gleicher Stromausbeute wie an glatten Anoden [siehe dagegen LORENZ u. WEHRLIN]. Es herrschen an platinieren Anoden die nach der Theorie zu erwartenden Spannungsverhältnisse, während an glatten Anoden sehr starke Abweichungen auftreten. [Ausführliche Zahlenangaben und Einzelheiten im Original.] FOERSTER u. MÜLLER (*a. a. O.*, 519, 523). — Die Ausbeute an Perchlorat durch Elektrolyse ist bei glatten Platinelektroden wesentlich größer, als wenn die Anode mit Mohr bedeckt ist. F. WINTELER (*Z. Elektrochem.* 7, 635; *C.-B.* 1901 II, 5). Die B. von NaClO<sub>4</sub> aus NaClO<sub>3</sub>-Lsg. erfolgt an platinierter Pt überhaupt nicht. OECHSLI (*Z. Elektrochem.* 9, (1903) 807). Dies wird bestätigt von A. BÜLTEMANN (*Ueber d. Einfluß des Anodenmaterials auf Anodenvorgänge, Dissert., Dresden* [Techn. Hochschule] 1905, 70). — Ebenso verhalten sich beide Arten Anoden bei der elektrolytischen Oxydation von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu Persulfat. BÜLTEMANN (*a. a. O.*, 79). — Durch Platinschwarz wird das Reduktionspotential von Formaldehyd in alkal. Lsg. erhöht, das von Ferrosalzen und das einer ammoniakalischen Lsg. von MnCl<sub>2</sub> und NH<sub>4</sub>Cl erniedrigt. [Einzelheiten und Näheres im Original.] A. BRINGHENTI (*Gazz. chim. ital.* 36, (1906) I, 213). — Spannungsverhältnisse an glatten (im Gegensatz zu platinieren) Platinanoden bei der Elektrolyse von Ameisensäure und Lsg. von K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bei SALZER. — Während Oxalsäure in schwefelsaurer Lsg. durch blanke Platinelektroden nur sehr wenig elektrolysiert wird, ist die Zers. bei Anwendung platinierter Elektroden eine deutliche. Die Rk. ist wohl eine sekundäre und wird durch den elektrolytisch entwickelten O hervorgerufen. T. ÅKERBERG (*Z. anorg. Chem.* 31, (1902) 189). Bei 25° findet an glattem Platin anfänglich eine 100% ige elektrolytische Oxydation statt, worauf plötzlich O in großen Mengen auftritt und zugleich die Klemmenspannung stark steigt. An platinierter Platin erfolgt die Oxydation bei 0.018 Amp./qcm bis zu 0.26 n. mit 100% ige. Ausbeute, sinkt von da an aber allmählich. SALZER (*Z. Elektrochem.* 8, (1902) 897). Diese Ergebnisse wurden für 15° bestätigt von BÜLTEMANN (*Dissert.*, 24). — Die Ausbeute der elektrolytischen Oxydation von K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> ist mit poliertem Pt als Anode größer als mit platinierter, Acheson-Graphit, Elektrographit oder gewöhnlicher Elektrode, auch verschiedenen anderen Metallen. BROCHET u. PETIT (*Compt. rend.* 139, (1904) 855).

K. Platinelektroden bei verschiedenen elektrolytischen Verfahren. a) Allgemeines. — B. von Ozon an rotierenden Pt-Elektroden: F. FISCHER u. MASSENEZ (*Z. anorg. Chem.* 52, (1906) 202, 229); FISCHER u. K. BENDIXSOHN (*Z. anorg. Chem.* 61, 13, 153; *C.-B.* 1909 I, 717, 817). Ozonpotential an Platin: O. MUMM (*Z. physik. Chem.* 59, 459; *C.-B.* 1907 II, 1677); ST. JAHN (*Z. anorg. Chem.* 60, (1903) 292; *C.-B.* 1909 I, 338). — Pt-Elektroden bei der B. von NH<sub>3</sub>, E. BRINER u. E. METTLER (*J. Chim. Phys.* 6, 137; *C.-B.* 1908 I, 1871); bei der Elektrolyse von NH<sub>4</sub>-Salzen, E. DRECHSEL (*J. prakt. Chem.* [2] 20, 378; *J. B.* 1879, 192); von mit H<sub>2</sub>S gesättigten NaSH-Lsgg.: P. P. LEBEDEV (*Z. Elektrochem.*



18, 891; C.-B. 1912 II, 1859). — Theoretische Erwägungen zum Verhalten des Pt als Elektrode bei Elektrolyse von HCl und von Chloriden: HABER (a. a. O., 438). — Platinierte Pt-Elektroden bei der Darst. von Alkalihypochloriten: FOERSTER u. MÜLLER (a. a. O., 8; C.-B. 1902 I, 379). Verhalten als Elektrode bei der Darst. von Chlorstickstoff aus Lsg. von  $\text{NH}_4\text{Cl}$ : FR. MARCK (C.-B. 1884, 479 [Original]). — An Platinelektroden bewirken scheinbar indifferentere Stoffe ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) erhebliche elektrolytische Perodatbildung. MÜLLER (Z. Elektrochem. 10, 49; C.-B. 1904 I, 707). — Pt-Elektroden in Lsgg. mit  $\text{FeCN}$ -Ionen: K. SCHAUM u. R. VON DER LINDE (Z. Elektrochem. 9, 406; C.-B. 1903 I, 1329). — Verhalten des Pt als Elektrode bei der Best. des Zinks: MILLOT (Bull. soc. chim. [2] 32, (1879) 482; C.-B. 1880, 104). — Amalgamiertes Pt an Stelle des Hg im Clark'schen Normalelement: W. JAEGER (Die Normalelemente, Halle 1902, 51, 57); K. KAHLE (Z. Instrum. 13, (1893) 191; Wied. Ann. 51, (1894) 203). — Platinelektroden bei der Elektrolyse des Glycerins; des Phenols: A. BARTOLI u. G. PAPASOGLI (Gazz. chim. ital. 13, (1883) 287; 14, (1884) 90).

b) *Kathoden*. — Platiniertes Pt ist als Kathodenmaterial für die Reduktion von  $\text{HNO}_3$  zu  $\text{NH}_2\text{OH}$  kaum anwendbar; auch in einer ziemlich konz. Lsg. der  $\text{HNO}_3$  (2 g in 20 ccm) erhält man bei Ggw. von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (50 oder 20%<sub>ig</sub>) keine nachweisbare Reduktionswirkung. Ferner nimmt in einer Zelle mit Bleikathode, in der die Zers. gut erfolgt, diese nach Zusatz von 0.1 ccm konz.  $\text{PtCl}_4$ -Lsg. schnell ab und ist nach 10 Minuten völlig unterdrückt, wobei die Spannung des Apparats nur um 0.03 Volt abfällt. J. TAFEL (Z. anorg. Chem. 31, (1902) 298). Der Reduktionsbetrag der Reduktion von  $\text{KClO}_3$  ist bei Verwendung von Platinelektroden kleiner als bei der von Cd- und von Zinkelektroden. Der Reduktionswert nimmt bei Platinelektroden mit abnehmender Stromdichte stark zu. A. L. VOEGE (J. Phys. Chem. 3, (1899) 577; C.-B. 1900 I, 528). S. hierzu: MÜLLER (Studien über kathod. Polarisation u. Depolarisation, Habilitationsschrift, Dresden 1900; Z. anorg. Chem. 26, (1901) 1; Z. Elektrochem. 7, (1901) 398). — Bei der Elektrolyse mit Platinkathoden wird gebildet ein Platinphosphid aus  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , DAVY (Phil. Trans. 97, (1807) 36; Gilb. 28, (1808) 169); eine Legierung des Pt mit Na aus  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , BRESTER (Arch. néerland. 1, (1866) 296; Arch. phys. nat. [2] 28, (1867) 62); eine Legierung mit Ba aus  $\text{BaCl}_2$ . MATTHIESSEN (Chem. Soc. Quart. J. 8, 294; J. B. 1855, 323). — Pt als Kathode in Lsgg. von  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  und  $\text{H}_2\text{AsO}_3$ : CHAPMAN u. LAW (Analyst 31, 3; C.-B. 1906 I, 784). — Platinkathoden bei der Reduktion von  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  und  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ : W. THOMSON (Chem. N. 99, 157; C.-B. 1909 I, 1462). — Best. von Zn mit Platinkathoden: MASCAZZINI u. PARODI (Gazz. chim. ital. 7, 222; Ber. 10, 84; C.-B. 1877, 146). — Bei der Elektrolyse von Cu-Salzen treten gewisse Erscheinungen auf [Näheres im Original], die sich durch Lösen von Cu in der Pt-Kathode oder durch Benetzung des Pt durch Cu erklären lassen. R. LUTHER (Z. physik. Chem. 36, (1901) 399). Die Platinkathode liefert bei der Elektrolyse von Cu aus stark saurer Lsg. und bei der von Zn schlechtere Ergebnisse als die Hg-Kathode. W. S. KIMLEY (J. Am. Chem. Soc. 32, 637; C.-B. 1910 II, 175). Pt kann als Kathodenmaterial bei der Elektrolyse von Kupfersalzen durch Ag, aber nicht durch Al ersetzt werden. MEDWAY (Am. J. sci. [Sill.] [4] 18, (1904) 181; Z. anorg. Chem. 42, (1904) 110). — Bei der Elektrolyse von Hg-Salzen an Platinkathoden wird das Pt amalgamiert. BORELLI (Gazz. chim. ital. 37, (1907) 1, 425); AEBGG, THE REASON MFG. CO. u. HATFIELD (D. R.-P. 186878 (1905); Z. angew. Chem. 21, (1908) 320). S. a. R. AEBGG (Z. Elektrochem. 14, (1908) 145). — Pt als Kathode bei der Reduktion des Nitrobenzols: W. LÖB (Z. Elektrochem. 9, 753; C.-B. 1903 II, 828); LÖB u. R. W. MOORE (Z. physik. Chem. 47, 418; C.-B. 1904 I, 1136); bei der elektrolytischen Reduktion von Polynitrokörpern: H. HOFER u. F. JACOB (Ber. 41, 3187; C.-B. 1908 II, 1506). — Die Reduktion von Caffein gelingt an Pt-Kathoden nicht. J. TAFEL (Z. physik. Chem. 34, (1900) 187).

c) *Anoden*. — Pt gibt als Anode in  $\text{HNO}_3$  negative Ionen ab. H. A. WILSON (Phil. Trans. [A] 202, (1903) 243). — Bei der Elektrolyse verd. Lsgg. an Platinanoden entstehen geringe Mengen eines Oxydationsmittels, das KJ zu oxydieren vermag. Es kann sich nicht um  $\text{H}_2\text{O}_2$  oder Ozon handeln. G. SENTER (Trans. Faraday Soc. 2, 1; C.-B. 1907 I, 1304). — Pt als Anode bei der Oxydation von  $\text{KNO}_2$  in alkal. ( $\text{KOH}$ -)Lsg., A. BÜLTEMANN (Ueber den Einfluß des Anodenmaterials auf Anodenvorgänge, Dissert., Dresden 1905, 57); bei Oxydation von  $\text{Na}_2\text{S}$  und  $\text{NaS}$  (zu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), F. W. DURKEE (Am. Chem. J. 18, (1896) 525); von  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Lsg., FOERSTER u. FRIESSNER (Ber. 35, (1902) 2515), FRIESSNER (Z. Elektrochem. 10, (1904) 265), BÜLTEMANN (Dissert., 63); bei der Elektrolyse von verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , J. B. WESTHAVER (Z. physik. Chem. 51, 65; C.-B. 1905 I, 984); bei der B. von Hyposulfit, LEVI u. VOGHERRA (Atti dei Linc. Rend. [5] 15, I, 322; C.-B. 1906 I, 1597); von Persulfaten, MÜLLER (Z. Elektrochem. 10, 776; C.-B. 1904 II, 1189); bei der Oxydation von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsg. (in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), RICHAZ (Wied. Ann. 24, (1885) 183; 31, (1887) 912), ELBS

(*J. prakt. Chem.* [2] 48, (1893) 185), SCHÖNHERR (*Z. Elektrochem.* 1, (1894/95) 417; 2, (1895/96) 245), BÜLTEMANN (*Dissert.*, 79); bei der B. von Dithionat, FOERSTER u. FRIESSNER; bei der Zers. von HCl, F. A. GOOCH u. F. L. GATES (*Z. anorg. Chem.* 64, 273; *C.-B.* 1909 II, 2122); bei der Oxydation von NaCl-Lsg., FOERSTER u. MÜLLER (*Z. Elektrochem.* 9, (1903) 171, 195), BÜLTEMANN (*Dissert.*, 86); bei der Darst. von Chloraten, R. von HASSLINGER (*D. R.-P.* 202562 (1908); *C.-B.* 1908 II, 1653); bei der Oxydation von NaClO<sub>3</sub>- (neutrale und alkal. (KOH-)Lsg., OECHSLI (*Z. Elektrochem.* 9, (1903) 807), BÜLTEMANN (*Dissert.*, 74); von NaBr-Lsg., KRETZSCHMAR (*Z. Elektrochem.* 10, (1904) 789), BOERICKE (*Z. Elektrochem.* 11, (1905) 57), BÜLTEMANN (*Dissert.*, 92); bei der B. von Ueberjodsäure, MÜLLER u. FRIEDBERGER (*Ber.* 35, 2652; *C.-B.* 1902 II, 621), MÜLLER (*Z. Elektrochem.* 10, 753; *C.-B.* 1904 II, 1188); bei der Oxydation von K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> (Ausbeute bei poliertem Pt 70%, bei mattem 45%), A. BROCHET u. J. PETIT (*Compt. rend.* 139, (1904) 855; *C.-B.* 1905 I, 28); von Formiaten in alkal. (KOH-) und Ameisensäure in schwefelsaurer Lsg., BÜLTEMANN (*Dissert.*, 43, 51), SALZER (*Z. Elektrochem.* 8, (1902) 894); von K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in alkal. (KOH-)Lsg. und schwefelsaurer H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Lsg., BÜLTEMANN (*Dissert.*, 11, 23); von fetten Alkoholen (blank und platinirt). K. ELBS u. O. BRUNNER (*Z. Elektrochem.* 6, 604; *C.-B.* 1900 II, 240).

L. *Abscheidung von Platin aus Lösungen.* — [Vgl. a. die Angaben bei Formen des Platins, S. 52.] — Bei der Elektrolyse der Alkaliplatinchlorid-Lsgg. ist das an der Kathode frei werdende Pt erst sekundär durch das Alkalimetall reduziert. W. HITTORF (*Pogg.* 106, (1859) 521). — In Lsgg. von H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> und PtCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O wachsen die Ausbeute an Pt und die Stromdichte bei gegebener Kathodengröße nicht proportional, vielmehr erstere bedeutend schneller. Mit dem Pt fällt wohl H aus, da der Kathoden-Nd. einen verhältnismäßig starken Glühverlust gibt. Dieser steigt mit der Platinausbeute, nimmt aber im Verhältnis zu dieser mit wachsender Stromdichte ab. Das aus Lummer-Kurlbaum'scher Lsg. [S. 59] abgeschiedene Pt gibt einen größeren Glühverlust als sich für H nach dem Faraday'schen Gesetz ber., vielleicht infolge der Mitabscheidung von etwas Pt. Aus PtCl<sub>4</sub> scheidet sich an der Anode nur O ab, sodaß wahrscheinlich an der Kathode das Pt nur sekundär gefällt wird und sich an der Stromleitung nicht beteiligt, wodurch auch die Unangreifbarkeit des Pt als Anode erklärt wäre. Bei kleinen Stromdichten ( $\frac{1}{300}$  bis  $\frac{1}{50}$  Amp./qcm) scheidet sich kein Pt ab. Doch verändert sich die Farbe der Lsg. nach einiger Zeit, und es tritt an einem Punkte Cl auf, was auf eine Umsetzung des PtCl<sub>4</sub> in H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> schließen läßt. Die gebrauchte Lsg. hat eine viel größere Leitfähigkeit als die ungebrauchte. An der Anode zeigen sich beim Erhitzen verschwindende Interferenzfarben, vielleicht von Peroxyd. Die Kathode krümmt sich beim Niederschlagen des Pt dem Strom entgegen. [Näheres im Original und im Referat von DANNEEL in *Z. Elektrochem.*] F. KOHLRAUSCH (*Wied. Ann.* 63, (1897) 413; *Z. Elektrochem.* 4, (1897/98) 413). — Vers. über die Zeitdauer der Abscheidung von Pt durch ein Bunsenelement stellte an HALBERSTADT bei A. CLASSEN (*Ber.* 17, (1884) 2478). — PtCl<sub>4</sub> zeigt die Erscheinung der Stenolyse, ebenso Na<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> und mit NaCl versetztes Na<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. [Näheres im Original.] BRAUN (*Wied. Ann.* 44, (1891) 474). Vgl. hierzu die Angaben von A. COEHN (*Z. physik. Chem.* 25, (1898) 654).

Bei der elektrolytischen Abscheidung von Pt ist es schwierig, die einzelnen Metallteilen vereinigt zu erhalten. Aus neutraler konz. Lsg. scheidet sich das Pt an einem Platindraht als Kathode ab, aber häufig in kleinen Warzen. M. u. E. BECQUEREL (*Compt. rend.* 55, (1862) 19; *Chem. N.* 6, (1862) 126; *Ann.* 124, (1862) 311; *Dingl.* 165, (1862) 375). Man elektrolysiert mit 2 Meidinger-Elementen irgendwelche Pt-Lsgg. mit einem Gehalt von 0.1 bis 0.5 g Pt nach Zufügung von etwa 5 Tropfen verd. ( $\frac{1}{10}$ ) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Verd. auf 120 ccm. Ueber Nacht ist das Pt völlig ausgeschieden. Beim Reiben mit nassem Seesand wird das etwas matte Pt glatt, glänzend und völlig fest. FR. RÜDORFF (*Z. angew. Chem.* 1892, 695). Man versetzt die Lsg. entweder mit wenig HCl oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, oder auch mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> oder K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und elektrolysiert unter gelindem Erwärmen. Mit 2 Bunsenelementen erhält man Mohr, mit einem kompaktes, dem gewöhnlichen gleichendes Platin. A. CLASSEN (*Ber.* 17, (1884) 2477). Pt wird aus verd. Lsgg. von

PtCl<sub>4</sub>, die zweckmäßig mit etwas NaCl versetzt sind, anfangs in regulinischer, später, wenn die Lsg. sehr verd. geworden ist, in fein verteilter Form, als Mohr, ausgeschieden. C. LUCKOW (*Z. anal. Chem.* 19, (1880) 13; *Dingl.* 239, (1881) 307). Aus schwach saurer PtCl<sub>4</sub>-Lsg. scheidet sich das Pt sehr fest ab. Zur quantitativen Ausscheidung sind mindestens 1.5 Volt (Beginn schon bei 1.1 Volt) nötig. Durch Ggw. von viel HCl wird die Fällung erschwert. In KCN-Lsg. liegt das Potential des Pt oberhalb dem des H. H. FREUDENBERG (*Z. physik. Chem.* 12, (1893) 114). Konz. wss. PtBr<sub>2</sub> gibt mit einigermaßen starken Strömen (2 bis 4 Bunsenelementen) sehr schnell PtBr<sub>2</sub>, unter gleichzeitiger Entw. von Br; mit schwachen (1 Element) schön metallisches fest haftendes Pt. Durch gelindes Erwärmen wird die Zers. begünstigt. Die Lsg. in HBr gibt mit einem Element schön metallisches Pt, mit stärkeren Strömen Mohr. HALBERSTADT (*Ber.* 17, (1884) 2964). Man erhält aus einer wss. Lsg. von 0.2590 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, die mit 30 ccm Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (D. 1.0358) und 5 ccm H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (D. 1.347) versetzt und mit W. auf 150 ccm verd. ist, durch 10stündige Einw. eines Stromes von 0.08 Amp. auf einer mit Cu bedeckten Platinanode einen quantitativen fest anhängenden Pt-Nd. Bei stärkeren Strömen besteht Neigung zur Schwambildung. Bei solchen unter 0.02 Amp. löst sich die Cu-Bedeckung. E. F. SMITH (*Am. Chem. J.* 13, (1891) 207). Aus K<sub>2</sub>Pt(CN)<sub>4</sub> läßt sich Pt selbst bei längerem Elektrolysieren nicht als Metall abscheiden. TH. WILM (*Ber.* 21, (1888) 1445); A. FISCHER (*Z. anorg. Chem.* 42, (1904) 382).

M. Wechselstromelektrolyse. a) *Allgemeines.* — Läßt man Wechselstrom von 120 Volt, 12 Amp. und 50 Perioden durch eine Lsg. von K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in HNO<sub>3</sub> zwischen Platinelektroden übergehen, so entwickelt sich nur im Anfange etwas Gas. [Weitere Beobachtungen im Original.] TH. GROSS (*Elektrochem. Z.* 12, (1905) 177). Das Aufhören der Gas-Entw. liegt offenbar daran, daß die Elektroden aufgelockert und dadurch geeigneter werden, die Wiedervereinigung der Prodd. der Elektrolyse zu beschleunigen. Darauf weist auch die Beobachtung von Gross hin, daß Einsetzen einer neuen Platinelektrode oder Ausglühen der schon gebrauchten die Entw. von Gas wieder hervorbringt. H. DANNEEL (*Z. Elektrochem.* 12, (1906) 18). — Bei Wechselstromelektrolyse von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entwickelt sich an den Platinelektroden Wärme, deren Betrag die durch den Widerstand des Elektrodenmaterials bedingte weit übertrifft, sodaß sich also exotherme Rkk. abspielen müssen. Die Wärme-Entw. wächst mit Stromdichte und Konzentration. P. BURGER (*Verss. über die Elektrolyse mit Wechselströmen und ihre Anwendung zur Herst. chem. Prodd., Dissert., Darmstadt (Saarbrücken) 1906*, 13). — Bei oscillatorischen Entladungen polarisierter Zellen geben Platinelektroden in n. HCl und 30%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Entladungskurven, die von der eines gewöhnlichen Kondensators kaum zu unterscheiden sind. (Nur die Dämpfung durch den Widerstand ist hier größer.) Die Prüfung der Gleichung  $T = 2\pi\sqrt{PC}$  [vgl. das Original] ergibt zwischen etwa 2000 und 5000 Schwingungen in 1 Sekunde eine Kapazität des Pt von 9 Mikrofarad/qcm. Durch Zusatz eines geeigneten Reduktionsmittels zur 30%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> läßt sich ein beliebig dosierbarer Einfluß der Diffusion erreichen. Mit seiner Zunahme tritt Aperiodizität ein. [Weitere Angaben, Kurven, Zahlen, Einzelheiten im Original.] F. KRÜGER (*Ann. Phys.* [4] 21, (1906) 754). Oscillographische Unters. der Kombination Pt | H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> | Pt bei Wechselstromelektrolyse: D. REICHNSTEIN (*Z. Elektrochem.* 15, 913; C.-B. 1910 I, 225).

b) *Auflockerung der Elektroden.* — [Ueber die durch Gleichstrom s. S. 212.] — Die Auflockerung in HNO<sub>3</sub> kommt durch oft wiederholte Oxydation und Reduktion zustande. R. RUER (*Ueber die elektrol. Auflösung von Platin mittels Wechselströmen, Dissert., Göttingen 1903*; *Z. physik. Chem.* 44, (1903) 81; *Z. Elektrochem.* 9, (1903) 237 [I]). In HNO<sub>3</sub> (389 g/l) tritt bei niedriger Wechselzahl im Gegensatz zu höherer keine Auflockerung (Schwärzung) auf. BURGER. In H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2 T. auf 1 T. W.) findet bei höheren Stromdichten eine Auflockerung und Schwärzung der Elektrodenoberflächen (wie sie schon DE LA RIVE (*Pogg.* 45, (1838) 416; 46, (1839) 490) beobachtete) statt. Der schwarze Ueberzug besteht aus Pt und enthält höchstens Spuren von Oxyden. RUER (I). Die Schwärzung in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> durch fein verteiltes Pt nimmt mit Stromdichte

und Konz. zu, sowohl bei sichtbarer Elektrolyse als auch ohne diese. Sie erniedrigt Spannung, Temp.-Erhöhung [s. bei a)] und Gasentwicklung. In HCl findet keine Schwärzung statt, nur in ganz schwacher scheint bei niedriger Wechselzahl Auflockerung zu erfolgen. Diese läßt sich rein mechanisch erklären (Zersprengung der Metalloberfläche durch Vereinigung von O und H in den Poren des Metalls, durch die erfolgende Wärmeentwicklung und Ausdehnung). Die Auflösung ist ein chemischer Vorgang, befördert durch die Auflockerung und bedingt durch die B. von Oxyden bei höherer Temp. BURGER.

c) *Lösen der Elektroden.* *α) In Schwefelsäure.* — Während Pt von  $H_2SO_4$  (2 T. auf 1 T. W.) bei der Elektrolyse durch Wechselströme allein (Wechselzahl 6000 in der Minute, Temp. 18°) nicht gelöst wird, gehen bei gleichzeitiger anodischer Polarisierung der Wechselstromelektroden unter geeigneten Bedingungen erhebliche Mengen Pt in Lsg. Je stärker die anodische Polarisierung durch Gleichstrom ist, ein um so stärkerer Wechselstrom ist auch [Zahlen im Original] zur Erreichung des Angriffs notwendig. Bei konstantem Gleichstrom ruft eine Verstärkung der Wechselstromdichte über ein gewisses Maß hinaus ein Abnehmen der gel. Mengen hervor, wobei allerdings Auflockerungserscheinungen auftreten und das Ergebnis beeinflussen. Wie anodischer Gleichstrom wirken Oxydationsmittel ( $H_2CrO_4$ ,  $Fe_2(SO_4)_3$ ,  $HMnO_4$ ,  $H_2S_2O_8$ , ja selbst O) [Zahlen im Original], wobei der langsam wirkende O eine gewisse Aehnlichkeit mit schwacher, die schnell wirkende  $H_2CrO_4$  mit stärkerer anodischer Polarisierung zeigt. Das Pt wird zum größten Teile als Oxyd, zum geringeren als Oxydul gel. Das Oxydationspotential der Platinelektroden in 66%ig.  $H_2SO_4$  wird durch den Wechselstrom bei anodischer Polarisierung durch Gleichstrom erniedrigt. Der Angriff des Pt findet bei um so höherem Potentiale statt, je stärker die Gleichstromdichte ist, jedoch stets bei niedrigerem als eine mit  $D_{qcm} = 0.0001$  Amp. durch Gleichstrom anodisch polarisierte Platinelektrode zeigt (gegen Zn in 66%ig.  $H_2SO_4$  2.77 Volt). Bei Ggw. von Oxydationsmitteln bewirkt der Wechselstrom je nach seiner kleineren oder größeren Dichte und je nach der größeren oder geringeren Menge und Reaktionsgeschwindigkeit des zugesetzten Oxydationsmittels eine Erhöhung oder Erniedrigung des ursprünglichen Oxydationspotentials. Die Anzahl der Stromwechsel hat einen zwar nicht erheblichen, jedoch deutlichen Einfluß auf die Auflösungsgeschwindigkeit. RUER (I). Die Menge des von der  $H_2SO_4$  gel. Pt nimmt bei gleich bleibender Stromdichte und abnehmender Wechselzahl so lange zu, wie keine Auflockerung der Elektroden erfolgt; fällt aber, nachdem sich die Elektroden mit Mohr überzogen haben, sehr stark und wird bisweilen Null. In verd.  $H_2SO_4$  löst sich viel mehr Pt als in konz. Mit steigender Temp. wächst die Löslichkeit bedeutend. BURGER. Die lösende Wrkg. des Wechselstroms auf Pt in  $H_2SO_4$  ist aeq. einer abwechselnden Oxydation und Reduktion: die kathodische bzw. anodische Komponente des Stroms läßt sich durch ein Reduktions- bzw. Oxydationsmittel ersetzen. Das Pt wird in 66 oder 50%ig.  $H_2SO_4$  nur gelöst, wenn ihm ein anodisches Potential von über  $-1.20$  Volt (gemessen gegen eine H-Elektrode in demselben Elektrolyten) erteilt wird. Je höher das Potential über diesem Wert liegt, desto stärker ist die Auflösung. Der günstigste Wert des Kathodenpotentials beträgt  $-0.7$  Volt. Er muß unter den des gasförmigen O von 1 Atm. erniedrigt werden, darf aber nicht bis zur Entw. von gasförmigem H steigen. Diese Angaben gelten nur für die Voraussetzung, daß bei den gemessenen Potentialen (gegen eine H-Elektrode im gleichen Elektrolyten) H und O sich im Gleichgewicht befinden. RUER (*Z. Elektrochem.* 11, (1905) 664, 671 [II]). — Auf das Lösen des Pt in  $H_2SO_4$  hat der Ventilstrom eine spez. Wrkg., die verschieden von der des Gleichstroms ist: Er erzeugt ein anodisches Lösen des Pt, das durch kleine Mengen von Oxydationsmitteln erleichtert, durch stärkeren Zusatz verhindert wird. Die Abscheidung

des Pt wird durch das Oxydationsmittel, das zerstört wird, gehindert, was sich auch bei Gleichstrom in vielen Fällen zeigt. Konz. HCl und HNO<sub>3</sub> lösen verhältnismäßig schwach. Mit gleichem Vol. W. verd. HNO<sub>3</sub> löst fast ebenso stark wie H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, doch mit viel weniger reichlicher kathodischer Abscheidung. [Einzelheiten und Zahlen im Original.] A. BROCHET u. J. PETIT (*Z. Elektrochem.* 11, (1905) 446; *Ann. Chim. Phys.* [8] 5, (1905) 307). Diese Angaben sind unrichtig. Sogenannter Ventilstrom greift Pt nicht an. RUER (II, 675). — Das Lösen in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> beruht auf einer durch den Gleichstrom hervorgerufenen, außerordentlich dünnen (vielleicht optisch nachweisbaren) Oxydschicht, die durch die kathodische Wechselstromkomponente zu einem niedrigeren Oxyd, das vom Elektrolyten leicht angreifbar ist, reduziert wird. RUER (I). Das Verhalten von Pt gegen Wechselstrom ist völlig analog den Passivitätserscheinungen. Die Annahme einer unl. Peroxydschicht gibt eine einfache und ungezwungene Deutung sämtlicher Beobachtungen. [Ueber die Berechnung eines Minimalwerts für die Dicke der hypothetischen Peroxydschicht s. das Original.] Das Verhalten des Pt in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> läßt sich unter Zugrundelegung einer Annahme über das Verhältnis der Geschwindigkeiten, mit denen die Passivierung und die Auflösung des aktivierten Pt verlaufen, auch durch Annahme einer aktiven und passiven Modifikation erklären. RUER (II, 681). Das Lösen in Ggw. von Oxydationsmitteln erfolgt als Sulfat, während die Elektrode Anode ist, ohne daß sich ein höheres Platinoxyd, das in Säuren unl. ist und dessen B. der Wrkg. des Oxydationsmittels zuzuschreiben ist, zeigt. Demnach handelt es sich nicht um eine spez. Wrkg. des Wechselstroms, sondern desjenigen Stroms, dessen Stärke veränderlich ist. Das gel. (im Falle der reinen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sofort ausgefällte) Pt bleibt in Lsg., indem die kathodische Stromarbeit durch die Reduktion des Oxydationsmittels verbraucht wird. Durch die Ueberlagerung von Wechselstrom mit Gleichstrom wird die Wrkg. eines Stroms mit wechselnder Stärke erzeugt, der das Lösen des Pt in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hervorruft, was Gleichstrom oder Wechselstrom für sich allein nicht tun. [Einzelheiten im Original.] BROCHET u. PETIT. [S. a. die Theorie von BROCHET u. PETIT unter β.] Polemik bei RUER (II, 11) und BROCHET u. PETIT (*Z. Elektrochem.* 11, (1905) 102, 443, 445). — Deutung des Verhaltens von Pt gegen Wechselstrom nach der Wertigkeitstheorie durch W. J. MÜLLER (*Z. physik. Chem.* 48, (1904) 577). Kritik bei RUER (II, 674).

β) *Sonstige Elektrolyte.* — Durch Einw. von Wechselstrom lösen sich Platinelektroden außer in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in HCl, HNO<sub>3</sub>, KOH und NaOH, in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Ameisensäure und Essigsäure, nicht in Oxalsäure. [Einzelheiten, Versuchsordnung und nötige Stromstärken im Original.] M. MARGULES (*Wied. Ann.* 65, (1898) 629; 66, (1898) 540). Das Verhalten gegen die meisten Elektrolyte ist ähnlich dem gegen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Doch löst Wechselstrom das Pt in einigen Elektrolyten, deren eines Ion große Neigung hat, mit dem Pt komplexe Ionen zu bilden (NH<sub>3</sub>, HCl, NaCl, KCN), auch allein, bei Abwesenheit von Oxydationsmitteln oder anodischer Polarisation. Freilich wird Pt durch diese Elektrolyte unter gewissen Umständen auch schon durch Gleichstrom gel. Bei HNO<sub>3</sub> (zugleich Elektrolyt und Oxydationsmittel) ist die Konz. von starkem Einfluß. [Zahlen im Original.] Wie bei H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird durch den Wechselstrom das ursprüngliche Oxydationspotential in konz. Säure erhöht, in verd. erniedrigt. RUER (I). In HNO<sub>3</sub> von der Konz. 389 g/l nimmt bei niedriger Wechselzahl die Menge des gel. Pt stark ab; bei Säuren der Konz. 874 g/l und 87 g/l steigt sie mit fallender Wechselzahl. HCl löst dagegen umso mehr Pt, je konzentrierter sie ist. BURGER. Die Löslichkeit in Na<sub>2</sub>S und NaHS ist beträchtlich (bei Gleichstromelektrolyse nicht vorhanden). F. W. DURKEE (*Am. Chem. J.* 18, (1896) 536). Wechselstrom bildet aus Platinelektroden in (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. Verbb. (in 10 Stunden wird 0.1 g Pt gelöst), die durch Gleichstrom nicht entstehen. In einer mit Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> versetzten Traubenzucker-Lsg. bildet sich ein bräunlicher leicht abblätternder erhebliche Mengen Pt enthaltender Ueberzug. E. DRECHSEL (*J. prakt. Chem.* [2] 20, 378; *J. B.* 1879, 141;

*Ber.* 13, (1880) 203). In Ammoniumkarbaminat ist die Löslichkeit beträchtlich. DRECHSEL (*J. prakt. Chem.* [2] 22, (1880) 476; *C.-B.* 1881, 165). Art dieser Verb. [Näheres bei Platiaken]: GERDES (*J. prakt. Chem.* [2] 26, (1882) 257); DRECHSEL (*J. prakt. Chem.* [2] 29, (1884) 229). Schaltet man eine Schicht Platinmohr zwischen die Elektroden, so entstehen aus  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  und Ammoniumkarbaminat dieselben Prodd. bei der Elektrolyse mit Gleichstrom, wie sonst nur bei Anwendung von Wechselstrom. Diese Erscheinung ist darauf zurückzuführen, daß jedes Teilchen des Platinmohrs wie eine selbständige Elektrode fungiert. E. DRECHSEL (*Beiträge zur Physiol., Ludwig-Festschr., Leipzig; J. B.* 1886, 279). — Das Lösungsvermögen von KCN ist erstaunlich groß. BURGER. Pt, das als Anode in KCN-Lsg. praktisch unl. ist, löst sich darin unter dem Einfluß von Wechselstrom (eine 0.1 mm dicke Schicht mit 40 bzw. 80 Amp./qdm in 60 bzw. 25 Minuten). Die Rk. geht auch noch in 2 n.  $\text{Ba}(\text{CN})_2$ -Lsg., doch mit weniger guter Ausbeute, vor sich:  $\text{Pt} + \text{Ba}(\text{CN})_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{BaPt}(\text{CN})_4 + \text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{H}_2$ . [Näheres bei  $\text{BaPt}(\text{CN})_4$ ]. Auch  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{BaCO}_3$  und  $\text{NH}_3$  werden gebildet. Durch Steigerung der Wechselzahl bis auf 100 in 1 Minute konnte die stärkste Auflösung noch nicht erreicht werden. Die Auflösung ist eine kathodische und beruht primär auf der kathodischen Auflockerung der Elektrode, der dann die Lsg. spontan folgt. BROCHET u. PETIT (*Compt. rend.* 138, (1904) 1095, 1421; *Bull. soc. chim.* [3] 31, (1904) 738, 1255; *Ann. Chim. Phys.* [8] 3, (1904) 433; *Z. Elektrochem.* 10, (1904) 557, 741).

*N. Schmelzen.* — Die Kathodenpolarisierbarkeit ist in geschm. Alkalien geringer als die von Ni und Fe. P. BECHTEREFF (*Isiwistja Petersb. Polytechn.* 15, (1911) 443; *C.-B.* 1912 I, 107). — Pt als Anode löst sich bei der Elektrolyse von geschm. KOH darin auf und wandert zur Kathode. BOURGOIN (*Bull. soc. chim.* [2] 12, (1869) 435). — Pt als Kathode löst sich in geschm.  $\text{KNO}_3$ . Es bildet sich zunächst eine grünliche oder blaue Fl., aus der sich dann  $\text{PtO}_2$  abscheidet. W. HITTORF (*Pogg.* 72, (1847) 481; *Ann.* 64, (1848) 268; *J. prakt. Chem.* 42, (1847) 469). — Bei mehrstündiger Behandlung von auf Gelbglut erhitztem  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in einem Platintiegel mit Wechselstrom (50 Wechsel in der Sekunde, 120 Volt, 35 Amp.) unter Zusatz kleiner Mengen von  $\text{KNO}_3$  wird das Pt angegriffen: Es bilden sich in und über der Schmelze graphitähnliche Nadeln. Nach dem Auswaschen der Schmelze hinterbleibt ein braunes, im H-Strom schwer zerlegbares Prod. Es ist l. in h. HCl, nach dem Glühen nur in Königswasser; gibt mit  $\text{H}_2\text{S}$  einen dunkelbraunen Nd. Im Filtrat befindet sich ein Körper, der nach dem Eindampfen ein röthliches platinfreies Pulver darstellt, das unglüht l. in HCl, durch KOH fällbar und nach dem Glühen durch Alkalien aufschließbar ist. Aehnlich wie das braune Prod. verhalten sich die bei der Elektrolyse erhaltenen Nadeln nach der Auflösung in Königswasser. Danach ist anzunehmen, daß der Wechselstrom das Pt in verschiedene, sich zwar ähnlich dem Pt verhaltende, aber mit ihm jedenfalls nicht identische Körper zerlegt hat. Die aus sämtlichen Prodd. der Elektrolyse gewonnenen  $\text{H}_2\text{S}$ -Ndd. wiegen nach dem Glühen im H-Strom 15% weniger als der Verlust von Tiegel und Elektroden. Gewöhnliches Pt ist nach der Elektrolyse in der Schmelze nicht mehr aufzufinden. KOH oder  $\text{HNO}_3$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$  als Leiter liefern ähnliche Ergebnisse. TH. GROS (*Elektrochem. Z.* 14, 146; *C.-B.* 1907 II, 1729). — B. einer Legierung bei Elektrolyse von geschm.  $\text{K}_2\text{UCl}_6$  mit Platinelektroden: J. ALOY (*Recherches sur l'Uranium et ses composés, Thèse No. 21, Paris* 1901, 15). — Bei der elektrolytischen Abscheidung von Pb aus geschm. PbO oder Bleisalzen an Platinkathoden bildet sich eine Pt-Pb-Legierung. FARADAY (*Exp. Res. Ser.* 7, (1834) § 789).

*O. Verschiedenes.* — Der elektrolytische Lösungsdruck ist (schätzungsweise)  $10^{-140}$  bis  $10^{-150}$  Atm., F. HABER (*Z. anorg. Chem.* 16, (1898) 441);  $4.0 \times 10^{-86}$  Atm. B. NEUMANN (*Z. physik. Chem.* 14, (1894) 223). Die Konz. von Pt-Ionen in KCN-Lsgg. ist eine so minimale, daß Pt gegenüber diesen einen

außerordentlich hohen Lösungsdruck aufweist. F. GLASER (*Z. Elektrochem.* 9, (1903) 2). — Wie für Ag und Au wurde auch für Pt der Nachweis eines sich mit der Temp. verschiebenden Gleichgewichtes  $Pt_{met} + Pt^{+++} \rightleftharpoons 2Pt^{++}$  erbracht. Doch ist die Wärmetönung der sich abspielenden Rk.: Lag. von Pt unter Verbrauch von Platinisalz und B. von Platosalz offenbar sehr klein und die Verschiebung des Gleichgewichtes mit der Temp. sehr gering, sodaß es viele Wochen bedarf, ehe der Effekt [über diesen s. das Original] eintritt. E. BOSE (*Z. Elektrochem.* 14, (1908) 314). — An platinierter Pt als Anode müßte bei Elektrolyse nach Berechnung eine Abkühlung eintreten, während tatsächlich eine sehr geringe Erwärmung stattfindet. Die Temp.-Steigerung an der blanken Platinanode ist in KOH besonders stark. W. MOLDENHAUER (*Z. Elektrochem.* 11, 307; *C.-B.* 1905 II, 4). — Zur vollen Ladung (Ladung bei der Zersetzungspotentialdifferenz) einer kondensatorischen Platinwasserzelle (W. zwischen Pt-Elektroden) sind 0.000395 Farad notwendig. H. HERWIG (*Wied. Ann.* 4, (1878) 474). Eigentümlichkeiten der Kapazität polarisierter Pt-Elektroden bei einer Potentialdifferenz von etwa 0.4 Volt gegen die H-Elektrode. J. BILLITZER (*Z. physik. Chem.* 51, 167; *C.-B.* 1905 I, 1067). — Pt-Elektroden in  $\frac{1}{200}$ .  $H_2SO_4$  bei schwachen Strömen, die bei einer EMK. unterhalb der Zersetzungsspannung durch den Elektrolyten gehen: S. L. BIGELOW (*J. Phys. Chem.* 6, (1902) 603; *C.-B.* 1903 I, 309). — Eine sehr kleine Platinanode arbeitet bei der Elektrolyse der  $H_2SO_4$ , wenn sie starken elektrischen Wellen ausgesetzt wird, reversibel in Bezug auf Sauerstoff. K. BENNEWITZ (*Dissert., Berlin 1909: Z. physik. Chem.* 72, (1910) 224). — Emersions- und Bewegungsströme von Pt in saurem Wasser: KROUCHKOLL (*Compt. rend.* 97, 161; *J. Phys.* 2, 500; *J. B.* 1883, 209). S. hierzu E. BECQUEREL (*Compt. rend.* 97, 164; *J. B.* 1883, 209). — Wrkg. von Platinmittelelektroden bei der Elektrolyse von  $CuSO_4$  mit Cu-Elektrodenplatten: A. BROCHET u. C. L. BARILLET (*Bull. soc. chim.* [3] 29, 73; *Z. Elektrochem.* 9, 251; *C.-B.* 1903 I, 429; 1014; in einer Elektrolysezelle mit Platinelektroden in verd.  $H_2SO_4$ : H. DANNEEL (*Z. Elektrochem.* 9, 256; *C.-B.* 1903 I, 1014), BROCHET (*Compt. rend.* 136, 1062; *C.-B.* 1903 I, 1329). — Die Einstellung einer Platinplatte auf das Cu-Potential in einer mit Cu-Salz gesättigten  $CuSO_4$ -Lsg. bewirkt keine optische Aenderung, rührt also nicht von einer Legierungsbildung her. [Einzelheiten im Original.] W. J. MÜLLER u. J. KÖNIGSBERGER (*Physikal. Z.* 7, (1906) 801). — Widerstand von Pt-Elektroden bei elektrolytischer Polarisation mit Zink: W. REDDIE (*Proc. Edinb. Soc.* 14, (1886/87) 221; *Wied. Ann. Beibl.* 12, (1888) 381; *J. B.* 1888, 394). — Der Widerstand wss. Lsgg. von bestimmten organischen Verb. nimmt bei Berührung mit platinierter Elektroden mit der Zeit ab. [Vers. mit Traubenzucker-Lsgg. im Original.] P. RABE mit CH. ROY (*Ber.* 43, (1910) 2967). — Die B. schwimmender Metallblätter durch Elektrolyse konnte bei den Pt-Metallen nicht beobachtet werden. F. MYLIUS u. O. FROMM (*Wied. Ann.* 51, (1894) 593). — Elektromotorische Verdünnungskonstanten von  $PtCl_4$ : J. MIESLER (*Monatsh.* 8, 365; *J. B.* 1887, 287). — Wrkg. platinhaltiger  $H_2SO_4$  auf Akkumulatoren: ERICSON-AURÉN u. W. PALMAER (*Z. physik. Chem.* 56, 689; *C.-B.* 1906 II, 1805). — Die Wanderungsrichtung der elektrischen Konvexion des Platinisols wird durch HCN-Zusatz nicht geändert. G. BREDIG u. K. IKEDA (*Z. physik. Chem.* 37, (1901) 16). — Pt gibt als Pol eine Anzahl leuchtender Punkte. B. EGINITIS (*Compt. rend.* 138, 1208; *C.-B.* 1904 II, 6). — Nobilis elektrochemische Farbenfiguren: J. W. DÖBEREINER (*Schw.* 63, (1831) 472). — Pt als Kathode in der Bunsenflamme gibt in glühendem Zustand größere durch die Flamme gehende Stromstärken als in der Kälte. Diese Wrkg. beruht darauf, daß eine Platin Kathode in einer Flamme einen festen Betrag okkludierten Materials enthält, der fortgesetzt durch die hohe Temp., der Flamme ionisiert und durch die Kathode zur Stromleitung nutzbar gemacht wird. J. G. DAVIDSON (*Physikal. Z.* 7, (1906) 816). Pt-Plattenkondensatoren zur Leitfähigkeitsmessung einer salzhaltigen Flamme: G. MOREAU (*Compt. rend.* 135, (1902) 898; *C.-B.* 1903 I, 119). Elektrische Entladungen in Gasen und Flammen mit Platinelektroden: E. WIEDEMANN u. H. EBERT (*Wied. Ann.* 35, 209; *J. B.* 1888, 40). Pt-Elektroden in Flammen mit Salzdämpfen: R. VON HASLINGER (*Monatsh.* 22, (1901) 907); F. V. BOSSCHE (*Bull. Acad. Belg.* 1903, 864; *C.-B.* 1903 II, 1232); G. MOREAU (*Compt. rend.* 157, (1913) 922, 1070; *C.-B.* 1914 I, 104, 329). — Elektrische Wrkgg. bei der Einführung von Galvanometernadeln aus Pt in Wurzeln und Früchte: A. C. BECQUEREL (*Compt. rend.* 32, (1851) 657; *Mém. de l'Inst.* 23, (1853) 301). — Entw. von Elektrizität durch atmosphärische Oxydation von Platinschwamm: C. R. A. WRIGHT u. C. THOMSON (*Proc. Roy. Soc.* 42, 212; *Chem. N.* 55, 167; *J. B.* 1887, 289). — Elektrische Wrkg. von W.-Tropfen, die in eine Platinschale fallen: W. HANKEL (*Abh. Sächs. Ges.* 20, (1883) 599; *Ber. Sächs. Ges.* 35, (1883) 123; *Wied. Ann.* 22, 387; *J. B.* 1884, 235).

**III. Physiologisches Verhalten.** — Pt-Verbb. wirken giftig auf den Organismus, jedoch weniger als  $\text{AuCl}_3$  und  $\text{HgCl}_2$ .  $\text{PtCl}_4$  zeigt erst bei einer Dosis von 1 Skrupel [etwa 1.25 g] deutlich giftige Wrkgg.,  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6$  bei  $1\frac{1}{2}$  Skrupeln. Konz. Lsgg. von  $\text{PtCl}_4$  erzeugen Jucken auf der Haut und Erythem. Innerlich wird erst die Magenschleimhaut gereizt, dann auch das Gehirn affiziert. Weniger stark wirkt  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6$ . Die therapeutische Wrkg. ist eine mischungsändernde, also dem Hg, J, Au, As analog. Doch ist Pt weniger gefährlich als Au und hat nicht die unangenehmen Neben-Wrkgg. des Hg. Sein Platz ist vor allem in der Behandlung der Syphilis und gegen rheumatische Affektionen. F. HOEFER (*Gazz. médicale* 1840, Nr. 48; *J. Pharm. Chim.* [2] 27, (1840) 213; *Pharm. C.-B.* 1841, 111). Die letale Wrkg. beim Einspritzen von Salz-Lsgg. in lebende Tiere auf das kg ist für Pt 0.027, wonach die relative Giftigkeit des Pt (die des Au = 1, die des Li = 27 gesetzt) 10 beträgt. J. BLAKE (*Compt. rend.* 96, 439; *C.-B.* 1883, 246). Empfindlichkeitsgrenze für  $\text{PtCl}_4$ : J. L. LASSAIGNE (*J. Chim. méd.* 8, (1832) 513, 577; *Pharm. C.-B.* 1832, 774, 914). Biologische Wrkg. der Pt-Salze in Abhängigkeit von seiner Wertigkeit: BLAKE (*Compt. rend.* 106, (1888) 1250). Eine Vermehrung der Zahl der  $\text{NH}_2$ -Gruppen innerhalb des Mol. der Platinbasen hat ein immer stärkeres Hervortreten einer curareähnlichen Wrkg. zur Folge. Die Art der Bindung innerhalb des Mol. und die Wertigkeit sind für die toxische Wrkg. ohne Belang. F. HOFMEISTER (*Arch. exp. Path.* 16, 393; *Ber.* 16, (1883) *Ref.*, 1508). — Durch große Mengen Pt wird der Gasaustausch bei der respiratorischen Tätigkeit der Gewebe (Muskeln) sehr herabgesetzt. Bei 10 mal geringerer Konz. ist ein Einfluß kaum wahrzunehmen. [Zahlenangaben im Original]. C. FOÀ u. A. AGGAZZOTTI (*Biochem. Z.* 19, (1909) 59). Kolloides Pt vermehrt die Ausscheidung von Harnstoff, Harnsäure und Indoxyl und erhöht den respiratorischen Quotienten. A. ROBIN bzw. A. ROBIN u. G. BARDEL (*Bull. Thér.* 1904; 1905; *Gaz. d'Hôpitaux* 1904, 137). Kritik dieser Verss. bei M. ASCOLI u. G. IZAR (*Berl. klin. Wchschr.* 1907, 21; *Biochem. Z.* 5, (1907) 394). Subkutane Einspritzungen von kolloidem mit steriler Gelatine stabilisiertem (nicht von unstabiliertem oder auf  $100^\circ$  erwärmtem) Pt steigern beim Menschen die Ausscheidung der Harnsäure beträchtlich, die des N (im Harn) nur wenig und lassen die  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Menge unverändert. ASCOLI u. IZAR. Kolloides Pt steigert die Absonderung der Magensaft. FEIGL u. ROLETT (*Biochem. Z.* 7, (1908) 145).  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6$  (5 mg Pt in 1 ccm) bewirkt bei subkutaner oder intravenöser Injektion Harnabsonderung. W. COHNSTEIN (*Arch. exp. Path.* 30, 126; *C.-B.* 1892 II, 337). — Pt-Salze wirken auf rote Blutkörperchen stark hämolytisch. Bei höheren Konz. tritt Agglutination auf. J. DUNIN-BORKOWSKI u. Z. SZYMANOWSKI (*Anz. Akad. Krakau* 1909, 746; *C.-B.* 1909 II, 1757). — Einw. von 1%ig. Lsgg. von Pt-Salzen auf die einzelnen Bestandteile des Blutes: J. JÜTT (*Pharm. Post* 30, 185; *C.-B.* 1897 I, 1031). Wrkg. von Pt auf den tierischen Organismus: C. G. GMELIN (*Schw.* 43, (1825) 110; *J. Chim. méd.* 2, (1826) 188; 3, (1827) 388); von kolloidem auf die Entw. von infektiösen Krankheiten: A. ROBIN u. G. BARDEL (*Compt. rend.* 138, 783; *C.-B.* 1904 I, 1370). — Kompaktes Pt schädigt Bakterien nicht. H. THIELE u. K. WOLF (*Arch. Hyg.* 34, 43; *C.-B.* 1899 I, 440). Antiseptischer Wert von Pt-Salzen: BEHRING (*D. militärärztl. Z.* 1888, 337; *C.-B. med. Wissensch.* 27, 120; *C.-B.* 1889 I, 614). Absterben von Bakterien auf Platin: L. BITTER (*Z. Hyg.* 60, 483; *C.-B.* 1912 I, 1391). Beeinflussung der Platin-katalyse durch Bakterienfiltrate: E. ROSENTHAL u. W. BAMBERGER (*Z. Immunitätsforsch. u. exp. Therap.* [I] 19, 9; *C.-B.* 1913 II, 2000). Steigerung der baktericiden Eigenschaften von organischen As-Verbb. durch Einführung von Pt in diese: FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS u. BRÜNING (*D. R.-P.* 268220 (1912); 268221 (1912); *C.-B.* 1914 I, 204). —  $\text{PtCl}_4$  verursacht in durch Erwärmen auf  $88^\circ$  entweißten Schlangengift-Lsgg. braune gelatinöse, sich am Lichte schwärzende Ndd., die in Berührung mit überschüssigem  $\text{PtCl}_4$  länger als 1 Stde. giftig bleiben, nach und nach aber entgiftet werden. A. CALMETTE (*Ann. Inst. Pasteur* 8, 275; *C.-B.* 1894 II, 159).  $\text{PtCl}_4$  als Gegengift gegen Cobra-Gift: A. PEDLER (*Proc. Roy. Soc.* 27, (1878) 17); T. L. BRUNTON u. J. FAYBER (*Proc. Roy. Soc.* 27, 465; *J. B.*



1878, 1014). — Einw. von Pt-Salzen auf die Milchsäuregärung. A. CHASSEVANT u. CH. RICHEL (Compt. rend. 117, (1893) 673; C.-B. 1894 I, 169). — Pt wird durch das Zellgewebe nicht fixiert. H. DEVAUX (Compt. rend. 133, 58; C.-B. 1901 II, 434). —  $H_2PtCl_6$  beschleunigt die Aufnahme von O durch Lecithin nicht. T. THUNBERG (Skandin. Arch. Physiol. 24, 94; C.-B. 1910 II, 1670). — Wrkg. von kolloidem Pt auf das Keimen von Weizen: H. MICHEELS u. P. DE HEEN (Bull. Acad. Belg. 1907, 1027; C.-B. 1908 I, 1636). — Physiologische Wrkg. von  $PtCl_4$ : A. W. PELL (J. russ. phys. Ges. 24, (1892) I, 334).

**IV. Verwendung.** — Uebersicht: A. Für physikalische Zwecke, S. 223. — B. Zur Herstellung von Gegenständen für chemische Operationen, S. 227. — C. Sonstige auf der Unangreifbarkeit des Metalls beruhende Verwendungen, S. 231. — D. Auf katalytische Eigenschaften des Pt gegründete Verwendungen, S. 232. — E. Anwendung für analytische Zwecke, S. 234. — F. Anwendung in der Photographie, S. 236. — G. Verschiedene Verwendungen, S. 240.

Der Verbrauch an Pt für verschiedene Industriezweige war in den Vereinigten Staaten im Jahre 1891 in kg: Elektrizität 1172.8, Zahnheilkunde 1088.6, Kolben, Retorten 279.9, Tiegel, Schalen 92.6, Juwelenindustrie 49.4, Photographie 18.5,  $PtCl_4$  12.3, Gewichte 9.2, Keramik 6.8, Federn 2.3, Uhren 1.0, Platinierung mit Pt, chirurgische Instrumente, wissenschaftliche Instrumente 10, „Oxydation“ von Ag 4.7. CH. BULLMANN (Min. Ind. 1, (1892) 387). — Nur der dritte Teil des verbrauchten Metalls wird wieder umgeschm.;  $\frac{2}{3}$  gehen verloren. W. GEIBEL (Festschr. Feier d. 100-jährigen Bestehens der Wetteravischen Ges. ges. Naturk., Hanau 1908; C.-B. 1908 II, 1240).

A. Für physikalische Zwecke. a) Maße und Gewichte. — In Legierung mit (meist 10%) Ir wird Pt wegen seiner außerordentlichen Widerstandsfähigkeit als Material für Normalmaßstäbe und -Geww. verwendet. So bestehen die étalons für m und kg des Pariser Bureau international des poids et mesures aus einer solchen Legierung. Im einzelnen: ANONYMUS (Chem. N. 5, (1862) 64); J. BOSSCHA (Ann. Ec. Polyt. Delft 1, (1885) 65; 2, (1886) 1); O. J. BROCH, H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE u. J. S. STAS (Ann. Chim. Phys. [5] 22, (1881) 120); G. W. C. KAYE (Proc. Roy. Soc. [A] 85, 430; C.-B. 1911 II, 1189) [Vorteile und Nachteile für die Darst. von Standardmaßeinheiten]; G. MATTHEY (Compt. rend. 83, (1876) 1090; Am. Chemist 7, (1877) 324); A. C. Oudemans bei BOSSCHA [Analyse der verwendeten Pt-Ir-Legierung]; SAINTE-CLAIRE DEVILLE (Compt. rend. 83, (1876) 1091; J. russ. phys. Ges. [I] 8, (1876) 227); SAINTE-CLAIRE DEVILLE u. E. MASCART (Ann. Écol. norm. 8, (1879) 9; Ann. Chim. Phys. [5] 16, (1879) 506; Compt. rend. 88, (1879) 210; Dingl. 232, (1879) 547); STAS u. SAINTE-CLAIRE DEVILLE (Procès verbaux comité intern. poids mesur. 1877, 1878, 1879); J. VIOLLE (Compt. rend. 108, 894; C.-B. 1889 I, 807).

b) Optisches. — Platin läßt sich als dünner glänzender Belag auf Glas anbringen und so zu Spiegeln benutzen. [Darst. solcher Spiegel s. bei Formen des Pt, S. 54]. Auch die polierte Fläche des Ueberzuges auf anderen Metallen oder beliebigen Unterlagen wird direkt als Spiegel verwendet. Die Anwendung der Spiegel aus platinierem Glase nach CRESWELL u. TAVERNIER empfahl A. SALVÉTAT (Bull. soc. d'encourag. 1865, 526; Dingl. 180, (1866) 39; D. Industr.-Ztg. 6, (1865) 494). Die Zerstäubung von Pt durch elektrische Entladung in der Leere benutzt zur Darst. von Spiegeln A. W. WRIGHT (Am. J. sci. (Sill.) [3] 13, (1877) 52; 14, (1877) 171). Eine Einrichtung zur Herst. von Platinspiegeln durch Kathodenzerstäubung beschreibt G. RÜMELIN (Physikal. Z. 13, (1912) 1222; C.-B. 1913 I, 485). Beschreibung eines 1865 von DODÉ hergestellten und noch 1887 völlig unveränderten Spiegels bei ANONYMUS (Scient. Amer. 57, (1887) 56; Repert. anal. Chem. 7, (1887) 720). Ueber Dodé's Platinspiegel s. ferner ANONYMUS (Quart. J. Sc. 2, (1865) 497); über Platinspiegel überhaupt P. WEISKOPF (Deutsche Gewerbe-Ztg. 30, (1865) Nr. 8; Chem.-techn. Repert. 4, (1865) II, 40). Auch Pt-Cu-Legierungen werden zur Darst. von Metallspiegeln und optischen Instrumenten benutzt. BISCHOFF (Das Kupfer, 298). — Den Gebrauch von feinen Platindrähten als Kreuz in Teleskopen empfahl H. F. READ (Min. Soc. Press; Polyt. Notizbl. 40, 223; Repert. anal. Chem. 8, 414; J. B. 1885, 2044; C.-B. 1885, 832). — Verwendung von glühendem Platin als Lichteinheit: ANONYMUS (Wied. Ann. 22, 616; J. B. 1884, 281); J. C. DRAPER (D. Industr. Ztg. 1872, 328; C.-B. 1872, 622); W. A. HARWOOD u. J. E. PETAVAL (Proc. Roy. Soc. [A] 86, 409; C.-B. 1912 II, 85); F. VON HEFNER-ALTENECK (J. Gasbel. 16, (1886) 3; Dingl. 262, (1886) 25); J. KURLBAUM (Ber. Berl. Akad. 1894, 1; Verh. d.

*physik. Ges.*, 14. Juni 1895); E. LIEBENTHAL (*Z. angew. Chem.* 1888, 609); PETAVEL (*Electrician* 50, 1012; *Ann. Phys. Beibl.* 27, (1903) 1079); SCHINZ (*Chem. N.* 21, (1870) 35); L. SCHWENDLER (*J. Asiat. Soc. Bengal.* 48, (1879) II, 83; *Phil. Mag.* [5] 8, (1879) 392; *Scient. Amer.* 41, (1879) 216; *Chem. Ztg.* 3, (1879) 650; *Dingl.* 235, (1880) 271; *Nat.* 21, (1880) 158); W. SIEMENS (*Ber. Berl. Akad.* 1884, 601; *Wied. Ann.* 22, (1884) 304; *Elektrot. Z.* 1884, 244; *Dingl.* 252, (1884) 529; 254, (1884) 122); J. TROWBRIDGE (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 30, 128; *J. B.* 1885, 301); J. VIOLLE (*Compt. rend.* 98, (1884) 1032; *Ann. Chim. Phys.* [6] 3, (1884) 373; *Dingl.* 254, (1884) 499; *Chem. Ztg.* 9, (1885) 249). — Zur Sichtbarmachung von Röntgenstrahlen wird die durch sie erregte Fluoreszenz von BaPt(CN)<sub>4</sub> benutzt. Schon in seiner ersten Mitteilung hatte RÖNTGEN darauf aufmerksam gemacht. [Diese und die folgenden Angaben nach *J. Phot.* 11, (1897) 92.] Das BaPt(CN)<sub>4</sub> wandte auch SALVIONI in seinem Kryptoskop an. Statt BaPt(CN)<sub>4</sub> wurde K<sub>2</sub>Pt(CN)<sub>4</sub> benutzt von J. MACINTYRE (*Nat.* 53, (1895) 523; 19. März 1896; *Prometheus* 1896, 445); JACKSON u. GOLDSTEIN. (Kein Platinsalz, sondern Calciumwolframat (mit dem SWINTON (*Brit. J. Phot.* 1896, 291) im Gegensatz zu EDER u. VALENTA bessere Ergebnisse als mit BaPt(CN)<sub>4</sub> erzielt) wendet EDISON in seinem Fluoroskop an.) Als bestes Fluoroszenzmittel empfiehlt H. JACKSON (*Proc. Chem. Soc.* 1896, 57; *The phot. J.* 20, (1896) 327) das K<sub>2</sub>Pt(CN)<sub>4</sub>, während die meisten anderen Experimentatoren BaPt(CN)<sub>4</sub> vorziehen. Ueber ein besonders wirksames Präparat von BaPt(CN)<sub>4</sub> berichtet BANNOW (*Phot. Wochenbl.* 1896, 94), welche Angabe EDER u. VALENTA (*Phot. Corresp.* 1896) bestätigen. [Näheres in der medizinischen Literatur, auf die hier nur hingewiesen werden kann.] — Polarisationsapparat mit MgPt(CN)<sub>4</sub>: E. LOMMEL (*Ber. Erl.* 13, (1881) 31; *Wied. Ann.* 13, (1881) 347).

c) *Temperaturmessung.* — Die verschiedenen Methoden beruhen auf den thermoelektrischen Eigenschaften des Metalls, auf der Aenderung seines Widerstandes mit der Temp. und auf der von glühendem Pt ausgesandten Strahlung, wenn man von den weniger wichtigen Anwendungen auf Grund der Schmp. verschiedener Legierungen mit Au oder der Wärmeausdehnung absieht.

a) *Thermoelemente.* — [Vgl. hierzu den Abschnitt thermoelektrisches Verhalten des Pt (S. 109ff.) und die bei Legierungen des Rh mit Pt gebrachten Angaben.] — Am meisten benutzt wird das Thermoelement von LE CHATELIER, das aus Pt und einer 10% Rh und 90% Pt enthaltenden Legierung besteht. — Unter Beobachtung der notwendigen Vorsichtsmaßregeln sind Thermoelemente aus Pt und Rh frei von Fehlern bis 0.005%, also weniger als  $\frac{1}{20}^{\circ}$  bei 1000°. W. P. WHITE (*Phys. Rev.* 23, (1906) 474). Ueber Aenderung der Thermo-EMK. einer Legierung von 90% Pt und 10% Rh gegen Pt beim Glühen infolge der auftretenden Zerstäubung s. L. HOLBORN, F. HENNING u. L. AUSTIN (*Abh. Phys.-Techn. Reichsanst.* 4, (1904) 95) [Zahlenangaben im Original]. Thermoelemente von Pt, 90 Pt—10 Rh, 90 Pt—10 Ir, nach der Formel  $\varepsilon = a + bt + ct^2$  bei 3 Punkten kalibriert, liefern zwischen 200° und 1100° Werte, die von denen der Pt-Widerstandsthermometer nur um höchstens 0.3° abweichen. C. W. WÄLDNER u. G. K. BURGESS (*Bull. Bur. Stand.* 6, 149; *C.-B.* 1910 I, 1678). Ueber das Le Chatelier'sche Thermoelement s. ferner: E. T. ALLEN bei WHITE (*a. a. O.*, 465); C. BARUS (*Die physikal. Behandl. und die Messung hoher Temp.*, Leipzig 1892, 41; *Phil. Mag.* [5] 29, (1890) 141; 34, (1892) 15, 376; *Am. J. sci. (Sill.)* [3] 39, (1890) 478); BRONIEWSKI u. HACKSPILL (*Compt. rend.* 153, (1911) 814; *C.-B.* 1912 II, 70); CHASSAGNY u. ABRAHAM (*Compt. rend.* 111, (1890) 602, 732); LE CHATELIER (*Compt. rend.* 102, (1886) 819; *Bull. soc. chim.* [2] 45, (1886) 482; 47, (1887) 2, 300; *J. Phys.* [2] 6, (1887) 23; *Sixième Congrès Industr. des gaz, Paris, Juni 1888*); J. MC CRAE (*Wied. Ann.* 55, (1895) 95); W. C. HERAEUS (*Chem. Ztg.* 18, (1894) 1997; *C.-B.* 1895 I, 195); HERAEUS, KAISER u. SCHMIDT (*Z. Instrum.* 15, (1895) 373); HOLBORN u. DAY (*Ber. Berl. Akad.* 1899, 691; *Ann. Phys.* [4] 2, (1900) 519); HOLBORN u. WIEN (*Wied. Ann.* 47, (1892) 107; 56, (1895) 384); LINDECK u. ROTHE (*Z. Instrum.* 20, (1900) 285); SCHÖNTJES (*Arch. phys. nat.* [4] 5, (1898) 136); STANSFIELD (*Phil. Mag.* [5] 46, (1898) 59); H. VON WARTENBERG (*Verh. d. physik. Ges.* 12, 121; *C.-B.* 1910 I, 1099). — Thermoelemente aus Te-Pt sind 28 mal so empfindlich wie solche aus Pt-Konstantan. [Näheres im Original.] L. W. AUSTIN (*Physikal. Z.* 12, (1911) 1226; *C.-B.* 1912 I, 466). — Das Thermoelement Fe-Pt wurde zur Temp.-Messung empfohlen von POUILLET (*Compt. rend.* 3, (1836) 782) und sehr genau untersucht von SCHINZ (*Dingl.* 175, (1865) 85; 179, (1866) 436). REGNAULT (*Rel. des Expér.* 1, (1845) 246, *Paris 1847*) und ROSETTI (*Ann. Chim. Phys.* [5] 17, (1879) 177) erhielten aber damit keine guten Ergebnisse.

Die Kombination Pt-Cu wurde benutzt von JOLLY (*Phil. Mag.* [3] 19, (1841) 391), die Kombination Pt/Argentan empfohlen von DEWAR (*Proc. Roy. Soc.; Am. J. sci. (Sill.)* [4] 20, (1905) 153); ein Thermolement Pt-Pd von E. BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* [3] 68, (1863) 49). Statt einer Legierung von Pt und Rh wandte eine solche von Pt mit 20% Ir gegen Pt an BARUS. Vgl. die Arbeiten von TAIT (*Trans. Edinb. Soc.* 27, (1872/73) 125); BRAUN (*Phil. Mag.* [5] 19, (1885) 495).

β) *Widerstandsthermometer.* β<sup>1</sup>) *Allgemeine und zusammenfassende Angaben.* — CALLENDAR (*Proc. Roy. Soc.* 41, 231; *Phil. Trans.* 178, 160; *Wied. Ann. Beibl.* 11, (1887) 269; *Engng.* 77, (1904) 336, 370, 402); LE CHATELIER u. O. BOUDOUARD [die zweite Aufl. gemeinsam mit BURGESS] (*Mesure des Temp. élevées, Paris 1900; 2. Aufl. 1904*); P. CHAPPUIS u. J. A. HARKER (*Trav. Mém. Bur. intern. poids mesur.* 12, (1900) 1); C. M. CLARKE (*Electr.* 38, (1896/97) 175, 241, 273, 371, 747); A. A. DECKERT (*Elektrochem. Z.* 18, (1912) 91, 126, 160); L. HOLBORN u. F. HENNING (*Ann. Phys.* [4] 26, 833; *C.-B.* 1908 II, 1230); C. W. SIEMENS (*Phil. Mag.* [4] 42, 150; *Dingl.* 201, 42; *D. Ind.-Ztg.* 1870, 407; *C.-B.* 1870, 767; *Proc. Roy. Soc.*, 25. April 1871; *Chem. N.* 23, 219; *C.-B.* 1871, 353; *Chem. N.* 26, 152; *C.-B.* 1872, 721; *Dingl.* 209, (1873) 419; 210, (1873) 176; 217, (1875) 291); WAIDNER u. BURGESS.

β<sup>2</sup>) *Genauigkeit.* — Durch den Widerstand eines Thermometers aus reinem Pt, das nach den Callendar'schen Formeln bei 0°, 100° und 444.70° kalibriert ist, können Temp. zwischen 0° und 1100° mit demselben Maße von Reproduzierbarkeit bestimmt werden wie und in Uebereinstimmung mit der gewöhnlich angenommenen Gas-Skala. Thermometer aus unreinem Pt geben die Temp. nicht so genau an. Die Abweichungen gegenüber reinem Pt wachsen mit der Unreinheit des Metalls. Durch Kalibrierung bei einer vierten Temp. läßt sich jedoch auch bei unreinem Pt sehr nahe Uebereinstimmung mit den Temp. des reinen Pt herbeiführen. [Zahlen im Original.] WAIDNER u. BURGESS (*a. a. O.*, 193). Die Thermometer sind über einen Temp.-Bereich von nahe 2000° gut benutzbar, doch muß jedes auf seine Konstanten geprüft werden. J. H. D. DICKSON (*Phil. Mag.* [5] 44, (1897) 445). Genauigkeit etwa 0.5%<sub>00</sub>. W. JAEGER u. H. VON STEINWEHR (*Z. physik. Chem.* 53, 153; *C.-B.* 1905 II, 1149). Bei 1000° beginnt Einbuße an Genauigkeit. W. P. WHITE (*Phys. Rev.* 23, (1906) 457). Durch das Platinthermometer läßt sich die kalorimetrische Meßgenauigkeit erhöhen. JAEGER u. VON STEINWEHR (*Verh. d. physik. Ges.* 5, (1903) 353). Ueber die Empfindlichkeit s. JAEGER (*Z. Instrum.* 26, (1906) 278). Ueber die Genauigkeit von Pt-Ag-Widerständen für Temp.-Messungen s. H. T. BARNES (*Proc. Roy. Soc. [A]* 86, 330; *C.-B.* 1912 I, 1686).

β<sup>3</sup>) *Vergleich mit andern Thermometern.* — Mit verschiedenen Thermometern: L. HOLBORN (*Ann. Phys.* [4] 6, (1901) 242); mit Gas-Thermometern: P. CHAPPUIS (*Phil. Mag.* [5] 50, (1890) 433); P. CHAPPUIS u. J. A. HARKER (*Proc. Roy. Soc.* 65, (1899) 377; *Phil. Trans. [A]* 194, (1900) 37; *Trav. Mém. Bur. intern. poids mesur.* 1902, 89; *Rep. Brit. Assoc.* 1899, 243; *J. Phys.* [3] 10, (1901) 20; *Z. Instrum.* 20, (1900) 308); J. A. HARKER (*Phil. Trans. [A]* 203, (1904) 343) [auch Thermolemente]; mit dem Wasserstoffthermometer: L. HOLBORN u. W. WIEN (*Ber. Berl. Akad.* 1896, 673; *Wied. Ann.* 59, (1896) 215); MÉLINK (*Proc. Acad. Amst.* 4, (1902) 495; *Com. Phys. Labor. Leyden* 77, (1902) 1); H. KAMERLINGH ONNES, C. BRAAK u. J. CLAY (*Proc. Acad. Amst.* 10, (1907) 422; *Com. Phys. Labor. Leyden* 101, (1908) 11); F. HENNING (*Ann. Phys.* [4] 40, (1913) 635); mit H-, He-, und N-Thermometern: HOLBORN u. F. HENNING (*Ann. Phys.* [4] 35, 761; *C.-B.* 1911 II, 653); mit dem H- und Au-Thermometer: MÉLINK (*Proc. Acad. Amst.* 7, (1904) 290; *Com. Phys. Labor. Leyden* 93, (1904) 1); H. KAMERLINGH ONNES u. J. CLAY (*Proc. Acad. Amst.* 9, (1906) 207; *Com. Phys. Labor. Leyden* 95, (1906) 37, 49); mit Hg-Thermometern: bei niedrigen Temp., E. H. GRIFFITHS (*Rep. Brit. Assoc.* 1890, 130); mit dem Normalthermometer zwischen 444° und -190°. M. W. TRAVERS u. A. G. C. GWYER (*Proc. Roy. Soc.* 74, (1905) 528; *Z. physik. Chem.* 52, (1905) 437). Vergleich von Rowlands' Hg-Thermometern mit Callendar-Griffiths' Pt-Thermometern: WAIDNER u. F. MALLORY (*Johns Hopkins University Circ.* 16, (1897) 42; *Phil. Mag.* [5] 44, (1897) 165; 48, (1899) 1); *Phys. Rev.* 8, (1899) 193). — Platinwiderstände und Petroläther-Thermometer: HOLBORN (*Z. Instrum.* 19, (1899) 123; *Ann. Phys.* [4] 6, (1901) 242). Reduktion von tiefen Temp. des Platinwiderstandsthermometers auf Luftthermometer: J. D. H. DICKSON (*Phil. Mag.* [5] 45, (1898) 525). Vergleich der Thermo-EMK. mit dem Widerstand: H. M. TORY (*Rep. Brit. Assoc.* 1897, 588).

$\beta^4$ ) *Untersuchungen und Kontrolle.* — Allgemeine Unters. von Platinwiderstandsthermometern: C. CHREE (*Proc. Roy. Soc.* 67, (1900) 3). Prüfung des Thermometers von Siemens: WILLIAMSON, THOMSON, MAXWELL, FOSTER, ABEL, JENKIN, SIEMENS, SABINE (*Rep. Brit. Assoc.* 1874, 242). Kontrolle von Platinthermometern: PHYSIK.-TECHN. REICHANST. (*Z. Instrum.* 14, (1894) 304). Vergleich von Thermometern verschiedener Reinheitsgrade: A. TORY (*Phil. Mag.* [5] 50, (1900) 421).

$\beta^5$ ) *Konstruktives und Apparatives.* — R. APLEYARD (*Chem. N.* 72, (1895) 267; *Phil. Mag.* [5] 41, 62; C.-B. 1896 I, 465); T. BARNES u. D. MCINTOSH (*Phil. Mag.* [6] 6, 350; C.-B. 1903 II, 781); H. F. W. BURSTALL (*Phil. Mag.* [5] 40, (1895) 282); H. L. CALLENDAR (*Phil. Mag.* [5] 32, (1891) 104; *Z. angew. Chem.* 1892, 428; *Z. physik. Chem.* 8, (1891) 572); A. CAMPBELL (*Phil. Mag.* [6] 9, (1905) 713); A. A. DECKERT (*Electrochem. Z.* 18, 91, 126, 160; C.-B. 1912 I, 1414); E. HAAGN (*Z. angew. Chem.* 20, (1907) 565); HARRIS (*Electr.* 62, (1908) 430); W. C. HERAEUS (*D. R.-P.* 186 021 (1906); C.-B. 1907 II, 1041); KUČERA (*Physikal. Z.* 2, (1901) 381); SIEMENS (*Dingl.* 217, 291; C.-B. 1875, 642); J. G. L. STERN (*Z. physik. Chem.* 65, 667; C.-B. 1909 I, 1239); M. THIESSEN (*Z. Instrum.* 23, (1903) 363); A. W. WITKOWSKI (*Phil. Mag.* [5] 41, (1896) 312).

$\beta^6$ ) *Anwendungsgebiete.* — Allgemeines über Temp.-Messungen mit Platinwiderstandsthermometern: H. L. CALLENDAR (*Phil. Mag.* [5] 47, (1899) 191, 519; *Z. Instrum.* 19, (1899) 185). Ueber Widerstandsmessung dabei: H. EDWARDS (*Proc. Am. Acad.* 40, (1905) No. 14; *Contrib. Jefferson Phys. Labor.* 2, (1904) 549). Erleichterung von Temp.-Messungen damit. E. B. H. WADE (*Proc. Cambridge Phil. Soc.* 9, (1898) 526; *Wied. Ann. Beibl.* 23, (1899) 693). Kalibrierung durch den Sdp. des Schwefels. CALLENDAR u. E. H. GRIFFITHS (*Proc. Roy. Soc.* 49, (1890) 56; *Phil. Trans.* [A] 182, (1892) 43, 119). Vorschläge für eine auf dem Platinwiderstandsthermometer beruhende Temp.-Skala. CALLENDAR (*Rep. Brit. Assoc.* 1899, 242). Bestimmung hoher Temp., C. T. HEYCOCK u. F. H. NEVILLE (*J. Chem. Soc.* 57, (1890) 376; 67, (1895) 160, 1024; *Phil. Trans.* [A] 189, (1897) 25); niedriger. GRIFFITHS u. G. M. CLARK (*Proc. Cambridge Phil. Soc.* 8, (1892) 2; *Phil. Mag.* [5] 34, (1892) 515); J. DEWAR (*Proc. Roy. Soc.* 73, (1904) 244). Kalorimetrische Messungen. W. JAEGER u. H. VON SZEINWEHR (*Verh. d. physik. Ges.* 5, (1903) 353; *Z. Instrum.* 26, (1906) 237). Anwendung bei der exakten Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalents, GRIFFITHS (*Phil. Trans.* [A] 184, (1893) 361); bei Mol.-Gew.-Best. mittels Sdp.-Erhöhung anstelle des Beckmannschen Thermometers, H. T. BARNES, E. H. ARCHIBALD u. D. MCINTOSH (*J. Am. Chem. Soc.* 27, 47; C.-B. 1905 I, 709); zur Bestimmung einiger Sdpp. und Schmp., GRIFFITHS (*Phil. Trans.* [A] 182, (1891) 143; *Chem. N.* 63, (1891) 1; *J. Chem. Soc.* 60, (1891) 1146; *Z. anal. Chem.* 31, (1892) 549); des Sdp. des Wasserstoffs, DEWAR (*Proc. Roy. Soc.* 64, 227; *Proc. Chem. Soc.* 15, 70; C.-B. 1899 I, 819, 916); der Verbrennungswärme organischer Substanzen, E. FISCHER u. F. WREDE (*Ber. Berl. Akad.* 1908, 129; C.-B. 1908 I, 932); in der Metallurgie. R. A. HADFIELD, J. E. STEAD u. B. H. BROUGH (*Ir. Steel Mag.* 1904, 77; *Report to Iron and Steel Inst.*; *Electr.* 53, (1904) 557).

$\beta^7$ ) *Weitere Literaturnachweise.* — [Zum Teil nach WÄDNER u. BURGESS.] — BARNES (*Ice Formation, London* 1906; *Trans. Am. Electrochem. Soc.* 2, (1906) 197); BARUS (*Rapports au Congrès Intern. de Phys., Paris* 1900, I, 170); O. M. BECKER (*Eng. Mag., Mai-Juni* 1909); E. BRAUN (*Elektrot. Z.* 9, 421; *Z. angew. Chem.* 1888, 570; *J. B.* 1888, 371); BURSTALL (*Proc. Inst. Mech. Eng.* 1901, 1031); H. L. CALLENDAR (*Iron Steel Inst.* 1892, 164; *St. u. Eisen* 12, 606; C.-B. 1892 II, 385; *El. Rev. Lond.* 2. Septemb. 1910; *El. World* 56, (1910) 692); H. L. CALLENDAR u. W. E. DALBY (*Proc. Roy. Soc.* [A] 80, (1907) 57); H. L. CALLENDAR u. E. A. GRIFFITHS (*Chem. N.* 63, 1; C.-B. 1891 I, 252); CALLENDAR u. NICHOLSON (*Proc. Inst. C. E.* 1898, 131); CAREY FOSTER (*Nat. So.* 60, (1894) 399); P. CHROUSTHOFF (*Compt. rend.* 131, (1900) 883; 132, (1901) 955); C. R. DARLING (*Engng.*, 14. Juni 1907); H. DARWIN (*Astrophys. J.* 20, (1904) 347; *Engng.* 79, (1905) 329); H. C. DICKINSON u. E. F. MUELLER (*Bull. Bur. Stand.* 3, (1907) 641); F. DREYRA (*Ann. Polyt. Inst. Pétersb.* 3, (1905) 515); GRIFFITHS (*Nat.* 53, (1896) 389); B. HOPKINSON (*Engng.* 81, (1906) 777; *Phil. Mag.* [6] 13, (1907) 84); E. T. NORTHRUP (*Proc. Am. Inst. E. E.* 25, (1906) 219; *Proc. Am. Electrochem. Soc., Mai* 1909); A. A. RAMBAUT (*Phil. Trans.* [A] 195, (1898) 235); W. ROSENHAIN (*Electro-Chem., Juni* 1901); H. SCHUTZ (*Z. Ver. d. Ingen.*, 30. Januar 1904); J. S. SHEARER (*Phys. Rev.* 15, (1902) 243); C. W. WÄDNER (*Proc. Soc. Engs., Western Penns.* 20, (1904) 313); WÄDNER u. DICKINSON (*Phys. Rev.* 19, (1904) 51); WHIPPLE (*Proc. Cleveland Inst. Eng., Dezember* 1904; *Engng.* 80, (1905) 813; *J. West. Soc. Eng., April* 1907; *Iron Age*, 7. Februar 1907).

$\gamma$ ) *Optische Temperaturmessung.* — Eine Tabelle, in der die Farbe des Pt bei verschiedenen, mit dem Luftthermometer gemessenen Temp. angegeben ist, stellte POUILLET (*Compt. rend.* 3, (1836) 782) zusammen. Spektrometrische Messung hoher Temp. durch Platinfolie: A. CROVA (*Compt. rend.* 87, 979; *J. B.* 1878, 68). [Neuere Angaben über den Zusammenhang der von glühendem Pt ausgehenden Strahlung mit der Temp. s. S. 89.]

d) *Verschiedenes.* — Zur Bestimmung von hohen Schmpp. legt man eine geringe Menge der Substanz auf einen Platindraht und erhitzt ihn durch einen stetig stärker werdenden elektrischen Strom, bis die Probe schm. Die Kalibrierung erfolgt durch bekannte Schmpp. Gemessen wird die Stromstärke oder die Verlängerung des Drahts. JOLY bei O. D. CHWOLSON (*Lehrb. Physik, Braunschweig* 1905, III, 70). Der Apparat ist bequem und liefert genaue Ergebnisse. W. RAMSAY u. N. EUMORPHOPOULOS (*Phil. Mag.* [5] **41**, (1896) 360). S. a. C. H. BURGESS u. A. HOLT (*Proc. Roy. Soc.* [A] **74**, (1904) 289; *C.-B.* 1905 I, 208). — Die Verwendung der Ausdehnung des Pt durch die Wärme zur Temp.-Messung wurde vorgeschlagen von TREMESCHINI (*Portefeuille économ. Mach.* **9**, (1884) 64; *Dingl.* **254**, (1884) 158). S. a. H. F. KELLER (*J. Franklin Inst.* **174**, (1912) 542). [Daten über die Abhängigkeit der Ausdehnung des Pt von der Temp. s. S. 78.] — Durch die Schmpp. verschiedener Legierungen von Pt mit Ag und mit Au bestimmte PRINSEP (*Ann. Chim. Phys.* **41**, (1829) 247; *Pogg.* **13**, (1828) 576; **14**, (1828) 529) höhere Temp. Ueber diese Art der Temp.-Messung (Pt-Au-Legierungen) s. a. ERHARDT (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **38**, (1879) 126); ANONYMUS (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **41**, (1882) 477; **45**, (1886) 119, 343; **46**, (1887) 150); SEGER (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **44**, (1885) 181, 303; **45**, (1886) 215). — Anwendung von Pt in Pyrometern: J. C. HOADLEY (*J. Franklin Inst.* [3] **84**, (1882) 91, 169); in einem Wasserkalorimeter: HOADLEY (*J. Franklin Inst.* [3] **84**, (1882) 252; *Chem. N.* **47**, (1883) 171). — Ueber die teilweise Vorwegnahme des Daniell'schen Platinpyrometers durch Guyton s. ANONYMUS (*Edinb. J. Sc.* **2**, (1825) 338). — Zusammenstellung der Anwendungen in der Thermometrie: F. FISCHER (*Dingl.* **225**, 272; *C.-B.* 1877, 760).

d) *Verschiedene elektrische Anwendungen.* — S. a. unter B, c), C, a) und C, b).] — Unters. über die Eignung des Pt-Ir-Drahts zur Anfertigung von Normalwiderstandseinheiten: J. KLEMENČIČ (*Ber. Wien. Akad.* [II] **97**, 838; *Chem. Ztg.* **12**, 1080; *J. B.* 1888, 369). Widerstände aus Stein mit einer Pt-Si-Decke von Heraeus: F. HABER (*Z. Elektrochem.* **7**, 269; *C.-B.* 1900 II, 1253). Pt-Si-Widerstände: V. RODT (*Elektrot. Z.* **21**, (1900) 847). Die Ausdehnung eines Platinsilberdrahts durch die Joule'sche Wärme von Wechselströmen wird in den Hitzdrahtmeßinstrumenten von Hartmann u. Braun zur Messung der Stromstärke von Wechselströmen benutzt. L. GRAETZ (*Die Elektrizität und ihre Anwendungen*, 11. Auflage, Stuttgart 1904, 384). — Ventilzelle Al-Pt in 10%ig. Lsg. von Alaun: A. CAPPADORO (*Gazz. chim. ital.* **36**, (1906) II, 693; *C.-B.* 1907 I, 1302). Pt als Gleichrichter: CAMPETTO (*Atti di Torino* 1901, 251). S. a. die Angaben von W. L. HILDBURGH (*J. Am. Chem. Soc.* **23**, 300; *C.-B.* 1900 II, 75); J. L. R. MORGAN u. HILDBURGH (*J. Am. Chem. Soc.* **23**, 304; *C.-B.* 1900 II, 76); MORGAN u. W. A. DUFF (*J. Am. Chem. Soc.* **22**, 331; *C.-B.* 1900 II, 362). [Näheres bei Elektrolyse, Abschnitt C, d), S. 208.] — Als Detektor: L. W. AUSTIN (*Bull. Bur. Stand.* **2**, (1906) 261). — Konterbatterie aus Pt für Telegraphenlinien: H. JACOBI (*Compt. rend.* **49**, (1859) 610). — Herst. von Kontaktplättchen oder -stiften aus Platin: SIEMENS u. HALSKE (*D. R.-P.* 203 904 (1907); *C.-B.* 1908 II, 1756). — Ein Kontakt Pt-Chalcopyrit hat sich bewährt zum Empfang der drahtlosen Signale. C. TISSOT (*Compt. rend.* **147**, 237; *C.-B.* 1908 II, 1228).

B. *Zur Herstellung von Gegenständen für chemische Operationen.* a) *Als Gefäßmaterial.* a) *Allgemeines.* — Das Pt hat für chemische Gerätschaften die folgenden Vorzüge vor anderen Metallen: Es widersteht gleich dem Au und Ag der Oxydation an der Luft beim Glühen und ist dabei fester und strengflüssiger; es wird weder von S noch von Hg angegriffen; es löst sich nicht in einfachen Säuren, sodaß HNO<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> darin gekocht werden können; auch in Königswasser löst es sich viel langsamer als Au. Um Platingefäße zu prüfen, koche man sie zuerst mit HCl und dann mit HNO<sub>3</sub> aus, und untersuche ob und was diese Säuren daraus aufnehmen. STIEREN (*Repert.* **39**, (1827) 1). — Neue Platintiegel erleiden, ehe durch wiederholtes Glühen das Gew. ziemlich konstant bleibt, beim Glühen anfänglich bedeutende Gewichtsverluste, TH. BEILSTEIN (*J. russ. phys. Ges.* **12**, 298; *C.-B.* 1880, 614); wegen eines Gehalts an Os. Durch das allmähliche Entweichen des Os erklärt sich auch das allmähliche Spröde- und Brüchigwerden der Platintiegel. G. C. WITTSTEIN (*Dingl.* **179**, (1866) 299; *Arch. Pharm.* [2] **125**, (1866) 242; *Vierteljahrsschr. prakt. Pharm.* **15**, (1866) 14; *Z. anal. Chem.* **5**, (1866) 98). Beim Glühen über einer ruhenden oder mit nur ungenügender Luft vermischten Flamme bedeckt sich Pt oberflächlich mit Platinkarbid, das in den luftreicheren Teilen der Flamme wieder verbrennt und die Oberfläche des Pt matt und aufgelockert zurückläßt. Diese vorübergehende B. von Platinkarbid veranlaßt,

insofern es selbst oder das bei seiner Verbrennung übrigbleibende lockere Pt durch die Flamme fortgerissen wird, den Gew.-Verlust der Platintiegel beim Glühen (nicht ein Os-Gehalt des Pt). S. hierzu im einzelnen BERZELIUS (*Lehrb.* 3. Aufl., 3, 240); STOLBA (*Polyt. Notizbl.* 25, 365; *Abh. böhm. Ges.* [6] 4, 4; *Dingl.* 198, 177; *Chem. N.* 22, 275; *Z. anal. Chem.* 10, 333; *J. B.* 1870, 923). — Zur Schonung der Platingefäße ist Folgendes zu beachten: Sie werden angegriffen durch wss. Cl und Gemische von HCl mit  $\text{HNO}_3$  oder  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  und ihren Salzen, mit Braunstein und andern Peroxyden. Man darf darin kein Metall nahe bis zum Schmp. erhitzen, sonst bildet es mit dem Pt eine schmelzbare Legierung und durchbohrt das Gefäß, besonders leicht As, Sb, Te, Bi, Zn, Cd, Sn, Pb, und bei stärkerer Hitze auch Cu und Ag. Ebenso wirken die Oxyde dieser Metalle, auch die Arsenate und Antimonate, wenn ein reduzierender Körper vorhanden ist, wie C oder CO, besonders beim Weißglühen, in welchem Falle auch die Oxyde des Ni, Co und Cu schaden können. Beim Schm. von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und Phosphaten in Pt besteht dieselbe Gefahr, sofern bei Einw. von C leichtflüssiges Platinphosphid entsteht. Beim Schm. eines Alkalisulfids oder -cyanids in Pt wird viel davon aufgenommen. Beim Glühen der Platintiegel im freien Kohlenfeuer tritt aus der Kohlenasche reduziertes Si in den Tiegel und macht ihn spröde und zum Reißen geneigt. Beim Glühen von KOH oder  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in Pt oxydiert sich dieses langsam, aber doch schneller als Ag oder Au, unter B. von Kaliumplatinoxyd; ebenso bei NaOH und noch mehr bei LiOH. In reinen Platingefäßen darf man, bei Abhaltung reduzierender Stoffe,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  schm. STIEREN. Erst nach mehr als 1000 Schmelzungen werden sie spröde. Enthalten sie aber As, wie dieses bei der Darst. nach dem Jannetty'schen Verfahren der Fall ist, so werden sie zwar nicht durch die aus Knochenasche durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , aber durch die aus P durch  $\text{HNO}_3$  dargestellte  $\text{H}_3\text{PO}_4$  angegriffen. Sie laufen zuerst blau an und werden zerfressen bis zur Durchlöcherung. Hierbei färbt sich die schm.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  gelb und bedeckt sich mit einem metallglänzenden Schaum, der dann unter brauner Färbung der Säure verschwindet. Aus der in W. gelösten Säure fällt  $\text{H}_2\text{S}$  Platinsulfid mit Arsensulfid. STIEREN. Die chemische Zus. der Platintiegel spielt bei ihrer Zerstörung durch Phosphoranalysen keine Rolle. W. C. HERAEUS (*Z. angew. Chem.* 1902, 917; *C.-B.* 1902 II, 1013). Die Haltbarkeit von für Phosphoranalysen verwendeten Platintiegeln ist beträchtlich größer, wenn sie, statt über der Flamme, im elektrischen Tiegelofen erhitzt werden. F. HAUSSDING (*Chem. Ztg.* 30, 60; *C.-B.* 1906 I, 874). — GAY-LUSSAC u. THÉNARD (*Recherches* 1, 292) nahmen wahr, daß Platintiegel beim Schm. von schwefelsäurehaltiger Borsäure darin schnell durchlöchert wurden. Wahrscheinlich enthielten auch ihre Tiegel As. Wenigstens hat GMELIN diese Schmelzung häufig ohne Beschädigung der Tiegel vorgenommen. — Leichte Zerstörbarkeit von Platingefäßen: G. BISCHOF (*Schw.* 64, 123; *Pharm. C.-B.* 1832, 126). Ursache der Zerstörung von Platingefäßen: W. C. HERAEUS (*Z. angew. Chem.* 20, 1892; *C.-B.* 1907 II, 1886). Abnutzung von Platinschalen: P. VIETH (*Analyst* 13, 122; *Z. angew. Chem.* 1888, 453; *C.-B.* 1888, 1147). Anwendung von Schutztiegeln um die gebrauchten Platintiegel: aus Platin, FR. STOLBA (*Ber. Böhm. Ges.* 1873, 325; *Z. anal. Chem.* 13, 309; *C.-B.* 1874, 114); aus Nickel, THORNTON JR. (*J. Ind. Eng. Chem.* 3, (1911) 419); aus Magnesit, DOERINKEL (*Metall.* 8, (1911) 202). Schutzkapseln für Platinschalen und Schmelztiegel: H. PETRZILKA (*Z. angew. Chem.* 1894, 255; *Z. anal. Chem.* 33, 724; *C.-B.* 1894 I, 986). — Anfertigung von Platintiegeln durch Faltung von Folie wie Filtrierpapier. H. N. WARREN (*Chem. N.* 64, (1891) 146; *Z. anal. Chem.* 31, (1892) 310). — Verbesserte Platingefäße: M. PRENTIA (*Ber.* 10, (1871) 1170). — Platinschale mit Zuglöhern und Schornstein: A. HEDEBRAND (*Z. Unters. Nahr.-Genussm.* 5, 719; *C.-B.* 1902 II, 721). — Verwendung als Wagschale, Scheibe oder Tiegelnchen bei der Nernst'schen Mikrowage. W. NERNST u. E. H. RIESENFELD (*Ber.* 36, 2086; *C.-B.* 1903 II, 521). Als Rohr zur Best. von Dampfdichten. F. EMICH (*Monatsh.* 24, (1903) 747; *C.-B.* 1904 I, 4). — Zur Kodz. von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei der technischen Gewinnung und Abnutzung dabei: E. ANDREOLI (*Revue univ.* 1895; *Dingl.* 295, 208; *C.-B.* 1895 I, 681); ANONYMUS (*Dingl.* 221, (1876) 384); ANONYMUS (*Chem. Ind.* 1, (1878) 194; *Dingl.* 230, (1878) 511); BEILSTEIN (*Die chem. Großindustrie auf d. Weltausstell. zu Wien 1873; C.-B.* 1874, 176); F. BODE (*Dingl.* 220, 334, 336; *C.-B.* 1876, 473; *Dingl.* 221, (1876) 82, 541; 225, (1877) 281; *J. Chem. Soc.* 30, (1876) 674; *Dingl.* 223, (1877) 299; 228, (1878) 249); BURGMEISTER (*Z. angew. Chem.* 1892, 384); E. HARTMANN u. F. BENKER (*Z. angew. Chem.* 1903, 1150; *C.-B.* 1904 I, 226); R. HASENCLEVER (*Ber.* 5, (1872) 506); W. C. HERAEUS (*Z. anorg. Chem.* 1, (1892) 475; *Z. angew. Chem.* 1892, 300; 1903, 1201; *C.-B.* 1904 I, 324); F. W. KALBFLEISCH (*D. R.-P.* 1005 (1877); *Ber.* 11, 249, 999; *C.-B.* 1878, 480; L. KESSLER (*Dingl.* 221, (1876) 85); F. KUHLMANN (*Bull. soc. chim.* [2] 33, (1880) 50, 97; *Dingl.* 237, (1880) 253);

LAMY (*Bull. soc. chim.* [2] 25, (1876) 279); G. LUNGE (*Eng. Min. J.* 53, (1892) 374; *J. Soc. Chem. Ind.* 11, (1892) 522; *Z. angew. Chem.* 1894, 133; C.-B. 1894 I, 748); G. SIEBERT (*Z. angew. Chem.* 1893, 346); J. WEINECK (*Z. angew. Chem.* 1892, 34). — Kritik über Abdampfschalen. H. R. PROCTER (*Collegium* 1910, 455; C.-B. 1910 II, 1955). — Extraktionsapparat zur Unters. von Fleischextrakt und ähnlichen Stoffen. H. N. WARREN (*Chem. N.* 61, 15; C.-B. 1890 I, 361). — Korrektion des Platintiegelgewichts. F. MOHR (*Z. anal. Chem.* 12, (1873) 150). — Platintiegel zur Alkali-Best. nach Lawr. Smith; J. KOENIGSBERGER (*Chem. Ztg.* 24, 690; C.-B. 1900 II, 689). — Apparat von Johnson, Matthey u. Co. für Goldproben: ANONYMUS (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 29, 325; C.-B. 1870, 628). Vorrichtung aus Pt zum Probieren der Au-Legierungen. BEILSTEIN (*Die chem. Großindustrie auf d. Weltausstell. zu Wien 1873*; C.-B. 1874, 176). — Apparat (Platinröhre) zur Best. von C in Stahl. A. B. CLEMENCE (*J. Franklin Inst.* 86, (1883) 370; *Chem. N.* 48, (1883) 206; *Dingl.* 254, (1884) 77); *Z. anal. Chem.* 23, (1884) 203; *J. B.* 1883, 1554; 1884, 1691). — Tiegel zur Verbrennung von Kohlenstoff. SHINNER (*J. Am. Chem. Soc.* 21, 557; C.-B. 1899 II, 458); J. V. R. STEHMANN (*J. Am. Chem. Soc.* 25, 237; C.-B. 1903 I, 944). Verbrennungsröhren aus Platin: W. D. HERMAN (*Chem. N.* 34, (1876) 81); C. J. H. W. (*Chem. N.* 34, (1876) 67; *Am. Chemist* 7, (1877) 362). Veraschen im Platintiegel: H. von JÜPTNER (*Chem. Ztg.* 13, 1303; C.-B. 1889 II, 1011). Platinveraschungsröhren: P. SOLTSIEN (*Pharm. Ztg.* 42, 293; C.-B. 1897 I, 1081). — Gefäße aus platinisiertem Porzellan durch Auftragen einer Schicht Glanzplatin, Einbrennen, galvanische Verstärkung. H. v. HELMOLT (*D. R.-P.* 92 707 (1895); C.-B. 1897 II, 605).

β) *Reinigung.* — Zur Reinigung von Platintiegeln glüht man sie mit einem Brei von Borax und  $K_2CO_3$ , bis zum Schmelzen des Flusses und läßt sie einige Stunden unter verd.  $H_2SO_4$ , die den Fluß löst. WOLLASTON. Oder man setzt die zu reinigenden Tiegel in einander, den kleineren in den größeren, bringt in jeden etwas  $KHSO_4$ , erhitzt, sodaß die geschm. M. die Tiegel innen und außen umgibt, und wäscht mit Wasser. GMELIN. Fe, das sich im Pt des Handels regelmäßig findet, entfernt man durch Rotglühen in  $NH_4Cl$ -Dampf, so lange sich das  $NH_4Cl$  noch gelb färbt, wobei das Pt matt und viel weißer wird. Das Platingefäß muß dann mit Hilfe eines Opals auf der Drehbank wieder poliert werden. STAS. Oder man entfernt Fe und andere Verunreinigungen, die sich weder durch HCl noch durch  $KHSO_4$  ausziehen lassen, durch Ammoniummagnesiumchlorid, das man in dem Tiegel bis zum Verjagen des  $NH_4Cl$  und hierauf noch eine Stunde lang zum heftigsten Glühen erhitzt. SONSTADT (*Chem. N.* 13, 145; *J. Franklin Inst.* [3] 52, 69; *J. B.* 1866, 267). Man schm. mit einem Gemenge gleicher Teile von Borsäure und Kaliumborfluorid. F. STOLBA (*Abh. böhm. Ges.* [6] 4, (1870) 4; *Chem. N.* 22, (1870) 275; *Z. anal. Chem.* 10, (1871) 333; *Dingl.* 198, (1870) 177; *Ber. böhm. Ges.* 1876, 220; *Z. anal. Chem.* 16, (1877) 95). Natriumamalgam zur Reinigung: F. G. (*Chem. N.* 2, (1860) 286; *J. prakt. Chem.* 83, (1861) 272; *Dingl.* 161, (1861) 75; *J. Franklin Inst.* [3] 41, (1861) 390; 42, (1862) 180). Neue Platingefäße reibt man mit Sand und verd.  $NH_3$  aus, legt in konz. HCl, spült mit W. und glüht zur Entfernung eines eventuellen Gehalts an Os längere Zeit stark. VON KALECSINSKY (*Musprati's Chemie* 1900, VII, 322). Zu Flammenfärbungsversuchen benutzte Drähte reinigt man durch Anschmelzen einer Boraxperle, ihr Abfalllassen und Ausglühen. L. L. DE KONINCK (*Bull. soc. chim. Belg.* 24, (1910) 197). Platinveraschungsschälchen, die stark Kohle angesetzt haben, erhalten ihren früheren Glanz durch Erhitzen mit deutschem oder englischem Steinkohlenteerpech, wobei sie höchstens 0,3 bis 0,4 mg an Gew. verlieren. A. JABS (*Chem. Ztg.* 36, 422; C.-B. 1912 I, 1649). Die Entfernung von geschm. Massen aus den Tiegeln ist leichter bei möglichst glatt polierten Gegenständen als bei rauhen. BENDER (*Z. anorg. Chem.* 18, (1905) 1025). Kunstgriffe zum Herausbringen von Schmelzen geben an C. STÖCKMANN (*Z. anal. Chem.* 15, (1876) 283); DE KONINCK (*Z. angew. Chem.* 1888, 569; *Z. anal. Chem.* 29, (1890) 165; *Chem. N.* 59, (1889) 121; *J. Soc. Chem. Ind.* 7, (1888) 869; C.-B. 1888, 1521; *J. B.* 1888, 2609); F. P. TREADWELL (*Kurz. Lehrb. anal. Chem.*, 3. Aufl., Leipzig 1905, II, 356); HILLEBRAND bei TREADWELL. — Sehr wichtig ist es, nach der Reinigung durch Scheuern mit rundkörnigem Seesand die Politur und dichte Oberfläche wiederherzustellen. BERZELIUS (*Lehrb. Chemie*, 4. Aufl., 1841, X, 516); O. L. ERDMANN (*J. prakt. Chem.* 79, 118; *J. B.* 1860, 205); VON JÜPTNER (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* 31, (1883) No. 39); SIEBERT (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 47, (1888) 114). Zur Anfeuchtung des Sandes mit roher konz. HCl statt mit W. vgl. LUNGE (*Chem.-techn. Untersuchungsmethoden* 1904, I, 35). Die Verwendung von  $NH_3$  zu diesem Zweck empfiehlt VON KALECSINSKY. — Zur Regeneration von brüchigem Platinsilicid ist die Anwendung von  $NH_4F$  rationeller als die von Flußspat. FOEHR (*Chem. Ztg.* 14, 768; C.-B. 1890 II, 177).

γ) *Reparaturen.* — Durchlöcherte und sonst beschädigte Platingefäße lassen sich durch Schweißen reparieren. Dazu ist frische Oberfläche, starke Glühhitze und angemessener Hammerschlag erforderlich. Man schabt die Oberfläche mit einer scharfen Feile blank und glatt, aber darf sie nicht polieren, da, wie schon WOLLASTON (*Pogg.* 16, (1829) 160) angab, polierte Flächen sich nicht mehr vollständig vereinigen. Auch dürfen keine Eisenflecke

oder Rost auf die Fläche kommen, sodaß diese vorher nicht mit einem eisernen Hammer geschlagen werden darf. Zur vollkommenen Schweißung gehört Weißglut. Doch fängt das Pt schon bei Rotglut aneinander zu kleben an. Während man die Vereinigung durch den Hammerschlag bewirkt, müssen die Stücke wenigstens noch rot glühen. Der Schlag darf nur mäßig sein, nicht so stark, daß das Metall dabei ausgedehnt wird. Ein kurzer fester Schlag, der so schnell wie möglich nach dem Herausnehmen aus dem Feuer erteilt wird, reicht meist hin. Kleinere Stücke erhitzt man vor dem Lötrohr oder der Gaslampe mit dagegen gehaltener Kohle, größere in der Esse. — Ueber einen Riß am Rande des Tiegels hängt man ein umgebogenes schmales Stück Platinblech, drückt es fest, umwickelt den Tiegel unten mit Eisendraht, bringt ihn hieran mittels einer Zange ins Feuer, hierauf, wenn er weißglüht, auf den Dorn, und erteilt mit einem glatten breiten Hammer einen mäßigen Schlag. Ist die Schweißung nicht vollständig, so wiederholt man die Arbeit. — Hat ein Tiegel ein kleines Loch, so steckt man das Ende eines passenden Platindrahts hindurch, klopft ihn hier breit, zwickt ihn auf der anderen Seite mit der Zange ab und klopft ihn auch hier breit. Diese Niete vereinigen sich bei Weißglut völlig durch einen Hammerschlag. — Bei größeren Löchern schmiedet man ein passendes Stück Platinblech aus, befestigt es durch eine oder mehrere Niete, für welche die Löcher vorgebohrt werden, und schweißt. C. M. MARX (*Schw.* 66, (1832) 159; *Ann.* 8, (1833) 182; *Berz. J. B.* 13, (1834) 107). Ueber das Ausbessern von Platingefäßen s. a. TH. GARSIDE (*Chem. N.* 38, 65; *Chem. Ztg.* 2, 371; C.-B. 1878, 666); H. J. SEAMAN (*Eng. Min. J.* 37, 421; *Chem. Ztg.* 8, 933; *J. B.* 1884, 1687); SWEETLAND (*Rev. Mét.* 3, (1906) 578). — Verwendung durchlöcherter Platintiegel: VOGEL (*N. Repert.* 17, (1868) 275; *Z. anal. Chem.* 8, (1869) 449). — Löten: W. C. HERAEUS (*Z. Instrum.* 11, 262; C.-B. 1891 II, 371); mit Platin, MATTHEY (*Chem. N.* 39, (1879) 175); mit  $\text{AuCl}_3$ , J. W. PRATT (*Chem. N.* 51, 181, 248; *Ber.* 18, 320; *J. B.* 1885, 1999) [Prioritätsreklamation dagegen: G. T. H. (*Chem. N.* 51, (1885) 239)]; *J. Pharm. Chim.* [5] 20, (1889) 276; *Pharm. Post* 22, (1889) 814; C.-B. 1890 I, 10; mit Quarz, G. BERLEMONT (*Acad. sci.*, 6. Mai 1912); von platinieren Gläsern: W. C. RÖNTGEN (*Pogg.* 150, (1873) 331; *Chem. N.* 30, 187; C.-B. 1874, 76). Goldgelödete Platingefäße: J. L. SMITH (*Am. Chemist* 5, (1874) 213; *Chem. N.* 31, (1875) 55; *Dingl.* 219, (1876) 183; *Z. anal. Chem.* 14, (1875) 329).

b) *Filtrierapparate und Filtermasse.* — Als Filtriergefäß empfiehlt einen unten perforierten Platintiegel mit einer Füllmasse von Filz oder Asbest F. A. GOOCH (*Proc. Am. Acad.* 13, (1878) 342; *Chem. N.* 37, (1878) 181; *Am. Chem. J.* 1, (1879) 317). Einen Filtertiegel aus Pt besonderer Konstruktion beschreibt VOLLERS (*Chem. Ztg.* 29, (1905) 1088). Schnellfiltration durch Platinfilter: W. JAGO (*Am. Chemist* 6, 351; *J. B.* 1876, 959). Ueber Filtrierapparate aus Pt s. a. C. G. MOSANDER (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 14, (1857) 263) und W. LENZ (*Z. anal. Chem.* 27, (1888) 573). — Zum Schutz gegen Reißen der Papierfilter bei Filtration unter Druck empfiehlt BUNSEN (*Ann.* 148, (1868) 274) den Platinokonus, DALE (*Chem. N.* 20, (1869) 128) ein Drahtgeflecht aus Pt. Vgl. hierzu auch GRUNER (*Z. anal. Chem.* 9, (1870) 68); B. J. GROSJEAN (*Chem. N.* 45, (1882) 167). Anwendung von Platinokussen in Rippentrichtern: W. HEMPEL (*Z. anal. Chem.* 19, (1880) 334). Direkt zum Filtrieren verwendbarer Platinokonus: A. GAWALOWSKI (*Z. anal. Chem.* 23, 372; C.-B. 1884, 729). Als Einsatz in Filtriertrichter eignen sich Platinsiebe besser als durchlochte Glas- oder Porzellanplatten. P. CASAMAJOR (*Z. anal. Chem.* 26, (1887) 237). — Anwendung von durchlöcherter Platinscheiben bei umgekehrter Filtration mit Saugpumpe: P. CASAMAJOR (*J. Am. Chem. Soc.* 3, (1881) 125; 8, (1886) 17; *Chem. N.* 45, (1882) 148; 46, (1882) 8; 53, (1886) 194); BRAUNER (*J. Chem. Soc.* 55, (1889) 392; *Monatsh.* 10, (1889) 427). — Als Filtermasse wurde Platinschwamm schon empfohlen von BERZELIUS (*Lehrb. Chem.*, 4. Aufl., 1841, X, 264). Seine Anwendung im Goochtiegel statt des Asbests riet dann CH. E. MUNROE (*J. Am. Chem. Soc.*; *Chem. N.* 58, 101; C.-B. 1888, 1302) an. Nach H. NEUBAUER (*Z. angew. Chem.* 1898, 923) wird eine Schicht des Schwamms auf dem Boden der Goochtiegel in durchaus fester und dabei porös durchlässiger Form festgebrannt. W. C. HERAEUS (*Z. angew. Chem.* 1900, 745; C.-B. 1900 II, 543). Solche Tiegel kann man sich leicht selbst herstellen. SNELLING (*J. Am. Chem. Soc.* 31, 456; C.-B. 1906 I, 1633). Pt-Schwamm im Filterschälchen gestattet gegenüber Asbest besseres Filtrieren, nimmt bald konstantes Gew. an, läßt sich leichter reinigen und erleichtert eine Weiterbehandlung der Ndd. Nachteilige Wrkgg. durch Katalyse oder Zerstäubung treten nicht auf. Die Herst. erfolgt durch wiederholtes Aufsichten, Glühen und Feststampfen von  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ . J. DONAU (*Monatsh.* 32, (1911) 1115; C.-B. 1912 I, 852). Ueber die Verwendung von Platinschwamm als Filterschicht im Goochtiegel s. a. H. J. F. DE VRIES (*Chem. Weekbl.* 6, 816; C.-B. 1909 II, 2058). Lösungsmittel für den Munroetiegel: OTIS D. SWETT (*J. Am. Chem. Soc.* 31, 928; C.-B. 1909 II, 1691).

c) *Elektroanalytische Gebrauchsgegenstände.* — Als Material für Elektroanalysen kommen fast ausschließlich Platinschalen und Platinelektroden in Betracht. Wohl wurden



Ersatzmittel vorgeschlagen [vgl. z. B. A. FISCHER u. O. SCHEEN (*Chem. Ztg.* 34, 477; C.-B. 1910 I, 2034)], haben aber kaum zu nennenswertem Gebrauch geführt. — Platindrahtnetz-elektroden: CL. WINKLER (*Ber.* 32, 2192; C.-B. 1899 II 682; *Chem. Ztg.* 24, 985; C.-B. 1900 II, 1213); H. PAWECK (*Chem. Ztg.* 24, 855; C.-B. 1900 II, 1035); F. W. KÜSTER (*Chem. Ztg.* 24, 986; C.-B. 1900 II, 1213). Statt einer Netzelektrode empfiehlt einen durchlöcherten Cylinder L. BERTIAUX (*Ann. chim. anal.* 18, 129; C.-B. 1913 I, 2075). — Platinelektrode mit äußerster Pt-Ersparnis, genügender Versteifung und nur geringem Spannungsverlust: W. C. HERAEUS (*D. R.-P.* 132 588 (1901); 138 537 (1901); C.-B. 1902 II, 489; 1903 I, 369). — Besondere Elektrodenformen: A. HOLLARD (*Bull. soc. chim.* [3] 23, 291; C.-B. 1900 I, 1242); M. KRAUSE (*Chem. Ztg.* 26, 356; C.-B. 1902 I, 1143); F. MOLLWO PERKIN (*Chem. N.* 88, 102; C.-B. 1903 II, 925); B. NEUMANN (*Chem. Ztg.* 26, 619; C.-B. 1902 II, 474). — Platinmittelelektroden als dichtschießende Scheidewand in Elektrolyten: A. BROCHET u. C. L. BARILLET (*Bull. soc. chim.* [3] 29, 73; *Z. Elektrochem.* 9, 251; C.-B. 1903 I, 429, 1014). — Blanke Anode und platinierter Kathode zur Messung von Ueber- spannungen auch für starke Ströme: J. TAFEL (*Z. Elektrochem.* 8, 604; C.-B. 1902 II, 777). — Verwendung als Elektroden im „Elektrolytchromoskop“ und „Metallchromoskop“: W. VON BOLTON (*Z. Elektrochem.* 9, (1903) 7; C.-B. 1904 I, 7). — Platinierte Elektroden bei Widerstandsbestimmungen: F. KOHLRAUSCH (*Wied. Ann.* 60, (1897) 315). — Platinelektroden zur Best. der Konz. der H- und OH-Ionen (einfache Fixierung, Platinierung einer größeren Anzahl): L. VON LIEBERMANN (*Chem. Ztg.* 35, 972; C.-B. 1911 II, 1297). — Elektroanalyse mit leichten Platinelektroden: F. A. GOOCH u. W. L. BURDICK (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] 34, 107; C.-B. 1912 II, 952).

d) *Verschiedenes.* — Platinschwamm und Meerscham für Tiegel: J. W. DÖBEREINER (*J. prakt. Chem.* 17, (1839) 158). — Platindreiecke: G. JENZSCH (*Dingl.* 151, (1859) 425); C. DE LA HARPE (*Bull. soc. Mulhouse* 55, (1885) 249; *Chem. Ztg.* 9, (1885) 1209). — Glas- und Platinzange: D. FORBES (*Chem. N.* 18, (1868) 155). — Form von Platinpinzetten und -Drähten für Lötrohrversuche: A. VOGEL jr. u. C. REISCHAUER (*Dingl.* 138, (1855) 44). — Schutz gegen Bruch für in Glas eingeschmolzene Platindrähte: W. PALMAER (*Ber.* 32, 2570; C.-B. 1899 II, 898). — Anwendung zur Platinierung von Thermoelement-Porzellan- schutzhöhren zum Schutz gegen Zerstörung (Eintauchen in alkoh. PtCl<sub>4</sub>-Lsg. und Glühen): S. F. SHEMITSCHUSNY bei A. S. GINSBERG (*Z. anorg. Chem.* 59, 349; C.-B. 1908 II, 1201). — Zur Verhütung des Siedeverzugs dienen Rollen aus Pt-Rückständen, deren Flächen mit Königswasser angeätzt sind, W. R. ORNDORFF u. F. K. CAMERON (*Am. Chem. J.* 17, 517; C.-B. 1895 II, 343); Platinschnitzel. R. BERGER (*Chem. Ztg.* 19, 305; C.-B. 1895 II, 760). Als Füllmaterial zur Aufhebung des Siedeverzugs für Mol.-Gew.-Bestimmungen: E. BECK- MANN (*Z. physik. Chem.* 21, (1896) 238; C.-B. 1897 I, 5).

### C. Sonstige auf der Unangreifbarkeit des Metalls beruhende Verwendungen.

a) *Beleuchtungsindustrie.* — Große Mengen von Pt werden als Zuleitungs- drähte für Glühlampen verbraucht, da sich das Pt infolge seines Aus- dehnungskoeffizienten haltbar in Glas einschmelzen läßt. — Eine „Antiplatin- glühlampe“ mit möglichst geringem Verbrauch an Metall empfiehlt F. WALTHER (*Dingl.* 282, (1891) 188). Ueber Cruto's Platinglühlampe s. ANONYMUS (*Dingl.* 256, (1885) 353). Stromleitende Verb. zwischen metallischen Glühfäden und den Zuleitungsdrähten elektrischer Glühlampen: WOLFRAM-LAMPEN-AKTIEN-GESELLSCH. (*D. R.-P.* 209 349 (1908); C.-B. 1909 I, 1622). — Verarbeitung mit W für Glühlampenfäden: SIEMENS u. HALSKE (*D. R.-P.* 204 616 (1907); C.-B. 1908 II, 1904). Zu Beleuchtungszwecken mit B, Si, C oder Ge- mischen davon, sodaß die Zusätze keine Ueberzüge, sondern feste Lsgg. im Metall bilden. H. KUŽEL (*D. R.-P.* 192 290 (1905); C.-B. 1908 I, 80). Zu Glühkörpern aus MgO oder alkal. Erden mit einer leitenden Seele aus Metall. PHARMAC. INSTITUT LUDWIG WILHELM GANS (*D. R.-P.* 108 972 (1898); C.-B. 1900 I, 1151). Ueber Verarbeitung zu Glühkörpern s. a. H. KUŽEL (*D. R.-P.* 194 891 (1905); C.-B. 1908 I, 1008). — Als Kohlenhalterspitze für elektrische Bogenlampen: L. SCHARNWEBER (*D. R.-P.* 35 395 (1885); *Dingl.* 261, (1886) 314).

b) *Zu Heizzwecken und Ähnlichem.* — Als Widerstandsmaterial in elektrischen Oefen, sowohl als Draht, Drahtnetz oder Folie auf Porzellan, Chamotte und ähnlichen Unterlagen, als auch als massives Rohr. — Ein mit einer Paste von MgO und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bekleidetes und mit einem Platindraht umwickeltes Porzellanrohr verwendet GUNTZ (*J. Chim. Phys.* 1, (1903) 177). Vgl. a. J. WRIGHT (*El. furnaces and their ind. applications, London 1904*, 244). Eine von HOLBORN verwandte Konstruktion s. bei K. ARNDT (*Z. Apparatenk.* 3, (1908) 42) [auf welche Arbeit auch in betreff der übrigen Konstruktionen verwiesen sei]. An der Innenwandung des Heizrohrs liegt der Draht bei den Tiegelöfen von DAY u. ALLAN (*Z. physik. Chem.* 54, (1905) 6) und HERAEUS. [Bei ARNDT.] Für höhere Temp. wird nicht mehr Draht, sondern dünne

Folie von 0.07 mm Dicke verwendet. W. C. HERAEUS (*Pharm. Ztg.* 50, 218; *C.-B.* 1905 I, 1289; vgl. a. *Z. Elektrochem.* 8, (1902) 201; E. HAAEN (*Z. Elektrochem.* 8, 509; *C.-B.* 1902 II, 673). Friedrich'scher Platinreagensrohrfen: A. LEROUX (*Chem. Ztg.* 32, (1908) 1137; *C.-B.* 1909 I, 2). Ueber das Temp.-Gefälle in Platinwiderstandsöfen s. DOELTZ u. GRAUMANN (*Metall.* 4, (1907) Heft 12); HOLBORN u. DAY (*Wied. Ann.* 68, (1899) 846). Muffelöfen: DEUTSCHE GOLD- UND SILBERSCHNEIDANSTALT bei ARNDT (a. a. O., 70); HERAEUS (*Z. Apparatenk.* 1, (1906) 73). Öfen aus massivem Platinrohr: NERNST (*Z. anorg. Chem.* 49, (1906) 222); HOLBORN (*Ann. Phys.* [4] 22, (1907) 1; 23, (1907) 812). Platinwiderstandsöfen für Schmp.-Best. und Verbrennungen: S. A. TUCKER (*J. Am. Chem. Soc.* 29, 1442; *C.-B.* 1907 II, 2014). — Durch den elektrischen Draht zum Glühen gebrachter Platindraht zum Sengen von Geweben: W. BANKS u. S. BRIERLEY (*D. R.-P.* 38 266 (1866); *Dingl.* 263, (1887) 508). — Platinbrenner für Holzbrand: GRÜNEBAUM u. SCHEUER (*D. R.-P.* 177 858 (1905); *C.-B.* 1907 I, 439). — Heizverf. auf Grund des Erhitzens von Platinmohr durch Einw. von Methylalkoholdämpfen: C. KAESTNER (*D. R.-P.* 203 967 (1907); *C.-B.* 1908 II, 1959).

c) *Sonstiges.* — Verwendung des Pt zu Kontakten für Induktionsapparate und zu Zündstiften für Explosionsmotoren: W. GEIBEL (*Festschr. Feier 100 jährigen Bestehens Wetteravischen Ges. ges. Naturk., Hanau 1908; C.-B.* 1908 II, 1240). — Für Uhrenteile dient eine Legierung mit Ni, Cu, Cd, W und Co, die nicht oxydierbar, nicht dehnbar, hart und elastisch wie Stahl ist. H. OSTERMANN u. A. PRIP (*D. R.-P.* 44 473 (1887); *Ber.* 21, 865; *J. B.* 1888, 2659). — Dient in Legierungen aus 4 Pt, 3 Ag, 1 Cu zu nicht rostenden Federn, aus 1 Pt, 100 Ni, 20 Sn, 2 Ag für gut klingende Glocken, aus 200 Fe, 1 Pt für feine schneidende Instrumente. H. BUSH (*C.-Ztg. Opt. Mech.* 2, (1881) 30; *Dingl.* 240, (1881) 216). Legierungen von Pt und Au, die bei stärkster Weißglut als gelblichweiße und grauweiße Legierungen erhalten werden, finden als dünne Bleche und Drähte Anwendung in der Zahntechnik. ANONYMUS (*Industr.-Bl.* 1868, Nr. 38). Zum Befestigen der künstlichen Zähne auf der Platte, BULLMANN (*Min. Ind.* 1, (1892) 387); in Legierung mit Ag für die verwendeten Haken, Platten, Niete, mit Au auch für Federn. BUSH. Ueber Verwendung von Platinlegierungen durch Zahnärzte s. a. J. WEIGER (*Dingl.* 97, (1845) 380). Kein Pt (nur Sn, Ag und Hg) im sogenannten Platinamalgam für Zahnärzte fand G. JANECEK (*Chem. Ind.* 2, (1879) 249; *Dingl.* 240, (1881) 216). — Zu Schmucksachen, als Fassung für Diamanten usw. wird Pt viel benutzt. S. z. B. [Verwendung von Legierungen des Pt] MENTION u. WAGNER (*Brevets d'Inventions* 1847, 425; *Dingl.* 109, (1848) 396). Allein zur Fassung von Diamanten und durch Zahnärzte werden jährlich 2.5 Tonnen Pt verbraucht. DE LAUNAY (*Traité de Métallogénie, Paris u. Lüttich 1913*, III, 745). — Platindrähte als Saiten für musikalische Instrumente: ANONYMUS (*Neues Kunst- u. Gewerbeblatt, April 1825; Edinb. Phil. J.* 14, (1826) 200); FISCHER (*Mech. Mag.; Athenaeum; J. Franklin Inst.* [2] 25, (1840) 359). — In Rußland wurden im Anfang der 40iger Jahre des 19. Jahrhunderts Münzen aus Pt geprägt. A. KATTERFELD (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 44, 68; *C.-B.* 1885, 367). Vgl. hierzu K. KARMARSCHEK (*Dingl.* 223, (1877) 11). [S. a. bei Geschichte, S. 4.] Eine Medaille aus Pt auf Chabaneau, der zuerst (1780) Pt mit Erfolg in Barren darstellte, ließ Karl III. von Spanien prägen. 1799 wurden von Davivier Münzen mit dem Bilde des ersten Konsuls gearbeitet. KERL (*Muspratts Chemie*, 4. Aufl., *Braunschweig 1900*, VII, 255). Gedächtnismünze aus Pt auf den Sieg bei Leipzig: JORIS (*Schw.* 11, (1814) 385). Ueber Medaillen aus Legierungen von Pt mit Ir s. ferner M. H. JACOBI (*Compt. rend.* 49, (1859) 896; *J. prakt. Chem.* 80, (1860) 499; *Chem. N.* 1, (1860) 23; *Dingl.* 154, (1859) 118); J. PELOUZE (*Dingl.* 155, (1860) 118).

D. *Auf katalytische Eigenschaften des Pt gegründete Verwendungen.* — Neben der Verwendung als Katalysator für das Kontaktverf. zur Darst. von  $H_2SO_4$  [Näheres S. 137], für die Gewinnung von N-Oxyden [Näheres S. 136 und Nachtrag] und als H-Ueberträger für organische Substanzen [Näheres S. 152] kommt hier hauptsächlich die Anwendung als Zündkörper für Gase in Betracht. — a) *Döbereinersches Feuerzeug.* — Erglühen von Pt in Wasserstoff: A. GARDEN (*Ann. Phil.* 22, (1823) 466; *Schw.* 40, (1823) 115); C. G. GRELIN (*Schw.* 38, (1823) 515); W. HERAPATH (*Phil. Mag.* 62, (1823) 286; *Schw.* 39, (1823) 255); A. PLEISCHL (*Schw.* 39, (1823) 142, 201); in Aetherdampf (von erwärmtem Pt), G. SCHÜBLER (*Schw.* 20, (1817) 199); in A- oder Aetherdampf: S. F. DANA (*Am. J. sci. (Sill.)* 8, (1824) 198; *Schw.* 43, (1825) 380); K. FUCHS (*Repert. Phys.*; *C.-B.* 1839 II, 176); in weiteren Substanzen: H. B. MILLER (*Ann. Phil.* 28, (1826) 21). — Bedingungen zur sicheren Zündung der Döbereinerschen Platinf Feuerzeuge: C. A. GRÜEL (*Indust. Blätter* 10, (1873) 425; *J. Chem. Soc.* 27, 929; *Dingl.* 211, 243; *C.-B.* 1874, 119). Herst. der Zündkraft des Platinschwammens: C. F. MOHR (*Ann.* 18, (1836) 55; *Berz. J. B.* 17, (1838) 110). Versagen von Platinschwamm: R. BÖTTGER (*Ann.* 47, (1843) 348; *J. prakt. Chem.* 30, (1843) 272). Beeinflussung der Zündkraft des Pt durch gewisse Gasarten: C. F. SCHÖNBEIN (*J. prakt. Chem.* 29, (1843) 238;

*Bibl. univers.* 46, (1843) 113; *Berz. J. B.* 24, (1845) 147; *Ber. Ver. Naturf. Gesellsch. Basel* 6, (1844) 5; durch  $\text{NH}_3$ : R. BÖTTGER (*Schw.* 63, (1831) 371; *J. techn. Chem.* 12, (1831) 233; *Berz. J. B.* 12, (1833) 113); J. S. C. SCHWEIGGER (*Schw.* 63, (1831) 375); J. W. DÖBEREINER (*Ann.* 1, (1832) 29; *J. prakt. Chem.* 28, (1843) 165); durch  $\text{H}_2\text{S}$ -Gas: W. ARTUS (*J. prakt. Chem.* 6, (1835) 176; *Pharm. C.-B.* 1836, 79). — Cuprichromat als Ersatzmittel für Platinschwamm in der A.-Glühlampe: A. WAGNER (*Polyt. C.-B.* 16, (1850) No. 1; *Dingl.* 115, (1850) 159). — Weitere Literaturnachweise: A. ADIE (*Pogg.* 2, (1824) 333); ANONYMUS (*Edinb. phil. J.* 21, (1824) 99; *Schw.* 43, (1824) 380); R. BÖTTGER (*Schw.* 68, 390; *J. techn. Chem.* 18, 237; *Pharm. C.-B.* 1833, 819); J. W. DÖBEREINER (*Schw.* 39, (1823) 159; 63, (1831) 464; *Berz. J. B.* 12, (1833) 114); F. P. DULK (*Kastn. Arch.* 6, (1825) 467); A. FYFE (*Edinb. phil. J.* 11, (1824) 341; *Pogg.* 2, (1824) 329; *Dingl.* 15, (1824) 420); L. W. GILBERT (*Gilb.* 76, (1824) 102); L. W. GILBERT, CHLADNI u. J. F. DANIELL (*Gilb.* 75, (1823) 95); T. GILL (*Ann. Phil.* 11, (1818) 217; *Am. J. sci. (Sill.)* 1, (1819) 207; *Techn. Repository* 6, (1825) 297; *Dingl.* 16, (1825) 301); G. F. HÄNLE (*Repert.* 2, 64; *Pharm. C.-B.* 1835, 633); J. F. JOHN (*Kastn. Arch.* 4, (1825) 491); K. KARMASCH (*Gilb.* 75, (1823) 83); G. MERRYWEATHER (*Edinb. phil. J.* 10, 359; *Am. J. sci. (Sill.)* 20, 385; *Schw.* 63, 145; *Dingl.* 40, 73; *Pharm. C.-B.* 1831, 812); C. H. PFAFF (*Schw.* 40, (1823) 1); P. W. SCHMIDT (*Schw.* 42, (1824) 247); J. S. C. SCHWEIGGER (*Schw.* 39, (1823) 205; 40, (1824) 10, 239, 277; 41, (1824) 402; *Phil. Mag.* 64, (1824) 3); H. A. VON VOGEL (*Kastn. Arch.* 4, (1825) 434).

b) *Gasselbstzünder*. — Zur Selbstentzündung von Leuchtgas eignet sich am besten Pt-Schwamm in Vereinigung mit einem Pt-Draht. H. BUNTE (*J. Gasbel.* 43, 529; *C.-B.* 1900 II, 455). Während Platinschwamm in einem Gemenge von Leuchtgas und Luft zwar erglüht, vermag er doch das erheblich schwerer als Knallgas entzündliche Gasgemenge erst zu entflammen, wenn man einen dünnen Platindraht durch den Schwamm vorwärmt, worauf der Draht sich im Gasstrom seinerseits weiter bis zur Weißglut erhitzt und dann das Gas entzündet. Dieser Kunstgriff wurde zuerst 1888 von M. ROSENFELD vorgeschlagen. K. ARNDT (*Techn. Anwend. der physik. Chem., Berlin* 1907, 130). [Diesem Werke sind auch die folgenden Angaben, soweit keine Literatur verzeichnet ist, entnommen.] Platinröhrchen wurden vorgeschlagen von K. SCHULZE, Platinfolie von E. BRESLAUER (*D. R.-P.* 101688 (1898); *C.-B.* 1899 I, 1120). Selbstzünder mit dauernd in Spannung erhaltenen Zünddrähten: DEUTSCHE GASSELBSTZÜNDER-AKTIENGESELLSCHAFT (*D. R.-P.* 105873 (1897); *C.-B.* 1900 I, 838). Drähte aus Co, Ni, Stahl usw. werden mit Pt plattiert. W. KLINGER (*D. R.-P.* 108600 (1898); *C.-B.* 1900 I, 1146). Aus Pt und Pd kombinierte Drähte schlug MARTINI vor. — Statt Pt lassen sich auch Fäden von  $\text{ThO}_2$  verwenden. C. KILLING (*J. Gasbel.* 42, (1899) 293). — Herst. der Zündpille: Man tränkt Meerschaum mit  $\text{PtCl}_4$ - oder ähnlichen Platinsalz-Lsgg. und behandelt unter Luftabschluß mit erwärmtem Kohlenwasserstoffgas. J. F. DUKE (*D. R.-P.* 91284 (1895); *C.-B.* 1897 II, 535). Durch Tränken mit Oel und Abbrennen wird die Reduktion vorgenommen von W. BOEHM. Man laugt das bei der Reduktion des  $\text{PtCl}_4$  aus der dabei frei werdenden HCl und dem Meerschaum gebildete  $\text{MgCl}_2$  mit W. aus. J. PERL u. Co. (*D. R.-P.* 104035 (1898); *C.-B.* 1899 II, 855). Man kocht die Meerschampillen vor dem Tränken mit  $\text{PtCl}_4$  mit Säure aus, wäscht mit W., A. und Ae., trocknet und glüht schwach. E. NOWACK (*D. R.-P.* 113861 (1899); *C.-B.* 1900 II, 1042). Mit einer Mischung von  $\text{PtCl}_4$ - und Thoriumnitrat-Lsg. imprägniert A. MARTINI. — Statt Meerschaum als Unterlage verwenden ROSINSKY u. DUCRUX als Gallerte gefälltes  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , PIERRON  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  und andere reine Oxide von sauren Eigenschaften, R. BÖTTGER (*J. B. physik. Ver.* 1878/79, 13; *C.-B.* 1880, 719) Kollodiumhäutchen, MÜLLER u. GAREIS Gewebe, BUTZKE mit Platindraht versponnenes Gewebe, W. BOEHM Filtrierpapier. — Weitere Literaturnachweise: J. BISCHOF (*D. R.-P.* 10051 (1879); *C.-B.* 1881, 581); W. BOEHM (*D. R.-P.* 104034 (1897); 104107 (1897); 106846 (1896); *C.-B.* 1899 II, 855, 856; 1900 I, 638); GINTL (*D. Ind.-Ztg.* 1873, 3; *C.-B.* 1873, 49); J. KLAUDY u. O. EPRÉM (*D. R.-P.* 113705 (1899); *C.-B.* 1900 II, 791); KLINKERFUES (*D. Ind.-Ztg.* 1871, 365; *C.-B.* 1872, 49; *Polyt. C.-B.* 26, 305; *C.-B.* 1872, 225); J. LEWIS (*D. R.-P.* 30174 (1884); *Dingl.* 259, (1886) 413); V. NICOLARDOT (*D. R.-P.* 6201 (1878); *C.-B.* 1881, 580); OLDERSHAUSEN (*D. Ind.-Ztg.* 1873, 506; *C.-B.* 1874, 2); E. ORLOW (*J. russ. phys. Ges.* 40, 796; *C.-B.* 1908 II, 1499); F. PARMENTIER (*Compt. rend.* 114, (1892) 744; *C.-B.* 1892 II, 735); H. SCHRÖTER (*D. R.-P.* 8015 (1879); *C.-B.* 1881, 581); G. SULZBACH (*D. R.-P.* 94145 (1895); *C.-B.* 1898 I, 487). — [Auf die zahlreichen technischen Konstruktionen kann hier nicht eingegangen werden.]

c) *Verschiedenes*. — Aeltere Angaben über die Anwendung von Pt in Sicherheitslampen: H. DAVY (*Quart. J. sci.* 5, (1818) 128; *Am. J. sci. (Sill.)* 1, (1819) 309; *Ann. Phil.* 25, (1825) 459); P. ERMAN (*Abh. Berl. Akad.* 1818/19, 351; *Ann. Chim. Phys.* 25, (1824) 278). Platindrahtnetz-Sicherheitslampe: ANONYMUS (*Mech. Mag.* 1870, 138; *Polyt. C.-B.* 1870, 771;

C.-B. 1870, 393). — Das stärkere Glühen eines elektrisch erhitzten Platindrahts in brennbares Gas enthaltender als in reiner Luft wird zum *Nachweis* und zur Best. von *brennbaren Gasen* ( $\text{CH}_4$ , usw.) in Luft benutzt. G. FLETCHER (*Engl. P.* 12264 (1893); *J. Soc. Chem. Ind.* 13, 663; C.-B. 1894 II, 500). S. hierzu F. H. SCHRÖDER (*D. R.-P.* 236 920 (1909); C.-B. 1911 II, 411); A. PHILIP u. L. J. STEELE (*J. Soc. Chem. Ind.* 30, 867; C.-B. 1911 II, 819). — Apparat zur *Warnung gegen CO-Vergiftung*: RACINE (*Bull. soc. chim.* [3] 1, 555; C.-B. 1889 II, 298). — Befreiung der Luft von *Kohlenwasserstoffen* durch Leiten über Pt in einer Verbrennungsröhre: H. KAYSER bei R. W. HALL (*J. Am. Chem. Soc.* 22, (1900) 495). — Platinierter Asbest als Katalysator zur Erhöhung der Temp. eines *Carburators*: E. u. F. RAYNAUD (*D. R.-P.* 161096 (1902); C.-B. 1905 II, 732). — Geglühtes Platinhydroxyd als Katalysator zur *Oxydation des N* der Luft: J. A. A. AUGIES (*Rev. gén. Chim. pure appl.* 15, 233; C.-B. 1912 II, 766). Darst. von *Essig* mit Hilfe von Platinschwarz: ANONYMUS (*J. Pharm.* 18, (1832) 364; *Schw.* 62, (1832) 285); W. ARTUS (*Dingl.* 168, (1867) 158; C.-B. 1868, 272); J. W. DÖBEREINER (*Kastn. Arch.* 9, (1826) 341; *Schw.* 63, (1831) 363; *J. prakt. Chem.* 2, (1834) 520); F. W. SCHWEIGGER-SEIDEL (*Schw.* 63, (1831) 147). Darst. von *Formaldehyd*: A. TRILLAT (*D. R.-P.* 81023 (1894); 96290 (1896); C.-B. 1898 I, 1181). — *Zündkörper* aus Platinfäden für *Minen*, *Torpedos* usw.: P. CHAMPION, H. PELLET u. GRENIER (*Ann. Chim. Phys.* [5] 5, (1875) 28). — Anwendung von kolloidem Pt als *Katalysator*: KALLE u. Co. (*D. R.-P.* 157172 (1903)).

E. *Anwendung für analytische Zwecke.* a) *Des Metalls.* — In der *Elementaranalyse*: Pt als O-Ueberträger: F. KOPFER (*Ber.* 9, (1876) 508, 1377; *Dissert.*, Tübingen (Wiesbaden) 1877; *Z. anal. Chem.* 17, (1878) 1; *J. B.* 1876, 958; 1878, 1070). Platinblech als Kontaksubstanz: M. DENNSTEDT (*Z. angew. Chem.* 1906, 517; C.-B. 1906 I, 1507). Ersatz von CuO durch Platinbiskuit: O. CARRASCO u. PLANCHER (*Atti dei Linc. Rend.* [5] 14, (1905) II, 608, 613; *Gazz. chim. ital.* 36, (1906) II, 492; C.-B. 1906 I, 699, 701; 1907 I, 299); O. CARRASCO u. E. BELLONI (*J. Pharm. Chim.* [6] 27, 469; *Gazz. chim. ital.* 38 II, 110; C.-B. 1908 II, 95). Verbrennung durch Platinquarz: M. DENNSTEDT (*Chem. Ztg.* 29, 52; C.-B. 1905 I, 628). S. dagegen E. LIPPMANN (*Chem. Ztg.* 29, 487; C.-B. 1905 I, 1546). Verwendung von Cuprioxyplatinasbest, R. FREIHERR VON WALTHER (*Pharm. C.-H.* 45, 489, 509; C.-B. 1904 II, 556); von Platinröhren, W. L. DUDLEY (*Ber.* 21, 3172; *J. B.* 1888, 2561); von Platinschnitzeln als Kontaksubstanz zur Best. des S in Kohlen und Koks. M. HOLLIGER (*Z. angew. Chem.* 22, 436, 493; C.-B. 1909 I, 1265). — Anwendung von Platinmohr zur vollständigen Oxydation der organischen schwefelhaltigen Substanzen bei der S-Best. nach Sauer: H. WEIDEL u. M. VON SCHMIDT (*Wien. Anz.* 1877, 117; *Ber.* 10, 1131; C.-B. 1877, 519). Best. der Halogene organischer Körper durch platinierter Quarz: C. ZULKOWSKI u. C. LEPEZ (*Ber. Wien. Akad.* [II] 90, (1884) 365; *Monatsh.* 5, (1884) 537; *Z. anal. Chem.* 24, (1885) 607); ZULKOWSKI (*Monatsh.* 6, 447; C.-B. 1885, 953). Kontaktvorrichtung aus Platindrahtnetz für die organische Metallanalyse: W. C. HERAUES (*Z. Apparatenk.* 1, 541; C.-B. 1906 II, 907). Durch  $\text{CrO}_3$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oxydierte C-Verbb. werden durch eine elektrisch geglühte Pd-Spirale, besser durch Pt-Asbest oder -Bimsstein zu  $\text{CO}_2$  verbrannt. (Anwendung bei der Analyse des Gesamtkohlenstoffs im Fe.) C. REINHARDT (*St. u. Eisen* 12, 645, 1040; C.-B. 1892 II, 549; 1893 I, 131). — *Gasanalyse*: Verwendung von Pt zur Best. des Partialdrucks von H in Gasen (begründet auf der großen Diffusionsfähigkeit des H in Pt): LÖWENSTEIN (*Z. physik. Chem.* 54, (1906) 715). Kolloides Pt zur gasvolumetrischen Best. des H durch katalytische Absorption: A. SCHWARZ (*Ueber d. katalyt. Hydrogenisation ungesätt. Verbb. durch kolloides Pt u.s.w.*, *Dissert.*, Erlangen 1912, 25). Anwendung von fein verteiltem Platin: A. F. E. DEGEN (*Pogg.* 27, (1833) 557); T. GRAHAM (*Quart. J. Sc.* 2, (1829) 354; *J. techn. Chem.* 8, (1830) 20); W. HENRY (*Phil. Trans.* 14, (1824) 266; *Proc. Roy. Soc.* 2, (1833); *Am. J. sci. (Sill.)* 12, (1827) 181; *Berz. J. B.* 6, (1827) 147; *Phil. Mag.* [3] 6, (1835) 362; *Pogg.* 36, (1835) 150; *J. prakt. Chem.* 5, (1835) 109; *Am. J. sci. (Sill.)* 31, (1837) 348); F. C. PHILLIPS (*Z. anorg. Chem.* 6, (1894) 212); E. TURNER (*Edinb. phil. J.* 11, (1824) 99; *Pogg.* 2, (1824) 210). Genauigkeitsgrenze des Grisometers mit Platindraht: J. COQUILLON (*Compt. rend.* 121, (1895) 894; C.-B. 1896 I, 326). Anwendung von Mohr zur Scheidung von Aethylen und Benzoldampf: E. HARBECK u. G. LUNGE (*Z. anorg. Chem.* 16, (1897) 26). — Quantitative Best. von A. durch Platinsuboxyd; J. W. DÖBEREINER (*Kastn. Arch.* 16, (1829) 111; *J. techn. Chem.* 4, (1829) 496; 5, (1829) 103; *Berz. J. B.* 10, (1831) 111). — Verwendung von Platinmohr zur Aufnahme von Hg-Dampf zwecks Feststellung der unteren Grenze seines Druckes: IHORI (*Wied. Ann.* 28, (1886) 81). — Ueber Pt als Aktivierungsmittel des Zn bei der Marshschen As-Probe s. F. PETERS (*Handb. anal. Chem.*, Heidelberg 1914, II).

b) *Von Platinverbindungen.* —  $\text{PtCl}_4$  als Fällungsmittel zur Best. von K [Einzelheiten s. bei  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ ]: A. ATTERBERG (*Chem. Ztg.* 20, (1896) 131; 22, 522, 538; C.-B. 1898 II, 316, 604; *Z. anal. Chem.* 51, 483; C.-B. 1912 II, 282); E. BAUER (*Chem.*

Ztg. 20, 270; Ber. 29, 278; C.-B. 1896 I, 1028); R. BÖTTGER (*J. prakt. Chem.* 91, (1864) 251; *Z. anal. Chem.* 3, (1864) 362; *J. prakt. Chem.* [2] 2, 137; C.-B. 1870, 546; *J. B. Physik. Ver.* 1873 74, 25; C.-B. 1875, 306); R. BÖTTGER u. H. PRECHT (*Ber.* 18, (1885) 2076; *Z. anal. Chem.* 25, (1886) 213; 26, (1887) 728); H. BORNTRÄGER (*Z. anal. Chem.* 32, 188; *Chem. N.* 67, 205; C.-B. 1893 I, 772); A. CLASSEN (*Ber.* 17, (1884) 2479); CORENWINDER u. CONTAMINE (*Compt. rend.* 89, (1879) 907); W. DITTMAR u. J. Mc ARTHUR (*J. Soc. Chem. Ind.* 6, (1887) 799; *Trans. Edinb. Soc.* 33, (1887) 561; *Ber.* 21, (1888) 412; *J. Chem. Soc.* 54, (1888) 425; *Z. anal. Chem.* 28, (1889) 761); F. T. B. DUPRÉ (*Die Best. des K als K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>*, *Dissert.*, 1893; *Chem. Ztg.* 20, 305; C.-B. 1896 I, 1144); CH. FABRE (*Compt. rend.* 122, 1331; *Chem. Ztg.* 20, (1896) 502; C.-B. 1896 II, 206); A. FIECHTER (*Z. anal. Chem.* 50, 629; C.-B. 1911 II, 1061); R. FINKNER (*Pogg.* 129, (1866) 637; C.-B. 1867, 333; *Z. anal. Chem.* 6, (1867) 213); C. R. FRESENIUS (*Z. anal. Chem.* 16, (1877) 63; *Gazz. chim. ital.* 9, (1879) 251; *Z. anal. Chem.* 21, 234; *J. B.* 1882, 1282; C.-B. 1882, 410); H. FRESENIUS u. P. H. M. P. BRINTON (*Z. anal. Chem.* 50, 21; C.-B. 1911 I, 1156); H. HAEPFCKE (*Chem. Ztg.* 20, 88; C.-B. 1896 I, 1726); W. B. HICKS (*J. Ind. Eng. Chem.* 5, 650; C.-B. 1913 II, 1428); HILGARD (*Landw. Versuchsstat.* 42, 174; *Z. anal. Chem.* 32, 184; C.-B. 1893 I, 795); E. HINTZ (*Z. anal. Chem.* 35, (1896) 72); F. JEAN u. TRILLAT (*Bull. soc. chim.* [3] 7, (1892) 228; *School Min.* 13, (1892) 380); M. KLING u. O. ENGELS (*Z. anal. Chem.* 45, (1906) 315); L. L. DE KONINCK (*Z. angew. Chem.* 1888, 427; *J. Soc. Chem. Ind.* 7, (1888) 693; *Z. anal. Chem.* 21, (1882) 406; *Chem. Ztg.* 19, (1895) 901); G. KRAUSE (*Arch. Pharm.* 205, (1874) 407; *Z. anal. Chem.* 14, (1875) 184; *Pharm. J.* 5, (1875) 782; *J. B.* 1874, 978; *Am. Chemist* 6, (1876) 437); M. KRETSCHY (*Z. anal. Chem.* 15, (1876) 49); D. LINDO (*Chem. N.* 44, (1881) 77, 86, 97, 129; *Z. anal. Chem.* 21, (1882) 406); P. LÖSCHKE (*Chem. Ztg.* 20, 38; C.-B. 1896 I, 574); G. MEILLÈRE (*J. Pharm. Chim.* [7] 7, 281; C.-B. 1913 I, 1725); MEISSE (*Landw. Versuchsstat.* 42, (1893) 173); MITSCHERLICH (*Landw. Jahrb.* 36, 318; C.-B. 1907 II, 841); F. MOHR (*Z. anal. Chem.* 12, (1873) 137); C. C. MOORE (*J. Am. Chem. Soc.* 20, 340; C.-B. 1898 II, 64); J. MOROZEWICZ (*Anz. Akad. Krakau* 1906, 796; C.-B. 1907 I, 1512); P. T. MORRELL (*J. Am. Chem. Soc.* 2, (1880) 145; *Ber.* 13, (1880) 1886; *Chem. Ztg.* 4, (1880) 509; *Dingl.* 241, (1881) 140); C. H. PFAFF (*Schw.* 33, (1821) 473); A. PRAGER (*Chem. Ztg.* 20, 269; C.-B. 1896 I, 1027); H. PRECHT (*Z. anal. Chem.* 18, (1879) 509; *Dingl.* 235, (1880) 133; *Ber.* 12, (1879) 2255; *J. Chem. Soc.* 38, (1880) 577; *J. B.* 1879, 1043; 1880, 1173; *Chem. Ztg.* 20, 209; *Ber.* 29, 564; C.-B. 1896 I, 1027); K. REGEL (*Chem. Ztg.* 30, 684; C.-B. 1906 II, 558); C. REICHAARD (*Chem. Ztg.* 29, 861; C.-B. 1905 II, 1386); N. ROBINSON (*J. Am. Chem. Soc.* 16, 364; C.-B. 1894 II, 299); P. ROHLAND (*Z. anorg. Chem.* 15, (1897) 416; 16, (1898) 305; *Z. anal. Chem.* 49, (1910) 358); R. RUER (*Chem. Ztg.* 20, 270; *Ber.* 29, 877; C.-B. 1896 I, 1028); SCHEITLER (*Ber.* 2, (1869) 295); SCHENKE u. P. KRÜGER (*Landw. Versuchsstat.* 67, 145; C.-B. 1907 II, 1759); E. H. SCHULTZE (*Chem. Ztg.* 29, 508; C.-B. 1905 I, 1737); SJOLLEMA (*Chem. Ztg.* 21, (1897) 739); STARCK (*Z. anal. Chem.* 48, (1909) 415); F. STOLBA (*Ber. Böhm. Ges.* 1883 II, 481); R. R. TATLOCK (*Chem. N.* 43, (1881) 273); R. TRNKA (*Z. anal. Chem.* 51, (1911) 103; C.-B. 1912 I, 945); G. ULEX (*Repert. anal. Chem.* 1, 306; C.-B. 1881, 771; *Z. anal. Chem.* 22, (1883) 560); A. VILLIERS u. F. BORG (*Compt. rend.* 116, 1524; *Bull. soc. chim.* [3] 9, 603; C.-B. 1893 II, 394); H. J. F. DE VRIES (*Chem. Weekbl.* 4, (1907) 231, 333, 455; 5, 176, 261; C.-B. 1908 I, 1647); H. W. WILEY (*Rev. intern. falsific.* 10, 124; C.-B. 1897 II, 808); A. L. WINTON (*J. Am. Chem. Soc.* 17, (1895) 453; *J. Chem. Soc.* 70, (1896) II, 126); A. L. WINTON u. H. J. WHEELER (*Chem. N.* 77, 275; C.-B. 1898 II, 315); S. ZUCKERSCHWERDT u. B. WEST (*Z. anal. Chem.* 20, (1881) 185; *Chem. N.* 43, (1881) 251). — Auch zur Best. des Rb und Cs eignet sich am besten die Fällung als Chloroplatinat, indem man die Lsg. der Salze in wenig HCl enthaltendem A. mit geringem Ueberschuß von konz. PtCl<sub>4</sub>-Lsg. versetzt. A. WINDAUS (*Ber.* 42, (1909) 3775). S. hierzu auch LECOQ DE BOISBAUDRAN (*Bull. soc. chim.* [2] 17, 551; C.-B. 1872, 547); W. N. HARTLEY u. H. RAMAGE (*Proc. Chem. Soc.* 16, (1900) 191; C.-B. 1901 I, 61); A. SCHRÖTTER (*Ber. Wien. Akad.* [II] 50, (1864) 268; *J. prakt. Chem.* 93, (1864) 282; C.-B. 1865, 331) und *ds. Handb.* II, 1, 190. — PtCl<sub>4</sub> bei der Best. des N nach Kjeldahl: K. ULSCH (*Z. ges. Brauw.* 1886, 81; C.-B. 1886, 375; 1887, 284). Best. von N in organischen Substanzen durch Wägung des beim Glühen von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> verbleibenden Metalls: L. L. DE KONINCK (*Chem. Ztg.* 1, (1894) 1816; C.-B. 1895 I, 234). — PtCl<sub>4</sub> zum mikrochemischen Nachweis von NH<sub>3</sub>: A. STRENG (*N. Jahrb. Miner.* 1893, I, 49; C.-B. 1894 I, 354). — PtCl<sub>4</sub> zum Nachweis von Pyridin in käuflichem NH<sub>3</sub>: H. OST (*J. prakt. Chem.* 28, 271; C.-B. 1883, 676). Nachweis von NH<sub>3</sub> in einer Chinarinde mittels PtCl<sub>4</sub>: THOMAS u. GIGNARD (*Rép. de Pharm.* 10, (1882) 337; *Arch. Pharm.* [3] 22, (1882) 945; C.-B. 1883, 248). — PtCl<sub>4</sub> zur Best. von CO: F. C. PHILLIPS (*Z. anorg. Chem.* 6, (1894) 228). — Direkte Best. von O durch K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>: A. MITSCHERLICH (*Z. anal. Chem.* 15, (1876) 371). — PtCl<sub>4</sub> zur Best. von Jod: T. T. BLUNT (*Analyst* 7, (1882) 135);

E. COTTEREAU jr. (*J. Chim. méd.* [3] 1, (1845) 637; *Pharm. C.-B.* 1846, 63); DUBLANC (*Berz. J. B.* 7, (1828) 148); W. H. SEAMON (*Z. anal. Chem.* 3, 270; *C.-B.* 1889 II, 809). Anwendung als Indikatorfl. bei der  $\text{SnCl}_2$ -Methode für die maßanalytische Best. von Eisen: R. W. MAHON (*Am. Chem. J.* 15, 360; *C.-B.* 1893 II, 291). — Unters. der Färbung natürlicher Wässer unter Anwendung einer Pt-Co-Standard-Lsg.: A. HAZEN (*J. Am. Chem. Soc.* 18, (1896) 264; *J. Chem. Soc.* 70, (1896) II, 548). — Platinsalze zum Nachweis von Formaldehyd: S. ROTHENFUSSER (*Z. Unters. Nahr.-Genussm.* 16, (1908) 589; *C.-B.* 1909 I, 466). —  $\text{PtCl}_4$  als Reagenz für Weinsäure: R. BRANDES (*Ann.* 9, (1834) 302). —  $\text{PtCl}_4$  zum Nachweis von Lecithin: RIEDEL (*Ap. Ztg.* 20, 92; *C.-B.* 1905 I, 772). — Zur Best. von Alkaloiden ist geeignet  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$ , W. DELFFS (*Verh. Naturhist. Ver. Heidelberg* 3, (1863) 20; *Z. anal. Chem.* 3, (1864) 152; *Z. Chem.* 6, (1863) 630); C. DIAKONOW (*Z. Chem.* 11, (1868) 67; *Bull. soc. chim.* [2] 10, (1868) 58); SCHWARZENBACH (*Bull. soc. chim.* [2] 4, (1865) 1523; 10, (1868) 57);  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ , F. SELMI mit C. BETTELLI (*Mem. Accad. Bologna* 6, (1875) 189, 201; *Gazz. chim. ital.* 5, (1875) 255; *Ber.* 8, (1875) 1198; 9, (1876) 196); E. B. PUTT (*J. Ind. Eng. Chem.* 4, 508; *C.-B.* 1912 II, 1948) [mikrochemischer Nachweis]. Identifizierung von Cocain und dessen Substitutions-Prod. durch  $\text{PtCl}_4$ : F. J. SEITER u. F. ENGER (*Am. J. Pharm.* 83, 195; *C.-B.* 1911 II, 54). —  $\text{PtJ}_4$  als Reagenz auf schädliche organische Substanzen in Trinkwasser: A. R. LEEDS (*J. Am. Chem. Soc.* 5, (1883) 74). — Endlich sei hier auf die Charakterisierung organischer Basen durch Platinsalze hingewiesen.

F. Anwendung in der Photographie. — Beim Platindruck und zur Tönung von Ag- und andern Bildern.

a) *Platindruck.* — Die Platinotypie wurde 1873 von W. WILLIS erfunden. Näheres bei WILLIS (*Engl. P.* 2011 (1873); 2800 (1878); 1117 (1880)). [S. a. unten.] — Der Platindruck beruht auf der Reduktion des Ferrioxalats oder seiner Doppelsalze im Licht zu Ferrooxalat und auf dessen Fähigkeit, Platinsalze zu Platinschwarz zu reduzieren. Am besten gelingt die Reduktion mit  $\text{PtCl}_2$  oder  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  nach:  $6\text{FeC}_2\text{O}_4 + 3\text{K}_2\text{PtCl}_4 = 3\text{Pt} + 2\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + \text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 6\text{KCl}$ .  $\text{PtCl}_4$  oder  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6$  benötigen die doppelte Menge  $\text{FeC}_2\text{O}_4$ . Durch  $\text{FeC}_2\text{O}_4$  allein wird die Reduktion wegen seiner nur schwach reduzierenden Eigenschaften nur schwer zu Ende geführt; daher werden  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  oder  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  zugefügt. Die sich bildenden Doppeloxalate haben besonders stark reduzierende Eigenschaften. Je nachdem die Zusätze sogleich der Ferrioxalat-Platinmischung zugefügt werden oder erst zur Behandlung der erhaltenen Kopien dienen, unterscheidet man Platindrucke mit Selbstentwicklung oder mit Hervorrufung. J. M. EDER (*Ausführl. Handb. Photogr.*, 2. Aufl., Halle a. S. 1899, IV, 212).

α) *Monographien.* — H. EMERY (*Manuel pratique de Platinotypie, Paris* 1903); GAEDICKE (*Das Platinverf. in der Photographie, Berlin* 1897); A. VON HÜBL (*Der Platindruck, Halle a. S.* 1895; 2. Aufl. 1902); F. NEUMANN (*Technik des Platindrucks [Liesegang's photogr. Bücherschatz, Nr. 14], Leipzig* 1910); PIZZIGHELLI u. HÜBL (*Die Platinotypie, Wien* 1882; 2. Aufl. 1883); TH. ROMANESCO (*Prakt. Anleitung zur Herst. haltbarer Photographien mittels des Pigment- und Platindruckes, Dresden* 1901); J. YELLOTT u. J. H. MCCORKLE (*Platinotype Modifications, London* 1903); W. J. WARREN (*The Platinotype Process, London* 1899).

β) *Allgemeine und zusammenfassende Angaben über den Platindruck.* — Nähere Angaben über das ursprünglich angewendete Verf. bei WILLIS (*Phot. Arch.* 15, 26; *Polyt. Notizbl.* 1874, Nr. 6; *Am. Chemist* 5, 153; *J. Chem. Soc.* 27, 1019; *C.-B.* 1874, 283). Eine sehr ausführliche Schilderung des Verf. findet sich bei C. A. NEEDHAM (*Phot. Arch.* 26, 17; *C.-B.* 1885, 156), näher Angaben über die verschiedenen Methoden bei W. H. SMITH (*Brit. J. Phot.* 1911, 79; *Phot. J.* 51, (1911) 3). Im einzelnen s. MERGET (*Phot. Arch.* 14, (1873) 191, 195; *C.-B.* 1874, 110); STEBBING (*Phot. Arch.* 17, 10; *C.-B.* 1876, 175); ANONYMUS (*Phot. Arch.*, Nr. 385; *Elsners Ber.* 28, (1878/79) 235); C. FABRE (*Bull. assoc. Belg. Phot.* 6, 302; *Phot. Corr.* 17, 38; *Dingl.* 237, 416; *C.-B.* 1880, 383; *J. B.* 1880, 1393); ANONYMUS (*Phot. Arch.* 27, 2; *Dingl.* 240, 405; *C.-B.* 1881, 175; *J. B.* 1881, 1342); E. VOGEL

(*Phot. Mitt.* 23, (1886) 251, 325; *Dingl.* 264, (1887) 447; 267, (1888) 221; J. B. 1888, 2905); ANONYMUS (*Brit. J. Phot.* 28, (1887) 30; *Dingl.* 267, (1888) 221); G. PIZZIGHELLI (*Phot. Corr.* 24, (1887) 409; *Jahrb. Phot.* 2, (1888) 335; *Dingl.* 267, (1888) 222; *J. Franklin Inst.* [3] 95, (1888) 77; C.-B. 1889 I, 87); A. PRINGLE (*Brit. J. Phot.* 28, (1887) 2; *Phot. Wochenbl.* 1887, 91; *Dingl.* 267, (1888) 221); WILLIS (*Phot. J.* 1888, 105; *Phot. Corr.* 1888, 351; *Jahrb. Phot.* 3, (1889) 418); WILLS (*Engl. P.* 16 003 (1887); *J. Soc. Chem. Ind.* 7, (1888) 132); PIZZIGHELLI (*Phot. Arch.* 29, (1888) 301; *Dingl.* 274, 34; C.-B. 1889 I, 87); WILLIS (*Phot. Nachr.* 1889, 35; *Phot. Rdsch.* 1889, 111; *Dingl.* 274, (1889) 34; 283, (1892) 18); J. M. EDER (*Dingl.* 274, 34; J. B. 1889, 2876); BLANCHARD (*Phot. Rdsch.* 1890, 22; *Dingl.* 283, (1892) 18); G. HARRISON (*Bull. assoc. Belg. Phot.* 1890, 524; *Dingl.* 283, (1892) 19; *Jahrb. Phot.* 5, (1891) 524); GASTEIN (*Bull. soc. franc. phot.* 1890, 21; *Dingl.* 283, (1892) 19); J. M. EDER (*Jahrb. Phot.* 5, (1891) 74; *Dingl.* 283, (1892) 18); BRUNEL (*Rev. Phot.* 1891, 185; *Dingl.* 286, (1892) 119); HESEKIEL (*Phot. Nachr.* 1891, 708; *Dingl.* 286, (1892) 136); A. STEGLITZ (*Am. Annual Phot.* 1891; *Dingl.* 286, (1892) 136); PIZZIGHELLI (*Jahrb. Phot.* 6, (1892) 42; *Dingl.* 286, (1892) 136); M. WILLIS (*Dingl.* 286, (1892) 136); J. M. EDER u. E. VALENTA (*Chem. Ind.* 15, (1892) 481; *Phot. Corr.* 1892; *Dingl.* 291, (1894) 96); GANICHAU (*Phot. Nachr.* 1892, 560; *Jahrb. Phot.* 7, (1893) 487); HANRIAU (*Photography* 1900, 275; *Jahrb. Phot.* 15, (1901) 679); ANONYMUS (*Phot. J.* 44, (1904) 36; *Jahrb. Phot.* 19, (1905) 450); C. R. JOHNSON (*Phot. Wochenbl.*; *Jahrb. Phot.* 19, (1905) 450); J. BARTLETT (*J. Franklin Inst.* 167, (1909) 182; *Jahrb. Phot.* 24, (1910) 531); L. L. LEWINSOHN (*Phot. Corr.* 1910, Nr. 592; *Jahrb. Phot.* 24, (1910) 529).

γ) *Einzelheiten über das Papier.* — *Bereitung:* L. A. EBERT (*Phot. Corr.* 1904, 3; *Jahrb. Phot.* 18, (1904) 522); A. LAINER (*Phot. Corr.* 1893, 14, 325; *Jahrb. Phot.* 8, (1894) 435; 9, (1895) 287 [an letzterer Stelle für k. Entw.]); A. LURZ (*D. R.-P.* 135 472 (1900); *Allg. Anz. Druckereien* 1902, 1673; *Jahrb. Phot.* 17, (1903) 545); A. SAAL (*Photogr. i. d. Tropen*; *Jahrb. Phot.* 23, (1909) 404). *Auskopierendes Platinpapier:* W. DE W. ABNEY (*Phot. J.* 1905, 318, *Phot. Rdsch.* 1905, 330; *Jahrb. Phot.* 20, (1906) 532). *Platinpapier für k. Entw.:* ANONYMUS (*J. Camera Club* 1892, 119; *Phot. Corr.* 1893, 29; *Jahrb. Phot.* 8, (1894) 436); J. MAES (*Annuaire gén. Phot.* 1893 II, 478; *Jahrb. Phot.* 8, (1894) 436); BEHRENS (*Phot. Mitt.* 34, 148; *Jahrb. Phot.* 12, (1898) 445); *Erzeugung brauner Töne darauf:* PEEBLES SMITH (*Phot. News* 1897, 214; *Jahrb. Phot.* 12, (1898) 445). *Präparation des Platinpapiers mit Arrowroot:* E. VOGEL jr. (*Phot. Mitt.* 23, (1886) 325; *Jahrb. Phot.* 2, (1888) 339). *Platineisenpapier:* A. VON HÜBL (*Phot. Rdsch.* 1895, 97; *Jahrb. Phot.* 10, (1896) 522). *Pizzighelli's Platinpapier:* J. SCHNAUS (*Chem. Ztg.* 13, (1889) 390); A. HESEKIEL (*Jahrb. Phot.* 4, (1890) 30); F. VON BRÜHL (*Phot. Arch.* 1889, 154; *Dingl.* 274, (1889) 34; *Jahrb. Phot.* 4, (1890) 336).

δ) *Entwicklung.* — *Kalte Platinentwicklung:* ANONYMUS (*Brit. J. Phot.*; *Phot. Wochenbl.* 15, (1889) 25; *Chem. Ztg.* 13, (1889) Rep., 52); RAPP (*Phot. Corr.* 1901, 676). *Heiße Entw. von Patinotypien (mit Eisenoxalat-Lsg.):* A. LAINER (*Phot. Corr.* 1894; *Jahrb. Phot.* 9, (1895) 490). *Anwendung von Glycerin bei Entw. von Platindrucken:* CAMP (*Phot. News* 1899, 440; *Jahrb. Phot.* 14, (1900) 627); J. KELLEY (*Bull. assoc. Belg. Phot.* 1900, 35; *Phot. Mitt.* 37, (1900) 178; *Jahrb. Phot.* 14, (1900) 628; 15, (1901) 678); vgl. a. A. STIEGLITZ (*Camera Notes*, April 1900; *Jahrb. Phot.* 15, (1901) 678). *Entw. von überkopierten Platinbildern:* MALLMANN u. ŠCOLIK (*Phot. Rdsch.* 1887, 157; *Jahrb. Phot.* 2, (1888) 338, 387); vgl. a. A. LIEBIG (*Jahrb. Phot.* 2, (1888) 338); COX (*Photographer, Philadelphia* 1887, 368; *Jahrb. Phot.* 2, (1888) 338). *Entw. von Drucken nach flauen Negativen:* P. VON JANKÓ (*Atelier des Photogr.*; *Phot. Rdsch.* 1898, 354; *Jahrb. Phot.* 14, (1900) 628). *Kunstgriffe beim Entwickeln von Platinbildern:* J. BEAULAND (*Phot. Times* 1899, 13; *Jahrb. Phot.* 12, (1898) 445). *Gleichzeitiges Entwickeln und Platinieren von Entwicklungsbildern:* ANONYMUS (*Brit. J. Phot.*, 24. September 1897; *D. Photogr.* 1897, 163; *Jahrb. Phot.* 12, (1898) 429). *Entw. von Platindrucken:* J. B. BROWN (*Phot. Times Almanac*; *Phot. Arch.* 1889, 301; *Jahrb. Phot.* 4 (1890) 337); A. EINSLE (*Jahrb. Phot.* 4, (1890) 153); E. HENTSCHEL (*Deutsche Photogr. Ztg.* 1893, 392; *Jahrb. Phot.* 8, (1894) 434); R. JACOBY (*Jahrb. Phot.* 20, (1906) 140); JANKÓ (*Jahrb. Phot.* 13, (1899) 572). *Pt-U-Kopierverfahren:* A. REYNOLDS (*Am. J. Phot.* 1889, 67; *Phot. Rdsch.* 1889, 97; *Jahrb. Phot.* 4, (1890) 338).

ε) *Verstärkung.* — *Verstärkung von Patinotypien mit Ag und Farbenänderung dabei:* R. BRIANT (*J. of the Camera Club* 1892, 115; *Jahrb. Phot.* 7, (1893) 487). *Verstärkung von Platinbildern mit Gallussäure:* R. RAPP (*Jahrb. Phot.* 13, (1899) 6). *Steigerung nicht besonders intensiver direkter Kopien auf Platinauskopierpapier durch h. Wasserdämpfe:* PIZZIGHELLI bei J. M. EDER (*Ausführl. Hdb. Photogr., IV*). *Verstärkung mit PtCl<sub>4</sub>:* J. M. EDER u. V. TÓTH (*Phot. Corr.* 12, 1876) 237; 13, (1877) 10; C.-B. 1877, 46, 48, 61). *Verstärker für Platindrucke:* J. BEAULAND (*Phot. Times* 1898, 14; *Jahrb. Phot.* 12, (1898) 447; 13, (1899) 573); DOLLAND (*Phot. Works* 1894, 97, 104; *Brit. J. Phot.* 1894, 132; *Phot. Rdsch.* 1894, 223; *Jahrb. Phot.* 9, (1895) 494); FRANK-WONDERLY (*Am. J. Phot.* 1897, 535; *Jahrb.*

*Phot.* 12, (1898) 447; G. E. HARRIS (*Brit. J. Phot.*, 4. Juni 1897; *Phot. Chronik* 1897, 311; *Jahrb. Phot.* 12, (1898) 446); A. VON HÜBL (*Wien. Phot. Bl.* 1894, 181; *Jahrb. Phot.* 9, (1895) 495); R. RAPP (*Wien. Phot. Bl.* 1897, 216; *Jahrb. Phot.* 12, (1898) 447); H. W. VOGEL (*Phot. Mitt.* 24, (1887) 233; *Jahrb. Phot.* 3, (1889) 419). Abschwächung überbelichteter Sepiaplatindrucke: G. R. JOHNSON (*Photo-Era* 1903, 444; *Jahrb. Phot.* 18, (1904) 522). Verstärkung fertiger Platinbilder: R. E. LIESEGANG (*Phot. Arch.* 34, 113; *C.-B.* 1893 I, 1051).

ζ) *Tonung*. — Tonung von Platin drucken: STRAKOSCH (*Phot. Corr.* 1893, 169; *Jahrb. Phot.* 8, (1894) 437); FITZ PAINE (*J. Camera Club* 1894, 205; *Jahrb. Phot.* 10, (1896) 523); TH. RAPP (*Jahrb. Phot.* 14, (1900) 90); S. CAMP (*Phot. News* 1899, 440; *Jahrb. Phot.* 14, (1900) 627). Tonung und Verstärkung von Platinotypien: BRIOUT (*J. Camera Club* 1892, 115; *Phot. Corr.* 1893, 28; *Jahrb. Phot.* 8, (1894) 438). Tonverfahren für Platin drucke mit U: ANONYMUS (*Brit. J. Phot.*; *Phot. Mitt.* 25, (1889) 303; *Chem. Ztg.* 13, (1889) Rep., 68); A. STIEGLITZ (*Phot. Arch.* 34, 180; *Am. Phot.* 5, 210; *C.-B.* 1893 II, 305); STRAKOSCH (*Camera Club Wien*, 7. April 1894; *Phot. Rdsch.* 1894, 11; *Jahrb. Phot.* 9, (1895) 492); WATZEK, SKOLIK u. HÜBL (*Wien. Phot. Bl.* 1894, 182; *Jahrb. Phot.* 9, (1895) 492); A. VON HÜBL (*Phot. Rdsch.* 1894, 135; *Jahrb. Phot.* 9, (1895) 492). Hg-U-Tonung von Platin bildern: P. ADAMS (*Brit. J. Phot.*, 1900, 408; *Jahrb. Phot.* 15, (1901) 679). Cu-Tonung: H. W. MENKE (*The Photo-Beacon* 1903, 167; *Jahrb. Phot.* 18, (1904) 522). Brauntönung: ANONYMUS (*Phot. Rdsch.* 1, (1887) 224; *Chem. Ztg.* 11, (1887) Rep., 219); TÄSCHLER-SIGNER (*Phot. Mitt.* 25, (1888) 92; *Jahrb. Phot.* 3, (1889) 419); H. KÜHN (*Wien. Phot. Bl.* 1896, 3; *Jahrb. Phot.* 10, (1896) 524); A. P. SMITTS (*Phot. Mitt.* 34, (1887) 292; *Jahrb. Phot.* 13, (1899) 573); A. VON HÜBL (*Phot. Corr.* 1901, 674; *Jahrb. Phot.* 16, (1907) 111); C. F. INSTON (*Phot. Rdsch.* 1902, 137, 175; *Jahrb. Phot.* 17, (1903) 546). Natur des braunen Platin bildes: A. VON HÜBL (*Jahrb. Phot.* 9, (1895) 254). Blaue Drucke auf Platinpapier: WÄVERLEY (*The Amateur Photogr.* 35, (1902) 516; *Jahrb. Phot.* 17, (1903) 546). Graugrünes Tönen von echten Platin drucken: MITCHELL (*Phot. Ind.* 1908, 476; *Jahrb. Phot.* 22, (1908) 534). Färbung von Platin bildern mittels Catechu: J. PACKHAM (*Phot. News* 1895, 108; *Phot. J.* 19, (1895) 158; *Wien. Phot. Bl.* 1895, 132; *Jahrb. Phot.* 10, (1896) 523). Tonung von Platin bildern mit Aminin, besonders m-Phenylendiamin: E. VALENTA (*Phot. Corr.* 1899; *C.-B.* 1899 I, 762).

η) *Verschiedenes*. — Natur des Bildes von Platin drucken: CH. JONES (*Jahrb. Phot.* 10, (1896) 117). — Platineisen bilder: KONINCK (*Phot. Mitt.* 16, 73; *C.-B.* 1879, 537). Kombinationsdrucke im Platin verfahren: H. SPÖRL (*Phot. Kunst* 1903, 21; *Jahrb. Phot.* 18, (1904) 523); H. SILBERER (*Apollo* 1902, 4; *Jahrb. Phot.* 16, (1902) 271). Kombination von Kallityp- und Platin verfahren: BANK (*Phot. Rdsch.* 1895, 166; *Jahrb. Phot.* 10, (1896) 525). — Exposition von Platinotypien: C. R. GRAWFORD (*Engl. P.* 10 504 (1889); *J. Soc. Chem. Ind.* 9, (1890) 651); WOLLASTON (*Phot. News*, 12. Nov. 1892; *Phot. Wochenbl.* 1892, 446; *Jahrb. Phot.* 7, (1893) 486). Verbesserung von Platin bildern beim Kopieren durch einfarbiges Licht: A. VON ROTSCHELD (*Phot. Rdsch.* 1893, 119; *Jahrb. Phot.* 8, (1894) 434). — Anwendung von NaBrO zur Vermeidung der B. von Schleiern beim Platin druck: W. K. BURTON (*Brit. J. Phot.* 38, (1891) 421; *Chem. Ztg.* 15, (1891) Rep., 294). — Waschen von Platin drucken: A. HUSZAR (*Der Amateur-Photogr.* 5, (1891) 74; *J. Soc. Chem. Ind.* 10, (1891) 571). — Fixierung photographischer Proben durch saures Platin chlorid: CARANZA (*Compt. rend.* 42, 344; *C.-B.* 1856, 192). Fixierung von Platin bildern: R. JACOBY (*Jahrb. Phot.* 15, (1901) 48); ANONYMUS (*Bull. assoc. Belg. Phot.*; *Phot. Rdsch.* 1902, 100; *Jahrb. Phot.* 17, (1903) 546). — Bleichen von gelb gewordenen Platin bildern: ANONYMUS (*Deutsche Phot.-Ztg.* 1901, 551). — Platin drucke mit glänzender Oberfläche: A. VON HÜBL (*Phot. Corr.* 1903, 351; *Phot. Rdsch.* 1903, 180; *Jahrb. Phot.* 18, (1904) 521); R. RAPP (*Jahrb. Phot.* 18, (1904) 33). Haltbarkeit von direkt kopierenden Platin papieren: P. HANNEKE (*Jahrb. Phot.* 10, (1896) 214). Haltbarkeit und Vergilben von Platin drucken: E. W. HAVES (*Phot. Mitt.* 1899, 350; *Jahrb. Phot.* 14, (1900) 628). Haltbarkeit von Platinotypien: A. PRINGLE (*Phot. Mitt.* 1886, 325; *Jahrb. Phot.* 3, (1889) 420); ANONYMUS (*Brit. J. Phot.* 28, (1887) 30; *Jahrb. Phot.* 3, (1889) 420). — Wiederherstellung von verdorbenem Platin papier: BORY (*Bull. assoc. Belg. Phot.* 1886, 332; *Phot. Wochenbl.* 13, (1887) 298; *Jahrb. Phot.* 2, (1888) 338, 389); H. M. HASTINGS (*Phot. Jahrb.* 2, (1888) 389). — Unterscheidung von Platinotypien von Ag-Pt-Drucken: ANONYMUS (*Jahrb. Phot.* 8, (1894) 438); von AgBr- und Platin bildern: ANONYMUS (*Phot. News* 1903, 380; *Jahrb. Phot.* 18, (1904) 524). — Nachtträgliche Leimung von Platin bildern: LENHARD (*Phot. Corr.* 1890, 107; *Dingl.* 283, (1892) 18; *Jahrb. Phot.* 5, (1891) 525). — Platin druck für Diapositive: ANONYMUS (*Bull. assoc. Belg. Phot.* 1895, 69; *Phot. Corr.* 1895, 214; *Jahrb. Phot.* 10, (1896) 525); ANONYMUS (*Pract. Phot.* 1885, 122; *Phot. Rdsch.* 1895, 214). Platin bilder auf albuminiertem Glase: ANONYMUS (*Austral. Phot. J.*, Juni 1902; *Phot. Chronik* 1902, 612; *Jahrb. Phot.* 17, (1903) 547). Uebertragen von Platin bildern auf Glas oder Porzellan zum Einbrennen: CROSS, REGARD u. BEADLE (*Bull. Photoclub de Paris* 1896, 287; *Phot. Rdsch.* 1896, 349; *Jahrb. Phot.* 11, (1897) 495).



b) *Tönung mit Platin.* — Die ersten Tönungsversuche mit Platinsalzen machte DE CARANZA (*Compt. rend.* 42, (1856) 344), indem er Silberbilder vor dem Fixieren mit schwach salzsaurer Lsg. von  $PtCl_4$  mit schwarzer Farbe tonte, während POUFAT (*Kreutzer's J. B. Phot.* 1856, 44; *La Lumière* 1856, 35)  $Na_2PtCl_6$  zu diesem Zwecke vorzog. Da aber durch beide Verf. die Bilder kraftlos werden, hatte die Platinionung Erfolge erst zu verzeichnen, als wohl zuerst J. REYNOLD 1886 und dann LYONEL CLARK 1888  $PtCl_2$  bzw.  $K_2PtCl_4$  zur Tönung verwandten. EDER (*a. a. O.*, 9). — Bei der Tönung durch Platinsalze handelt es sich um eine Substituierung der Silberteilen des Bildes durch Pt, die für  $PtCl_2$  und seine Doppelsalze nach  $PtCl_2 + 2Ag = 2AgCl + Pt$  erfolgt, während bei  $PtCl_4$  nach  $PtCl_4 + 4Ag = 4AgCl + Pt$  durch dieselbe Menge Ag nur die halbe Menge Pt ausgeschieden wird, die Bilder also viel weniger intensiv werden. Bei schwachem Platinieren erscheinen die Bilder rötlich bis gelblich-braun, bei stärkerem braun bis schwarzbraun. Das tiefe Schwarz der Platinotypien ist am besten mit der kombinierten Au-Pt-Tönung erreichbar. Die tonende Wrkg. wird durch saure Rk. sehr beschleunigt. Neutrale Bäder wirken langsamer. Alkal. Rk. verzögert den Prozeß noch mehr. Zum Ansäuern werden verwendet  $HNO_3$ ,  $HCl$ , Borsäure, Essigsäure, Milchsäure, Weinsäure, Bernsteinsäure, Citronensäure mit  $NaCl$ , saures Natriumtartrat mit  $NaCl$ , Oxalsäure nebst  $HCl$ ,  $NaHSO_4$  und  $Na_2HPO_4$ . Auch  $AlCl_3$  wirkt beschleunigend.  $KBr$  als Vorbad bewirkt starke Verzögerung. Boraxweinstein und Kaliumoxalat als Zusätze halten das Bad neutral und verlangsamen dadurch die Wrkg. Platinbäder verlieren ihre Wirksamkeit durch viele Ursachen, so durch Verunreinigungen (z. B. mit Fixiernatron), aber auch durch chemische, in der Methode selbst begründete Prozesse. [Einzelheiten im Original.] EDER (*a. a. O.*, 61). —

*Einzelheiten über Tönung mit Platin:* A. HESKIEL (*Jahrb. Phot.* 5, (1891) 58); R. E. LIESEGANG (*Phot. Arch.* 31, (1890) 170; 34, (1893) 81; 35, (1894) 241; *Jahrb. Phot.* 5, (1891) 517; C.-B. 1893 I, 868; 1894 II, 541); P. MERCIER (*Compt. rend.* 109, (1889) 949); J. FRANKLIN (*Inst.* [3] 99, (1890) 149; *J. B.* 1889, 2882; *Bull. soc. franç. Phot.* 1890, 195; *Jahrb. Phot.* 5, (1891) 517); L. CLARK (*Platinum Toning, London 1890; Dingl.* 283, (1892) 18); M. STOJESCOU (*Franz. P.* 333 637 (1903); *Phot. Ind.* 1904, 110, 297; *Jahrb. Phot.* 18, (1904) 506); ANONYMUS (*The Amateur Photogr.* 38, (1903) 79; *Rivista scient. artist. fotogr.*; *Jahrb. Phot.* 18, (1904) 506); ANONYMUS (*The Amateur Photogr.* 38, (1903) 160; *Jahrb. Phot.* 18, (1904) 507); R. NAMIAS (*Jahrb. Phot.* 17, (1903) 156); W. SOMERVILLE (*Phot. News* 1903, 22; *Photography* 1903, 32; *Brit. J. Phot.* 1903, 51; *Jahrb. Phot.* 17, (1903) 540); ANONYMUS (*The Photogram, März 1902; Phot. Chronik* 1902, 267; *Jahrb. Phot.* 17, (1903) 541). Platinbäder: MASSE (*La Nature; Phot. Nachr.* 1890, 165; *Dingl.* 283, (1892) 18; *Jahrb. Phot.* 5, (1891) 516); GASTINE (*Bull. soc. franç. Phot.* 1890, 21; *Phot. Nachr.* 1890, 188; *Jahrb. Phot.* 5, (1891) 518; 7, (1893) 466); J. BROWN (*Anthony's Phot. Bull.* 1892, 106; *Jahrb. Phot.* 7, (1893) 467); E. A. JUST (*Jahrb. Phot.* 7, (1893) 467); LEESON (*Jahrb. Phot.* 7, (1893) 467). Platinion- und Fixierbad: RAESS (*Intern. Annual Photogr.* 1901, 117; *Jahrb. Phot.* 15, (1901) 666). Kombinierte Pt-J-Tönung: HARE (*Phot. Arch.* 1890, 371; *Brit. J. Phot. Almanac* 1891; *Jahrb. Phot.* 5, (1891) 516). Pt-Au-Tönung: E. VALENTA (*Phot. Corr.* 1896; *Jahrb. Phot.* 11, (1897) 433); ANONYMUS (*Phot. Mitt.* 34, (1898) 385; *Jahrb. Phot.* 13, (1899) 566); für Mattcelloidinpapiere: H. MACLEAN (*Brit. J. Phot.* 1895, 393; *Jahrb. Phot.* 10, (1896) 522); G. HAUBERRISSEUR (*Jahrb. Phot.* 23, (1909) 178). Selbsttonendes Kopierpapier durch Mischen von photographischen Schichten mit Goldplatinisalzen usw.: SCHOENFELDER u. KEHLE (*Brit. J. Phot.*, 19. Juni 1896; *Bull. soc. franç. Phot.* 1896, 325; *Jahrb. Phot.* 11, (1897) 429). Vergleich der Einw. der verschiedenen anorganischen und organischen Säuren auf die Platinionung: A. u. L. LUMIÈRE u. A. SEYEWETZ (*Rev. gén. Chim. pure appl.* 16, 27; C.-B. 1913 I, 1243). — Pt ist zur Tönung von Ag-Drucken viel geeigneter als Gold. C. LEA (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 48, (1894) 400). Tönung von Ag-Bildern mit Platin: L. VIDAL (*Monit. de la Phot.*; *Jahrb. Phot.* 2, (1888) 385); E. P. PERKINS (*Chem. N.* 61, 87; C.-B. 1890 I, 577); P. MERCIER (*Compt. rend.* 109, 949; C.-B. 1890 I, 454); A. STIEGLITZ (*Phot. Arch.* 1899; *Phot. Nachr.* 1889, 35; *Jahrb. Phot.* 4, (1890) 110; 5, (1891) 515); J. M. EDER (*Jahrb. Phot.* 5, (1891) 74); E. VALENTA (*Phot. Corr.* 1892; *Jahrb. Phot.* 7, (1893) 465; *Phot. Corr.* 1895; *Jahrb. Phot.* 10, (1896) 516; *Phot. Corr.* 1899; C.-B. 1899 I, 762; *Jahrb. Phot.* 18, (1904) 88); E. A. JUST (*Jahrb. Phot.* 7, (1893) 131); E. J. WALL (*Phot. Work*, 25. Januar 1895; *Phot. Chronik* 1895, 61; *Jahrb. Phot.* 10, (1896) 520); L. BOVIER (*Bull. assoc. Belg. Phot.* 1894, 692; *Jahrb. Phot.* 10, (1896) 521); VOLLENBRUCH (*Deutsche Photogr.-Ztg.* 1895, 313; *Jahrb. Phot.* 10, (1896) 521); ANONYMUS (*Photography* 1904, 10; *Phot. Rdsch.* 1905, 24; *Jahrb. Phot.* 19, (1905) 442); R. NAMIAS (*Phot. Corr.* 1904, 217; *Jahrb. Phot.* 19, (1905) 119, 442; *Rev. Suisse Phot.* 1904, 52; *Jahrb. Phot.* 18, (1904) 504; 25, (1911) 146). Ein Platinionbad, das Alkalichlorid und freie Säure enthält, empfiehlt F. MICHEL (*D. R.-P.* 187 828 (1905); C.-B. 1907 II, 1879). Zur Tönung mit Pt vgl. a. REYNOLDS (*Phot. Corr.* 25, (1888) 260; *Chem. Ztg.* 12, (1888) *Rep.*, 172; *J. Soc. Chem. Ind.*

7, (1888) 588); ANONYMUS (*Bull. soc. franç. Phot.; Phot. Nachr.* 1, (1889) 166; *Chem. Ztg.* 13, (1889) *Rep.*, 360); ANONYMUS (*Phot. Mitt.* 26, (1890) 323; *Chem. Ztg.* 14, (1890) *Rep.*, 122); ANONYMUS (*Phot. Arch.* 31, 33; *C.-B.* 1890 I, 552); G. F. JOUBERT (*Monit. scient.* [4] 9, (1895) II, 813; *C.-B.* 1896 I, 341).

G. *Verschiedene Verwendungen.* — Technische Anwendbarkeit des rohen Platins: O. L. ERDMANN (*Z. techn. Chem.* 1, (1828) 362). Herst. verschiedener Gegenstände aus Pt unter Verwendung des Metalls in kolloidem Zustande: H. KUŽEL (*D. R.-P.* 200 466 (1906); *C.-B.* 1908 II, 555). Herst. einer innigen Verb. zwischen Pt oder Pt-Metallen und nicht metallischen Körpern: W. C. HERAEUS (*D. R.-P.* 111 012 (1899); *C.-B.* 1900 II, 152). Imitation des Pt durch eine Cu-Zn-Legierung: ANONYMUS (*Am. J. sci. (Sill.)* 22, (1832) 383). — Man kann Pt zur Reinigung des Ar von He verwenden, da das Pt das He aufnimmt, das Ar aber nicht. M. W. TRAVERS (*Proc. Roy. Soc.* 60, (1897) 449). —  $PtCl_4$  dient zum Bronzieren von Cu und dessen Legierungen, J. HUNT (*London J. Arts* 17, 102; *Dingl.* 168, 35; *C.-B.* 1863, 560); zur „Oxydation“ von Silber. CH. BULLMANN (*Min. Ind.* 1, (1892) 387). Färbung von Cu, Messing usw. mit  $PtCl_4$ : J. HUNT (*Dingl.* 168, (1863) 35). Intensive Schwarzfärbung von Cu-Legierungen und von Ag durch  $PtCl_2$ : P. WEISKOPF (*Dingl.* 215, (1875) 470). — Platiniertes Mg ist ein vorzügliches Reduktionsmittel; reduziert z. B. Nitrobenzol in alkoh. Lsg. quantitativ zu Anilin, BALLO (*Ber.* 16, 694; *J. B.* 1883, 351); kann benutzt werden, um die Dissoziation eines wasserhaltigen Salzes in wss. Lsg. zu demonstrieren, O. LEHMANN (*Z. Kryst.* 12, 377; *J. B.* 1886, 504); reduziert das  $CO_2$  in einer Lsg. von  $Na_2HPO_4$  und  $(NH_4)_2CO_3$  nicht zu Ameisensäure. LIEBEN (*Monatsh.* 18, 582; *J. B.* 1897, 665). — Als Porzellanfarbe: H. BORNTÄGER (*Chem. Ztg.* 8, 17; *C.-B.* 1893 I, 371); BOUDON DE ST. AMAND (*Descr. d. Machines, Brevets d'Invent. par Christian* 16, 5; *Dingl.* 41, (1831) 219); E. HANSEN (*Metallarb.; Polyt. Notizbl.* 31, 287; *C.-B.* 1876, 800); H. ROESSLER (*Sprechsaal* 1885, 385; *Dingl.* 258, 275; *J. B.* 1885, 2112); A. SALVÉTAT (*Ann. Chim. Phys.* [3] 25, (1849) 342; *Ann.* 72, (1849) 263; *Ann. Mines* [4] 19, (1851) 414; *J. prakt. Chem.* 47, (1849) 233).  $K_2PtCl_6$  als Zeugdruckfarbe: K. W. G. KASTNER (*Kastn. Arch.* 26, (1834) 407). Anwendung von  $PtCl_4$  als unzerstörbare rote Tinte zum Zeichnen von Leinen: M. REIMANN (*Scient. Amer.* 21, (1869) 162; *Dingl.* 195, (1870) 285). Mit einer hygroskopischen Substanz versetztes  $PtCl_4$  dient als Tinte zum Zeichnen auf Papier, indem man nach dem Schreiben die Schriftzüge der Einw. von Hg-Dämpfen aussetzt. MERGET (*D. Ind. Ztg.* 1872, 225; *C.-B.* 1872, 444). Farberzeugung durch Pt-Verbb. auf der Faser: H. AMBRONN (*Z. wiss. Mikr.* 22, (1905) 349; *C.-B.* 1906 I, 220). Die sogenannte Pflugische Platinfarbe enthält kein Platin. FILSINGER (*Dingl.* 221, (1876) 288). Ueber diese Farbe s. a. HEYL (*Gewerbebl. Hessen* 38, 229; *Polyt. Notizbl.* 30, 267; *C.-B.* 1875, 711); W. KÜMMELE (*D. Bauztg.* 1877, 267; *Dingl.* 225, 215; *C.-B.* 1877, 1232). —  $Na_2PtCl_6$  als Heilmittel für Epilepsie: J. L. PREVOST (*Med. Ges. Genf; Ann.* 5, (1833) 231). Anwendung von kolloidem Pt enthaltenden Salben: C. AMBERGER (*D. R.-P.* 229 306 (1909)); KALLE u. Co. (*D. R.-P.* 268 311 (1912); *C.-B.* 1914 I, 319). Steigerung der bakteriziden Eigenschaften von organischen As-Verbb. durch Einführung von Pt in die Verbb.: FARBERWERKE VORM. MEISTER LUCIUS u. BRÜNING (*D. R.-P.* 268 220 (1912); 268 221 (1912); *C.-B.* 1914 I, 204). — Pt wird als günstige Unterlage für die Erzeugung von gefärbten Bildern durch elektrolytische Herst. auf Dagnertyp-Platten benutzt. J. RIEDER (*Z. Elektrochem.* 9, (1903) 911; *C.-B.* 1904 I, 5).

V. Analytisches. A. *Nachweis.* a) *Vorproben.* — Gediagesenes Pt und Platiniridium sind vor dem Lötrohr unschmelzbar. Man kann sie durch eine weitere Behandlung vor dem Lötrohr nicht so zerlegen, daß man jedes einzelne noch darin enthaltene Metall durch eine bestimmte Rk. nachweisen kann. Bei der Prüfung mit Borax oder Phosphorsalz schm. sie nicht, oxydieren sich nicht und lösen sich nicht auf. Man erhält (wenn man die Verb. vorher mit der Feile sehr fein verteilt hat) mehr oder weniger gefärbte Glasperlen, wobei die Färbung von den beigemengten oxydierbaren Metallen (besonders von Fe und Cu) herrührt. Beim Schmelzen von derlei Erzen auf Kohle neben Borax zusammen mit Probierblei und Abtreiben des Metallgemischs in Knochenasche erhält man eine unschmelzbare, noch viel Pb enthaltende, glanzlose und etwas spröde Verb. Setzt man aber ein nicht zu kleines Goldkorn zu und treibt bei starker Hitze ab, so gelingt es bisweilen ein gelblichweißes oder fast platingraues, von Pb völlig reines, glänzendes Metallkorn zu erhalten. Entsteht dieses nicht, so wendet man noch verglaste Borsäure an, wodurch [Näheres im Original] sich ein glänzendes Metallkorn bildet. Das erhaltene Metallgemisch von Au, Pt, Rh, Ir, Pd und Os plattet man aus, erhitzt auf der Kohle zum Glühen und löst in Königswasser. Dabei bleibt Ir fein verteilt metallisch zurück. Die Lsg. dampft man mit der nötigen Menge  $NH_4Cl$  vorsichtig zur Trockne und wäscht mit 60- bis 70-grädigem A. aus. So bleibt Au neben noch anderen l. Salzen in

Lsg. Das zurückbleibende Platindoppelsalz ist hellgelb und verwandelt sich beim Glühen im Platinlöfler in Platinschwamm. (Auf die geringen Beimengungen von Pd, Rh, Os kann nicht eingegangen werden.) C. F. PLATTNER (*Probierkunst mit dem Lötrohre*, 6. Aufl., bearb. von F. Kolbeck, Leipzig 1897, 292). Pt-Verbb. geben beim Glühen in der oberen Oxydationsflamme mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  am feinen Platindraht eine graue schwammige M., die sich im Achatmörser zu glänzenden silberweißen duktilen Metallflittern zerreiben läßt. Diese sind in  $\text{HNO}_3$  für sich und in  $\text{HCl}$  für sich unl., werden aber durch Königswasser, wenn das Pt rein war, mit hellgelber, wenn es Rh, Ir oder Pd enthielt, mit bräunlichgelber Farbe gel. Die Lsg. gibt beim Versetzen mit  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Lsg. und Anblasen mit  $\text{NH}_3$  keinen weißen flockigen, sondern sogleich einen hellgelben kristallinischen Nd. von  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ . R. BUNSEN (*Ann.* 138, (1866) 284; *Phil. Mag.* [4] 32, (1866) 100; *Z. anal. Chem.* 5, (1866) 371). Pt gibt nach dem Schmelzen vor dem Lötrohr mit Borax und weiterem Erhitzen nach Zusatz von Natriumpolysulfid in der Reduktionsflamme eine mahagonifarbige klare durchscheinende Masse. F. JEAN (*Scientif. Press (S. Francisco)* 23, (1881) No. 13; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* 30, (1871) 414). Pt färbt die Boraxperle nach dem Benetzen mit verd. Lsg. und folgendem Verschmelzen rehbraun, J. DONAU (*Monatsh.* 25, 545; *C.-B.* 1904 II, 918); im durchfallenden Licht, milchig getrübt im auffallenden, wobei  $0.05 \mu\text{g}$  Pt zur Färbung der Perle genügen. DONAU (*Monatsh.* 25, 913; *C.-B.* 1904 II, 1256). Auch die Phosphorsalzperle wird durch Pt ( $0.08 \mu\text{g}$ ) rehbraun gefärbt; bei größerer Menge Opaleszenz bis Trübung. Große Mengen Alkalisalze ändern die Färbung. Bei Ggw. von freier  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und freien Halogenen bleibt die Rk. aus; freie  $\text{HCl}$ ,  $\text{SiO}_2$ , Wasserglas verhindern sie nicht. Mehr als 5% Pt verdeckt die Au-Färbung der Perle. Ist 15 mal mehr Au als Pt vorhanden, so erscheint die Perle braunrot bis violettrot. Da der kolloide Zustand des Au schneller als der des Pt vergeht, so kann Pt meist noch nach längerem Erhitzen nachgewiesen werden. DONAU (*Z. Chem. Ind. Koll.* 2, 273; *C.-B.* 1908 I, 1576).

— Die Oxydation der Bestandteile des Leuchtgases, besonders des H, mit fein verteiltem Pt, Pd, Rh oder Ir als Katalysator wird von einem Glühen begleitet, das charakteristisch verschieden für jedes einzelne Metall ist. Darauf läßt sich eine qualitative Nachweismethode der verschiedenen Metalle gründen. Die Grenze des Nachweises ist für Pt 0.002 mg. Man bringt die Substanz in Lsg., saugt etwa 0.2 ccm der Lsg. durch dünnes Asbestpapier auf, indem man das Papier abwechselnd in die Lsg. taucht und das W. verdampft, bis die gewünschte Menge aufgenommen ist. Dann erhitzt man das Papier zur Rotglut und hält in den Gasstrom des Bunsenbrenners. Während eine große Anzahl anderer Metalle selbst in großen Ueberschüssen (1000- bis 10000-mal) die Glühprobe auf Pt nicht hindern, liegt für Alkalimetalle die obere Grenze des Gelingens der Rk. bei einem Verhältnis von etwa 800:1, für Au von 500:1. Fällt man das Au vorher durch Oxalsäure, so erhöht sich die Schädlichkeitsgrenze auf 2500:1. L. J. CURTMAN u. P. ROTHBERG (*J. Am. Chem. Soc.* 33, 718; *C.-B.* 1911 II, 489).

b) *Auffindung im Gang der qualitativen Analyse.* — C. CLAUS (*Pharm. Z. Rusl.* 1, (1862) 333); A. A. NOYES u. W. C. BRAY (*J. Am. Chem. Soc.* 29, 137; *C.-B.* 1907 I, 1350); A. ORLOWSKI (*Z. anal. Chem.* 22, (1883) 357); J. PETERSEN (*Z. anal. Chem.* 45, 342; *C.-B.* 1906 II, 361); POZZI ESCOT (*Bull. soc. chim.* [4] 9, 8:2; *C.-B.* 1911 II, 1377); A. RAWITSCH (*J. russ. phys. Ges.* 30, (1898) 761; *C.-B.* 1899 I, 377). [S. a. unter  $\text{C}^1$ , S. 243.]

c) *Einzelne Reaktionen auf Platin.* — Besonders für Pt charakteristische Rkk. sind: hellgelbe Ndd. mit  $\text{KCl}$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , Rotfärbung und Nd. mit  $\text{KJ}$ , weiße Ndd. nach Zusatz von überschüssigem  $\text{NH}_3$  und Säuren. C. CLAUS (*Beiträge z. Chem. der Platinmetalle*, Dorpat 1854, 40).  $\text{PtCl}_4$  wird durch  $\text{HgNO}_3$  augenblicklich zu pomeranzengelbem, zugleich mit  $\text{HgCl}$  ausfallendem  $\text{PtCl}_2$  reduziert. Eine Lsg. von 0.00001 T.  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  in W. gibt noch augenblicklich eine stark gelbe Färbung und bald einen Nd., eine von 0.000002 T. wird noch nach wenigen Minuten deutlich gelb. Bei Ggw. von viel  $\text{HCl}$  wird der Nd. völlig weiß, bei weniger (1 T.  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ , 300 T.  $\text{HCl}$ , 100000 T. W.) beim Kochen graubraun. Bei stark vorherrschender  $\text{HNO}_3$  kann noch 0.00001 T. entdeckt werden. G. FORCHHAMMER (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* 1826/27, 8; *Schw.* 52, (1828) 3). Beim Versetzen einer Lsg. von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  mit Natriumhydrosulfid schlägt die gelbe Farbe augenblicklich in Dunkelrot um unter B. von  $\text{H}_2\text{PtCl}_4$ . Der auch in verd. Lsg. sehr auffällige Farbumschlag kann zum Nachweis des Pt benutzt werden. Eine Lsg., die in 1 l 0.1 g Pt enthält und nur ganz schwach gelb gefärbt ist, färbt sich auf Zusatz einiger Tropfen Natriumhydrosulfid-Lsg. sofort intensiver. Beim Erwärmen scheidet sich S ab, der aber wieder in Lsg. geht, während die Fl. rotgelb (in

einer mehrere cm dicken Schicht rot) wird. Die völlig farblose Lsg., die in 1 l 0.01 g Pt enthält, bleibt auch bei Zusatz des Reagens farblos. Erwärmt man aber, bis sich der zuerst ausgeschiedene S wieder gelöst hat, so erhält man eine schwach gelbliche, in 10 cm dicker Schicht rotgelbe Fl. Auf diese Weise läßt sich Pt leicht neben Au nachweisen. O. BRUNCK (*Ann.* 336, (1904) 295). — Die zuverlässigste Rk. auf Pt ist die Rotfärbung durch salzsaures  $\text{SnCl}_2$  in Platinlösungen. Ihre Empfindlichkeit ist so groß, daß sich  $10^{-7}$  g Pt in 1 ccm Fl. noch eben durch Gelbfärbung erkennen lassen, L. WÖHLER mit A. SPENGLER (*Z. Chem. Ind. Koll.* 7, (1910) 243, 249); daß man in 10 ccm einer Lsg. die gelbe Färbung noch mit Sicherheit erkennen kann, wenn darin  $\frac{1}{100}$  mg Pt enthalten ist. R. RUER (*Z. Elektrochem.* 14, (1908) 310). — Tröpfelt man phosphorhaltige HJ [Darst. im Original] in eine (selbst sehr verd.) Lsg. von  $\text{PtCl}_4$ , so nimmt sie fast sogleich (eine etwas konz. Lsg. sofort) eine dunkel weinrote oder rotbraune Farbe an, die nach einigen Minuten intensiver und nach 10 Minuten noch auffallender wird. Läßt man die Lsg. dann einen oder zwei Tage stehen, so scheidet sich auf der Oberfläche und an den Seiten des Gefäßes eine Haut von völlig metallischem Pt ab. B. SILLIMAN (*Am. J. sci. (Sill.)* 6, (1823) 276; *Schw.* 42, (1824) 121). Auch phosphorfreie HJ reagiert mit  $\text{PtCl}_4$ -Lsg. wie eben angegeben. Doch ist die mit Pd erhaltene Rk. sehr ähnlich der mit Pt auftretenden. [Einzelheiten im Original.] A. PLEISCHL (*Kastn. Arch.* 5, (1825) 160; *Schw.* 43, (1825) 385). — Sehr geringe Mengen Pt lassen sich durch die Rotfärbung von  $\text{PtCl}_4$  durch überschüssiges KJ nachweisen. Die Empfindlichkeit der Rk. ist so groß, daß eine sofortige dunkelrosarote Färbung noch bei 0.0001 g Pt auf Zusatz eines Tropfens KJ erfolgt, daß bei einem Gehalt von 0.000001 g Pt nach einigen Minuten eine schwach rosarote Färbung, die beim Stehen an Intensität zunimmt, erhalten wird. Die äußerste, grade noch nach mehrstündigem Stehen nachweisbare Menge ist 0.0000005 g Pt.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  scheint bei starker Verd. keinen nachteiligen Einfluß auszuüben, im Gegenteil ein Zusatz von 1 bis 2 Tropfen Säure das Eintreten der Rk. zu befördern. Die Färbung wird durch Erhitzen, durch  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$  und  $\text{HgCl}_2$  zerstört. [Einzelheiten bei Ggw. verschiedener Metalle im Original.] F. FIELD (*Chem. N.* 43, (1881) 75; *Z. anal. Chem.* 22, (1883) 252). Diese Rk. mit KJ ist zwar sehr empfindlich, aber nicht so zuverlässig wie die mit  $\text{SnCl}_2$ . WÖHLER. In der „koloroskopischen Kapillaren“ [Näheres im Original] läßt sich  $\text{PtCl}_4$  mit KJ (10% ig.) noch bei einem Gehalt von 0.004 bis 0.005 mg Pt in 1 ccm durch deutliche Rotfärbung nachweisen. Die geringste nachweisbare Platinmenge beträgt etwa 0.005  $\mu\text{g}$ . F. EMICH u. J. DONAU (*Ber. Wien. Akad.* [II<sup>b</sup>] 116, (1907) 732; *Monatsh.* 28, (1907) 825). — Jodsäure als Reagens: G. G. AQUILINA (*Soc. méd. d'encourag. de Malthe*, 20. Februar 1845; *J. Chim. méd.* [3] 1, (1845) 682). — Durch Fällung mit  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  läßt sich noch 1 T. Pt in 5000 T. Lsg. nachweisen. [Näheres s. bei Pt und seine Verbb. im Allgemeinen, Abschnitt I, B, c), S. 195.] R. MELDRUM (*Chem. N.* 78, (1898) 270). — Der Nachweis mit Hg (völlig reinem) ist noch möglich für Lsgg., die 1 T.  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  auf 3000000 T. W. enthalten. E. SONSTADT (*J. Chem. Soc.* 67, (1895) 985). — Mit Benzidin (Lsg. von 1 g Benzidin in 10 ccm Essigsäure + 50 ccm W.) gibt eine stark verd. Pt-Lsg. in kurzer Zeit einen blauen flockigen Nd., der sich gut absetzt und unter Umständen auch zur quantitativen Bestimmung dienen kann. Erwärmen befördert die Abscheidung des Nd. und färbt ihn dunkler. Durch Ggw. freier Mineralsäuren wird das Ausfallen in der Kälte verzögert. Empfindlichkeitsgrenze bei 0.0000125. G. MALATESTA u. E. DI NOLA (*Boll. Chim. Farm.* 52, 461; *C.-B.* 1913 II, 716).

d) *Mikrochemischer Nachweis.* — Zum mikrochemischen Nachweis wird  $\text{PtCl}_4$  als Cuprammonium-Chloroplatinat (Salz von Millon und Commaille) gefällt. Beim Versetzen einer Lsg. von  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  mit etwas  $\text{CuSO}_4$ , ziemlich viel  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und überschüssigem  $\text{NH}_3$ , scheiden sich violette Nadeln ab, die in Lsgg. mit 0.1%  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  200  $\mu$  lang werden und noch bei einem Gehalt von 0.01% erkennbar ausfallen. Grenze der Rk. bei 0.00006 mg Pt.  $\text{PtCl}_4$  wird auf folgende Weisen nachgewiesen: 1. KCl gibt gelbe gut ausgebildete Oktaeder von 10 bis 50  $\mu$ . In weniger als 0.1%  $\text{PtCl}_4$  enthaltenden Lsgg. wirkt KCl zu träge. Sehr verd. Lsgg. muß man bis zum Eintrocknen verdunsten lassen, um Kristalle von  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  zu erhalten. Bei Anwesenheit beträchtlicher Mengen von Alkalisalzen führt auch dieses Verf. nicht zum Ziel. Grenze der Rk. bei 0.0006 mg Pt. 2.  $\text{RbCl}$  fällt 0.1%  $\text{PtCl}_4$  enthaltende Lsgg. fast augenblicklich in Kristallen, die etwa 3 mal so klein sind wie die nach (1) erhaltenen.  $\text{CsCl}$  reagiert noch augenblicklich in Lsgg. mit nur 0.03%  $\text{PtCl}_4$ . Die Kristalle haben einen Durchmesser von 2  $\mu$ . Grenze der Rk. bei 0.0002 mg Pt. 3.  $\text{Ti}_2\text{SO}_4$  reagiert noch deutlich bei 20000-facher Verd. des  $\text{PtCl}_4$ . Die Kristalle sind sehr klein. Aus einigermassen konz. Lsgg. fällt gelber Staub. Verwechslung mit Chloroiridat ist ausgeschlossen, da  $\text{IrCl}_4$  durch  $\text{Ti}_2\text{SO}_4$  reduziert wird. Grenze der Rk. bei 0.000004 mg Platin. H. BEHRENS (*Z. anal. Chem.* 30, (1891) 152). Mikrochemischer Nachweis von Pt mittels des Sulfidfadens (Schießwolle wiederholt abwechselnd in etwa 15% ig. Lsgg. von

$\text{Na}_2\text{S}$  und  $\text{ZnSO}_4$  getaucht, gut abgepreßt, zuletzt abgespült und getrocknet). Der Sulfid-faden wird dunkelbraun. Nd. unl. in Säuren, fast unl. in  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ . Grenze 0.008  $\mu\text{g}$  Pt. F. EMICH (*Ann.* 351, 426; *C.-B.* 1907 I, 1072). Der mikrochemische Nachweis von Pt gelingt noch bei Anwendung von 1 g einer Substanz, die 3 g Pt in der Tonne enthält. EMICH (*Ber.* 43, (1910) 36). S. a. M. E. Pozzi-Escot (*Ann. chim. anal.* 4, (1899) 397; *C.-B.* 1900 I, 224).

e) *Verschiedenes.* — Qualitativer Nachweis mit einfachen Mitteln: C. HÜTTNER (*Deutsche Mechaniker Ztg.* 1912, 65; *C.-B.* 1912 II, 149). — In Abwässern der Edelmetall-fabriken: A. MAHRINGER (*Elektrochem. Z.* 18, (1912) 301, 336). — Zur qualitativen Erkennung von Au neben Pt wird Ausschütteln mit Ae. empfohlen von F. MYLIUS u. DIETZ (*Ber.* 31, (1898) 3187). Nachweis von Pt in Au auch bei A. D. VAN RIEMSDIJK (*Arch. néerland.* 15, (1880) 185; *Ann. Chim. Phys.* [5] 20, (1880) 66; *Chem. N.* 41, (1880) 126, 266; *Ber.* 13, (1880) 936). — Erkennung der Verunreinigungen durch Verflüchtigung des Platins: F. MYLIUS u. F. FOERSTER (*Ber.* 25, (1892) 675). Die geringste Spur von Ir in  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  läßt sich mittels Luteokobaltplatinchlorid entdecken. GIBBS (*Am. J. sci. (Sill.)* [2] 37, (1864) 60).

B. *Quantitative Bestimmung.* — Allgemeines über Bestimmungsmethoden von Platin: M. VÉZES (*Ann. Chim. Phys.* [6] 29, (1893) 155). — a) *Gewichtsanalytisch.*

a) *Elektrolytisch.* — A. CLASSEN (*Z. anorg. Chem.* 3, (1893) 211); J. LANGNESS (*J. Am. Chem. Soc.* 29, 459; *C.-B.* 1907 II, 93); L. PIGEON (*Ann. Chim. Phys.* [7] 2, (1894) 443, Fußnote); F. RÜDOFF (*Z. angew. Chem.* 1892, 695; *J. Chem. Soc.* 64, (1893) II, 305); E. F. SMITH (*Am. Chem. J.* 13, 206; *C.-B.* 1891 I, 731); E. F. SMITH u. F. MUHR (*Ber.* 24, 2175; *C.-B.* 1891 II, 497); E. F. SMITH u. D. L. WALLACE (*J. Am. Chem. Soc.* 17, 612; *C.-B.* 1895 II, 616).

$\beta$ ) *Verschiedenes.* — [S. a. das Literatur-Verzeichnis auf S. 234, 235.] — Reduktion durch Magnesium: BORG (*Compt. rend.* 116, (1893) 1524; *Ber.* 26, (1893) 728); FR. FAKTOR (*Pharm. Post* 38, 175; *C.-B.* 1905 I, 1305). Gravimetrische Best. mit Ameisensäure, mit Hydrazinsalzen, durch Versuchen, durch Fällung als  $\text{Pt}_2\text{PtCl}_6$ : E. RUPP (*Arch. Pharm.* 242, 143; *C.-B.* 1904 I, 1034). Reduktion von  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  zu Metall: MAHRINGER. Best. in ammoniakalischer Lsg. durch Hydrazin: P. JANNASCH u. C. STEPHAN (*Ber.* 37, 1980; *C.-B.* 1904 II, 65). Zur Best. von Pt mit Hydroxylamin vgl. N. TARUGI (*Gazz. chim. ital.* 33, (1903) II, 453). Fällung des Pt als  $\text{PtO}_2$  durch Br und Alkali: D. VITALI (*Boll. Chim. Farm.* 38, 665; *C.-B.* 1899 II, 991). Best. als Sulfid: R. GAZE (*Ap. Ztg.* 27, (1912) 959; *C.-B.* 1913 I, 464).

b) *Maßanalytisch.* — E. HINTZ (*Z. anal. Chem.* 35, (1896) 72); L. L. DE KONINCK (*Z. anal. Chem.* 21, (1882) 406; *Chem. Ztg.* 19, (1895) 901); F. MOHR (*Z. anal. Chem.* 12, (1873) 137); H. PETERSON (*Z. anorg. Chem.* 19, (1899) 59); E. RUPP (*Arch. Pharm.* 242, 143; *C.-B.* 1904 I, 1033).

c) *Kolorimetrisch.* — Best. durch B. von  $\text{Pt}_2\text{Sn}_2\text{O}_{10}$ : L. WÖHLER (*Ber.* 36, (1903) 3483); R. RUER (*Z. Elektrochem.* 14, (1908) 310); WÖHLER mit A. SPENGLER (*Z. Chem. Ind. Koll.* 7, (1910) 244).

C. *Trennungen.*  $\text{C}^1$ . *Allgemeines.* — Trennung des Pt bzw. der Platinmetalle von den Metallen der  $\text{H}_2\text{S}$ -Gruppe: U. ANTONY u. L. NICCOLI (*Gazz. chim. ital.* 22, (1892) II, 408; *C.-B.* 1893 I, 321; *J. Chem. Soc.* 64, (1893) III, 192); T. BALLEY (*J. Chem. Soc.* 49, 735; *J. B.* 1886, 1950); BISCHOFF (*Rechenschaftsber. des Kölner Gymnasiums* 1862); M. FRENKEL (*Z. anorg. Chem.* 1, (1892) 217); E. KNOEVENAGEL u. E. EBLER (*Ber.* 35, (1902) 3059); R. SCHIFF u. N. TARUGI (*Ber.* 27, (1894) 3437; *Z. anal. Chem.* 34, (1895) 456); A. RAWITSCH (*J. russ. phys. Ges.* 30, (1898) 761; *C.-B.* 1899 I, 376); N. TARUGI (*Gazz. chim. ital.* 33, (1903) II, 171). Trennung von den übrigen Elementen: A. A. NOYES (*Chem. N.* 93, 134, 146, 156, 171; *C.-B.* 1906 II, 69); M. EMM. POZZI-ESCOT (*Bull. soc. chim. Belg.* 22, 327; *C.-B.* 1908 II, 1125). — Die Trennung der Platinmetalle von einander durch Fällung des Gemisches der Chloride mit überschüssigem  $\text{NH}_4\text{Cl}$  oder  $\text{KCl}$  ist unmöglich. [Einzelheiten siehe für das Verhalten des Pt in Ggw. von Fe bei Pt und Fe, sonst bei den Kapiteln Rh, Ir und Ru.] H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE u. J. S. STAS (*Procès-verbaux des séances de 1877 du comité international des poids et mesures, Paris 1878*, 154). Trennung der Platinmetalle von einander: A. JOLY u. E. LEIDIÉ (*Compt. rend.* 112, 1259; *Chem. N.* 63, 292; *Ber.* 24, 801; *J. Chem. Soc.* 60, 1554; *Chem. Ztg.* 15, (1891) Rep., 174; *C.-B.* 1891 II, 225); LEIDIÉ (*Compt. rend.* 131, (1900) 888; *Bull. soc. chim.* [3] 25, 9; *C.-B.* 1901 I, 64). Einfacher Gang zur Auffindung der Platinmetalle: F. MYLIUS u. R. DIETZ (*Ber.* 31, (1898) 3191). — S. a. die Zusammenfassung von A. FORSTER (*Z. anal. Chem.* 5, (1866) 117).

C<sup>2</sup>. *Im Besonderen.* a) *Von Antimon.* — A. BÉCHAMP u. C. SAINT-PIERRE (*Compt. rend.* 52, (1861) 757; *J. prakt. Chem.* 84, (1861) 382; *Chem. N.* 4, (1861) 284; *Rép. chim. pure appl.* 3, (1861) 232; *Dingl.* 160, (1861) 372); G. CAMPARI (*Ann. di chim.* 74, (1882) 1; *Ber.* 15, (1882) 958; *Chem. Ztg.* 6, (1882) 161); P. J. DIRVELL (*Bull. soc. chim.* [2] 46, (1886) 806; *Ber.* 20, (1887) 341; *Dingl.* 263, (1887) 538; *Repert. anal. Chem.* 7, (1887) 248; *Analyst* 12, (1887) 142; *J. Soc. Chem. Ind.* 6, (1887) 384; *Chem. Ztg.* 11, (1887) *Rep.* 4; *Z. anal. Chem.* 28, (1889) 701); V. FAGET (*Bull. soc. chim.* 3, (1861) 66; *J. B.* 1861, 865); C. R. FRESSENIUS (*Z. anal. Chem.* 25, (1886) 200; *Ber.* 19, (1886) 629; *J. Chem. Soc.* 50, (1886) 651; *J. russ. phys. Ges.* [II] 18, (1886) 254; *Analyst* 11, (1886) 93); L. L. DE KONINCK u. A. LECREMIER (*Z. anal. Chem.* 27, (1888) 462; *Ber.* 21, (1888) 672; *J. Chem. Soc.* 54, (1888) 1344; *Rev. Min.* 1888, 238; *Chem. N.* 58, (1888) 172; *J. russ. phys. Ges.* [I] 21, (1889) 59; *Analyst* 13, (1888) 118; *J. Am. Chem. Soc.* 10, (1888) 156).

b) *Von Arsen.* — CAMPARI; P. DE CLERMONT u. FROMMEL (*Compt. rend.* 86, (1878) 828; *J. Pharm. Chim.* [4] 28, (1878) 176; *Bull. soc. chim.* [2] 29, (1878) 290; *Dingl.* 229, (1878) 302; *Gazz. chim. ital.* 8, (1878) 480); DIRVELL; L. ELSNER (*J. prakt. Chem.* 35, (1845) 310; *Dingl.* 98, (1845) 128); FRESSENIUS; H. FREUDENBERG (*Z. physik. Chem.* 12, 97; *C.-B.* 1893 II, 675); DE KONINCK u. LECREMIER.

c) *Von Baryum.* — P. JANNASCH u. C. STEPHAN (*Ber.* 37, 1980; *C.-B.* 1904 II, 65)

d) *Von Blei.* — J. HADLEN u. C. R. FRESSENIUS (*Ann.* 43, (1842) 145).

e) *Von Brom.* — H. TOPSÖE (*Tidsskr. Fys. Kem.* 7, 161; *Z. anal. Chem.* 9, 30; *Z. Chem.* 1870, 448; *Bull. soc. chim.* [2] 14, 46; *J. B.* 1870, 940; *C.-B.* 1871, 301).

f) *Von Cadmium.* — JANNASCH u. STEPHAN; E. F. SMITH u. F. MUHR (*Am. Chem. J.* 13, 417; *Ber.* 24, 2175; *C.-B.* 1891 II, 497).

g) *Von Calcium.* — JANNASCH u. STEPHAN.

h) *Von Chlor.* — W. GULEWITSCH (*Tagebl. Congr. Russ. Naturf. Aerzte* 1894, No. 10; *Z. anorg. Chem.* 6, (1894) 342); TOPSÖE.

i) *Von Eisen.* — MYLIUS u. FOERSTER (*Ber.* 25, (1892) 665); STAS u. DEVILLE bei MYLIUS u. FOERSTER.

k) *Von Gallium.* — P. E. LECOQ DE BOISBAUDRAN (*Compt. rend.* 95, 1332; *Chem. N.* 45, 207, 228; *J. Chem. Soc.* 44, 294; *J. B.* 1882, 1296).

l) *Von Gold.* — N. AWERKEJEFF (*J. russ. phys. Ges.* 34, (1902) 828; *C.-B.* 1903 I, 562; *Z. anorg. Chem.* 35, (1903) 333); W. BETTEL (*Chem. N.* 56, 133; *J. Chem. Soc.* 52, 1084; *C.-B.* 1887, 1362); H. CARMICHAEL (*J. Soc. Chem. Ind.* 22, (1903) 1324; *C.-B.* 1904 I, 544); CHAUDET (*Ann. Chim. Phys.* 2, (1816) 264; *Ann. Min.* 2, (1817) 105); F. P. DEWEY (*J. Ind. Eng. Chem.* 4, 257; *Chem. N.* 106, 8; *C.-B.* 1912 II, 384); FREUDENBERG (*a. a. O.*, 114); JANNASCH u. O. VON MAYR (*Ber.* 38, (1905) 2130); H. VON JÜPTNER (*Anz. Wien. Akad.* 15, (1871) 161; *C.-B.* 1878, 695; *Bull. soc. chim.* [2] 33, (1880) 448; *Z. anal. Chem.* 18, (1879) 104; *Chem. Ztg.* 4, 276; *J. B.* 1880, 1196); KEMP (*Repert.* 24, (1841) 235; *Ann. Min.* [4] 2, (1842) 220; *Pharm. C.-B.* 1841, 943); L. G. KOLLOCK (*J. Am. Chem. Soc.* 21, (1899) 923); G. KRÜSS u. L. HOFFMANN (*Ann.* 238, 30; *J. Chem. Soc.* 52, 554; *C.-B.* 1887, 840; *Z. anal. Chem.* 27, (1888) 66); F. MYLIUS u. C. HÜTTNER (*Ber.* 44, (1911) 1324); H. PIRNGRUBER (*Eng. Min. J.* 44, (1887) 256, 326; *Ber.* 21, 312; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* 47, 29; *J. Chem. Soc.* 54, 656; *C.-B.* 1888, 84; *J. B.* 1888, 2560); E. PRIWOZNIK (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* 47, 356; *C.-B.* 1899 II, 539); A. D. VAN RIEMSDIJK (*Mededeel. Labor. Rijks Munt.* 1882, No. 5; *Rec. trav. chim. Pays-Bas* 1, (1882) 188; *Ber.* 16, (1883) 387; — *Mededeel. Lab. Rijks Munt.* 6; *Rec. trav. chim. Pays-Bas* 4, 263; *Chem. Ztg.* 9, 1854; *C.-B.* 1885, 952; *J. B.* 1885, 1942 [II]); SMITH u. MUHR; L. VANINO u. L. SEEMANN (*Ber.* 32, 1968; *C.-B.* 1899 II, 320); R. WILLSTÄTTER (*Ber.* 36, 1830; *C.-B.* 1903 II, 218); E. WOHLWILL (*Z. Elektrochem.* 4, 379, 402, 421; *C.-B.* 1898 II, 833).

m) *Von Jod.* — TOPSÖE.

n) *Von Iridium.* — U. ANTONY (*Atti dei Linc. Rend.* [5] 1, (1892) I, 121; *Gazz. chim. ital.* 22, (1892) I, 275; *Bull. soc. chim.* [3] 7, (1892) 1031; *J. Chem. Soc.* 62, (1892) 1285); CH. BARRESNIL (*Compt. rend.* 22, (1846) 420); BERZELIUS (*Lehrb. Chem.* 1846, II, 429); P. BERGSÖE (*Z. anorg. Chem.* 19, (1899) 322); CLAUD (*Beiträge zur Chemie der Platinmetalle.* Dorpat 1854); W. C. HERAEUS (*Dingl.* 220, (1876) 95); A. JOLY u. E. LEIDIÉ (*Compt. rend.* 112, 1259; *Chem. N.* 63, 292; *Ber.* 24, 801; *J. Chem. Soc.* 60, 1554; *C.-B.* 1891 II, 225); LEIDIÉ (*Compt. rend.* 131, (1900) 888; *Bull. soc. chim.* [3] 25, 9; *C.-B.* 1901 I, 64);

LEIDIÉ u. L. QUENNESSEN (*J. Pharm. Chim.* [8] 14, (1901) 351; *J. Soc. Chem. Ind.* 20, (1901) 1242; *Bull. soc. chim.* [3] 27, 179; *C.-B.* 1902 I, 907); MUCKLÉ u. WÖHLER (*Ann.* 104, (1857) 368); MYLIUS u. DIETZ (*Ber.* 21, (1888) 3187); PIRNGRUBER; QUENNESSEN (*Chem. N.* 92, 29; *Bull. soc. chim.* [3] 33, 875; *C.-B.* 1905 II, 854); S. P. SADTLEB (*Dissert., Göttingen* 1871; *Chem. N.* 24, (1871) 281); H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE u. H. DEBRAY (*Compt. rend.* 94, (1882) 1559; *Ann. Min.* [5] 17, (1860) 77); H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE u. J. S. STAS (*Procès verb. séances 1877 com. intern. poids mesur.* 1878, 165); W. VON SCHNEIDER (*Ann. Suppl.* 5, (1867) 261); H. SENN (*Z. Elektrochem.* 11, 229; *C.-B.* 1905 I, 1365); SEUBERT (*Ber.* 14, (1881) 865); E. F. SMITH (*Am. Chem. J.* 14, (1892) 435; *Ber.* 26, (1893) 60; *Z. anorg. Chem.* 3, (1893) 391); TH. WILM (*J. russ. phys. Ges.* 18, (1886) 376; *Ber.* 19, (1886) 950).

o) Von Kalium. — JANNASCH u. STEPHAN.

p) Von Kobalt. — JANNASCH u. STEPHAN.

q) Von Kupfer. — CHAUDET; S. G. HEDIN (*Om pyridinens platinabaser, Lund* 1886, 29); JANNASCH u. STEPHAN; N. S. KURNAKOFF (*Z. anorg. Chem.* 17, (1898) 227); MYLIUS u. FOERSTER; STAS mit DEVILLE bei MYLIUS u. FOERSTER.

r) Von Magnesium. — JANNASCH u. STEPHAN.

s) Von Mangan. — JANNASCH u. STEPHAN.

t) Von Natrium. — JANNASCH u. STEPHAN.

u) Von Nickel. — JANNASCH u. STEPHAN.

v) Von Osmium. — JOLY u. LEIDIÉ; LEIDIÉ; LEIDIÉ u. QUENNESSEN; PIRNGRUBER.

w) Von Palladium. — C. BRUNNER (*Mitt. naturf. Ges. Bern* 1864, 17; *Pogg.* 122, (1864) 159); P. COHN u. F. FLEISSNER (*Monatsh.* 17, 361; *Ber.* 29, 876; *C.-B.* 1896 II, 759); JOLY u. LEIDIÉ; J. LANGNESS (*J. Am. Chem. Soc.* 29, 459; *C.-B.* 1907 II, 93); LEIDIÉ; LEIDIÉ u. QUENNESSEN; O. MAKOWKA (*Z. anal. Chem.* 46, (1907) 146); PIRNGRUBER; STAS mit DEVILLE bei MYLIUS u. FOERSTER; M. WUNDER u. V. THÜRINGER (*Z. anal. Chem.* 52, 660; *C.-B.* 1913 II, 1705).

x) Von Quecksilber. — FREUDENBERG; KOLLOCK; SMITH u. MUHR.

y) Von Rhodium. — DEVILLE u. STAS; JOLY u. LEIDIÉ; LANGNESS; LEIDIÉ; LEIDIÉ u. QUENNESSEN; PIRNGRUBER.

z) Von Ruthenium. — DEVILLE u. STAS; JOLY u. LEIDIÉ; LEIDIÉ; LEIDIÉ u. QUENNESSEN; PIRNGRUBER.

aa) Von Silber. — F. BRAUN (*Ann. Phys.* [4] 17, 359; *C.-B.* 1905 II, 375); CARMICHAEL; CHAUDET; DEWEY; FREUDENBERG; VON JÜPTNER; KOLLOCK; PŘIWOZNIK; VAN RIEMSDIJK (II); SMITH u. MUHR; H. N. WARREN (*Chem. N.* 66, 140; *C.-B.* 1892 II, 759).

bb) Von Strontium. — JANNASCH u. STEPHAN.

cc) Von Tellur. — F. BECKER (*Ber. Erl.* 8, (1876) 23; *Ann.* 180, (1876) 268; *Z. anal. Chem.* 15, (1876) 338).

dd) Von Thallium. — WARREN (*Chem. N.* 55, (1887) 241; *Ber.* 20, (1887) 483; *Dingl.* 264, (1887) 635; *J. Chem. Soc.* 52, (1887) 702).

ee) Von Wismut. — HADLEN u. FRESENIUS.

ff) Von Wolfram. — JANNASCH u. STEPHAN; A. ROSENHEIM (*Ber.* 24, (1891) 2399).

gg) Von Zink. — JANNASCH u. STEPHAN.

hh) Von Zinn. — BÉCHAMP u. SAINT-PIERRE; CAMPARI; DIRVELL; ELSNER; FRESENIUS; FREUDENBERG; DE KONINCK u. LECREMIER; L. WÖHLER u. A. SPENGLER (*Z. anal. Chem.* 50, 165; *C.-B.* 1911 I, 1250).

D. Analyse bestimmter Produkte. a) Platinierz. — BERZELIUS (*Pogg.* 13, (1828) 527); CLASSEN (*Dingl.* 259, (1886) 95); CLAU (*Bull. Acad. Pétersb.* 3, (1844) 354; *Beiträge zur Chemie der Platinmetalle, Dorpat* 1854, 55); F. DÖBEREINER (*Ann.* 14, (1835) 251; *Berz. J. B.* 16, (1837) 108, 160; *Zur Chemie des Platins, Stuttgart* 1836); FRÉMY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 12, (1844) 511); FRITZSCHE (*Bull. Acad. Pétersb.* 5, (1846) 186); GIBBS (*Am.*

*J. sci. (Sill.)* **34**, (1862) 341; HESS (*Dingl.* **133**, (1854) 270); LEIDIÉ u. QUENNESSEN (*J. Pharm. Chim.* [8] **14**, (1901) 351; *Min. Ind.* **10**, (1903) 539; *Bull. soc. chim.* [3] **25**, 840; *C.-B.* **1901** II, 1094); LUCKOW (*Z. anal. Chem.* **19**, (1880) 13); MILLER (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **55**, (1896) 235, 244); PERSOZ (*Ann. Chim. Phys.* **55**, (1834) 210; *J. prakt. Chem.* **2**, (1834) 473); H. SAINTE-CLAIRE-DEVILLE (*Ann. Chim. Phys.* [3] **56**, (1859) 386); H. SAINTE-CLAIRE-DEVILLE u. H. DEBRAY (*Dingl.* **154**, (1859) 130) [trockne Probe]; TENNANT (*Phil. Trans.* **1804**, 441); VAUQUELIN (*Ann. Chim.* **89**, (1814) 150, 225); WAHL (*Z. angew. Chem.* **1890**, 455); WÖHLER (*Pogg.* **31**, (1834) 161); T. WILM (*J. russ. phys. Ges.* **17**, (1885) 451; **18**, (1886) 69; *Ber.* **18**, (1885) 2536); M. WUNDER u. V. THÜRINGER (*Z. anal. Chem.* **52**, 740; *C.-B.* **1913** II, 2058); F. WYATT (*Eng. Min. J.* **44**, (1887) 273; *Chem. Ztg.* **12**, (1888) *Rep.*, 235).

b) *Legierungen.* — D'ARCEY (*Karsten's Arch. Bergbau* [1] **11**, (1827) 56); H. ARNOLD (*Z. anal. Chem.* **51**, 550; *C.-B.* **1912** II, 754; *Chem. Ztg.* **37**, 1225; *C.B.* **1913** II, 1773); C. A. B. BALLING (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* **29**, 54; *Chem. Ztg.* **5**, 113; *J. B.* **1881**, 1156); W. BETTEL (*Chem. N.* **56**, 133; *J. B.* **1887**, 2434); BOCK (*Berg- und hüttenm. Ztg.* **39**, (1880) 411); BORCHERS (*Elektrometallurgie* **1891**, 141); CHAUDET (*Probierkunst* **1838**, 129); F. X. HAINDL (*J. prakt. Chem.* **10**, (1837) 167); HOLLARD u. BERTIAUX (*Ann. chim. anal.* **9**, 287; *Bull. soc. chim.* [3] **31**, 1030; *C.-B.* **1904** II, 852); KERL (*Muspratt's Chemie*, VII, 272); W. MIETZSCHE (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **59**, 61; *C.-B.* **1900** I, 572); E. NEVEU (*Ann. chim. anal.* **8**, 161; *C.-B.* **1903** II, 149); NORDENSKJÖLD (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* **53**, 473; *C.-B.* **1905** II, 1124); PERCY (*Metallurgy of Gold and Silver* I, 263); N. W. PERRY (*Chem. N.* **39**, (1879) 89; *Eng. Min. J.* **27**, (1879) 29; *Z. anal. Chem.* **19**, (1880) 83; *Dingl.* **240**, (1881) 270); E. PRÍWOZNIK (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* **43**, 272; *C.-B.* **1895** II, 256); L. ST. RAMIER (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* **61**, 141, 155; *Chem. Ztg.* **37**, *Rep.*, 352; *C.-B.* **1913** I, 1542); P. A. E. RICHARDS (*Analyst* **27**, 265; *C.-B.* **1902** II, 1014); A. D. VAN RIEMSDIJK (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **4**, 263; *C.-B.* **1885**, 952); SHARWOOD (*Rev. Mét.* **1**, (1904) 601); E. A. SMITH (*Min. Ind.* **15**, (1907) 800); A. STEINMANN (*Schweiz. Wehschr. Pharm.* **49**, 441; *C.-B.* **1911** II, 1062); TREKNER (*Metall.* **9**, 103; *C.-B.* **1912** I, 1251); ULKE (*Min. Ind.* **4**, (1895) 359); WITTSTEIN (*Dingl.* **179**, (1866) 299).

c) *Verschiedenes.* — Spektroskopische Untersuchungsmethode von Platinbruchstücken: W. N. HARTLEY (*Proc. Chem. Soc.* **18**, 30; *C.-B.* **1902** I, 625). Analyse der Normalen für m und kg; TORNÖE (*Trav. mém. bur. intern. poids mesures* **7**, (1890)). Technische Best. von Platinmetallen: J. NORDENSKJÖLD (*Svensk. Kem. Tidskr.* **1905**, 54; *Pharm. Ztg.* **50**, 633; *C.-B.* **1905** II, 790). Untersuchung des Rückstandes von der Freiburger Silbererz-Amalgamation auf einen Gehalt an Au und Platin: C. F. PLATTNER (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **7**, (1848) 628). Best. von Pt in Gesteinen: E. GUEYMARD (*Compt. rend.* **53**, (1861) 98; *Chem. N.* **5**, (1862) 7). Methode zur Best. des Oxydationsgrades des Pt in einer Anzahl seiner Verbindungen: M. BLONDEL (*Ann. Chim. Phys.* [8] **6**, (1905) 140). Best. von C in Platin: W. HEMPEL (*Z. angew. Chem.* **1904**, 322). Analyse von PtCl<sub>2</sub>: W. A. SHENSTONE u. C. R. BECK (*J. Chem. Soc.* **61**, (1892) 445). Prüfung von PtCl<sub>4</sub> auf Reinheit: A. F. HOLLEMANN (*Chem. Ztg.* **16**, (1892) 35; *Analyst* **17**, (1892) 80; *J. Chem. Soc.* **62**, (1892) 1526; *Z. anorg. Chem.* **1**, (1892) 470). Analyse von Platindoppelsalzen: DENNSTEDT u. HASSLER (*Ber.* **41**, 2778; *C.-B.* **1908** II, 1467). Die Bestimmung des N nach Kjeldahl ist in Chloroplatinaten nicht anwendbar. M. DELÉPINE (*Bull. soc. chim.* [3] **13**, (1895) 222; *Compt. rend.* **120**, (1895) 152); VAN DAM (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **14**, (1895) 217; *Z. anal. Chem.* **35**, (1896) 594). Best. zusammen mit Cl in Platinchloriddoppelsalzen: A. EDINGER (*Z. anal. Chem.* **34**, 362; *C.-B.* **1895** II, 505). Analyse von Platinjodiden: R. J. KANE (*Dublin J. Med. Chem. Sci.* **1**, (1832) 304; *Phil. Mag.* [3] **2**, (1833) 197). Analyse von Pt-P-Verbb.: A. ROSENHEIM u. W. LOEWENSTAMM (*Z. anorg. Chem.* **37**, (1903) 395, Fußnote). Best. von Platincyanwasserstoffsäure mit titrierter AgNO<sub>3</sub>-Lsg.: A. RICHARD u. A. BERTRAND (*Bull. soc. chim.* [2] **34**, (1880) 630). Quantitative Best. von Platindoppelpcyaniden: A. SCHAFARIK (*Ber. Wien. Akad.* **17**, (1855) 62); K. PREISS (*Ber. Böhm. Ges.* **1870**, II, 79). Analyse organischer Platinsalze: O. WALLACH (*Ber.* **14**, 753; *Bull. soc. chim.* [2] **36**, 575; *J. Chem. Soc.* **40**, 715; *Chem. Ztg.* **5**, 289; *C.-B.* **1881**, 389; *J. B.* **1881**, 1194; *Chem. N.* **47**, (1883) 240). Analyse der Au- und Pt-Salze organischer Basen: C. SCHEIBLER (*Ber.* **2**, (1869) 295; *Bull. soc. chim.* [2] **13**, (1870) 48; *Z. anal. Chem.* **9**, (1870) 272). — Ferner sei auf die zahlreichen großen Arbeiten über bestimmte Gruppen von Pt-Verbb. hingewiesen, die fast stets hierher gehörige Angaben bringen.



## Platin und Wasserstoff.

Eine bei höheren Temp. stabile Verb. zwischen Pt und H mit sehr kleinem Dissoziationsdruck ist nach Verss. über die Entladung von Elektrizität durch h. Pt in H anzunehmen. [S. a. die Angaben auf S. 103 und 104.] H. A. WILSON (*Proc. Roy. Soc.* [A] 80, (1908) 382). — Bei der katalytischen Reduktion durch H und Pt nehmen eine chemische Bindung des H an Pt an M. TRAUBE (*Gesammelte Abhandlungen*, herausgegeben von H. und W. Traube, Berlin 1899, 431), GRAHAM (*Phil. Mag.* [4] 36, 63; *J. B.* 1868, 140), TROOST u. HAUTEFEUILLE (*Ann. Chim. Phys.* [5] 2, 273; *Compt. rend.* 78, 686; *J. prakt. Chem.* [2] 9, 199; *J. B.* 1874, 294), BERTHELOT (*Ber.* 15, (1882) 1570). [Näheres unten.] — Teils chemische Bindung, teils Kondensation wird angenommen von GLADSTONE u. TRIBE (*Ber.* 12, 390; *J. B.* 1879, 183). Wahrscheinlich tritt zuerst Lsg. ein, dann mit wachsender Menge von H eine chemische Verb. und darauf wieder, wie bei den Legierungen, eine Lsg. oder eine Absorption durch diese Verb. L. WÖHLER (*Die pseudo-katalyt. Sauerstoffaktiv. des Platins, Habilitationsschrift, Karlsruhe 1901*, 127). Außer den durch H bei Ggw. von Platinschwamm erfolgenden Reduktionen [Näheres im Original und bei dem katalytischen Verhalten des Pt] spricht für eine chemische Bindung des im Pt absorbierten H auch die Tatsache, daß bei 180° nur die Hälfte davon entweicht, daß die letzten Mengen H aus Platinschwarz erst bei heller Gelbglut (auch dann nur sehr langsam) abgegeben werden, und daß in der Leere nur  $\frac{1}{5}$  fortgeht, das bei Atmosphärendruck wieder aufgenommen wird. WÖHLER (*a. a. O.*, 123). — Käuflicher, vorher auf 300° erhitzter Platinschwamm absorbiert bei gewöhnlicher Temp. das 35,5-fache Vol. H und gibt davon beim Erhitzen auf 200° nur wenig ab, wonach das gebildete Hydrid bei dieser Temp. beständig ist. Wärmeentwicklung beim Fixieren von 1 g durch freien O in der Kälte oxydierbarem H durch Platinschwamm + 9,5 Kal., durch reines, durch Ameisensäure reduziertes Pt + 14,2 Kal., wobei jedoch das gebildete Prod. ein Gemenge zweier verschiedener Hydride zu sein scheint, von denen eines in der Kälte zersetzlich und durch O oxydierbar, das andere beständiger ist. Bildungswärme des durch den k. O zerstörten Hydrids 8,7 Kal. Dieses Hydrid enthält nur den dritten Teil des absorbierten H; die andern zwei Drittel gehören zu dem durch O in der Kälte nicht sofort zers. Hydrid. Auf die Dauer freilich erfolgt auch hier durch Einw. von O Zers., und beim Erhitzen in der Leere auf eine Temp., bei der das Glas zu erweichen beginnt, hinterbleibt Schwamm. Bildungswärme dieses zweiten Hydrids + 17,0 Kal. Die Gesamtmenge des H, bezogen auf das Gew. des Pt, ist 1:10 Aeq. und für das beständigere Hydrid 1:15 (in Vol. 1:40 und 1:80): Pt<sub>30</sub>H<sub>3</sub> und Pt<sub>30</sub>H<sub>2</sub>. Die Absorption des H durch Platinschwarz ist infolge des in ihm enthaltenen O viel größer als in den vorher erwähnten Fällen, da ein Teil des H zur Reduktion der vorhandenen Suboxyde verbraucht wird. Infolgedessen sind die Zahlen von FAVRE (*Ann. Chim. Phys.* [5] 1, (1874) 255) [Näheres s. S. 159, 160] fehlerhaft. Immerhin bestätigen auch die mit Schwarz ausgeführten Verss. im allgemeinen die obigen Ergebnisse. [Einzelheiten und Zusammenhang der Polarisation des Pt mit der B. von Hydriden [s. a. E. ROTHÉ (*Ann. Chim. Phys.* [8] 1, 289; *C.-B.* 1904 I, 981)] im Original.] M. BERTHELOT (*Compt. rend.* 94, (1882) 1377 [I]; *Ann. Chim. Phys.* [5] 30, (1883) 519 [II]; *Bull. soc. chim.* [2] 39, (1883) 109 [III]). BERTHELOT'S Beweise für die Existenz seiner beiden Pt-H-Verbb. sind nicht stichhaltig. Der zu hohe zweite Wert der Absorptionswärme mit 87 Kal. für das g absorbierten H läßt sich gegenüber dem richtigen Wert 68,8 Kal. nur dadurch erklären, daß das von BERTHELOT benutzte Platinschwarz sauerstoffhaltig war. Zahlenwerte von derselben Größenordnung wie BERTHELOT'S erster Wert, 170 Kal., wurden erhalten bei Verwendung von sauerstoffhaltigem Platinschwarz (203, 195, 183, 173, 163). L. MOND, W. RAMSAY u. J. SHIELDS (*Z. physik. Chem.* 25, (1898) 666; s. a. *Phil. Trans.* [A] 186, (1895) 657; *Z. physik. Chem.* 19, (1896) 61). — Ueberzieht man ein Stück Glas mit einer dünnen Schicht Pt, legt in HCl und berührt die Schicht mit einem Stück Zn, so steigt sie sofort als dunkles, nicht mehr metallglänzendes Häutchen an die Oberfläche der Säure. Dieses ist von kleinerer D. wegen der gebildeten Pt-H-Legierung. F. WINTERLER (*Z. Elektrochem.* 4, (1897/98) 341). Nach der Reduktion von CuSO<sub>4</sub> mit in H. suspendiertem Platohypophosphit geht von dem erhaltenen Rückstand etwas Pt in HCl in Lsg., gleich als ob sich (ähnlich dem tatsächlich entstandenen Kupferhydrid) auch Platinhydrid gebildet hätte. R. ENGEL (*Compt. rend.* 91, (1880) 1069).

## Platin und Sauerstoff.

**I. Allgemeines.** — [S. a. die Angaben bei den katalytischen Wirkungen des Metalls, S. 129, 143, bei den Okklusions- und Absorptionserscheinungen, S. 160, und bei der Oxydtheorie der Platinanode, S. 210.]

*Existenz der verschiedenen Oxyde.* — Während L. WÖHLER (*Die pseudokatalyt. Sauerstoffaktiv. des Pt, Habilitationsschrift, Karlsruhe 1901*, 97 [I]; *Z. anorg. Chem.* 40, (1904) 424 [III]) zunächst nur die Existenz von PtO und PtO<sub>2</sub> bestätigen konnte, gelang es ihm später, nach dem Vorgange von BLONDEL, Pt<sub>2</sub>O<sub>3</sub> darzustellen und PtO<sub>3</sub> neu zu finden. [Näheres s. bei diesen Oxyden.] Bei der Dissoziation der Platinoxyde [ausführliche Einzelheiten im Original] ergibt die Tension des O nicht einen einzigen Druckpunkt als Gleichgewicht. Es wurden so außerordentliche Reaktionsverzögerungen der Dissoziation infolge Sinterns wahrgenommen, daß das Oxyd selbst 150° bis 200° oberhalb seiner Zers.-Temp. Stunden und Tage hindurch ebenso unzers. erhalten werden konnte, wie unterhalb das Metall sich nicht oxydierte. Durch eintretende Absorption von O läßt sich mit Sicherheit nur schließen, daß bei 530° der Druck der vorliegenden Lsg. von PtO<sub>2</sub> in PtO oder Pt<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (oder umgekehrt) niedriger als 592 mm, bei 510° niedriger als 203 mm und bei 458° höchstens 162 mm ist. Ferner ist es sicher, daß die Tension von Pt<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und PtO größer ist als die von PtO<sub>2</sub>, daß Pt<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und PtO demnach beim Zersetzungsdruck von PtO<sub>2</sub> nicht entstehen, vielmehr in PtO<sub>2</sub> und Metall freiwillig zerfallen, wobei (und analog beim umgekehrten Prozeß der Oxydation von Pt in O) sich eine feste Lsg. der verschiedenen Oxyde bildet. Ungewiß bleibt, ob die beiden festen Lsgg. verschiedener Darst. (aus PtO<sub>2</sub> bzw. PtO<sub>x</sub>H<sub>2</sub>O) und von verschiedenem, unter sich aber annähernd gleichem Gehalt an O (etwa 13 und 10%) vielleicht die beiden Lsgg. von Pt<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bzw. PtO in PtO<sub>2</sub>, und umgekehrt, sind, und ob durch Königswasser herauslösbares metallisches Pt an den festen Lsgg. während der Zers. beteiligt ist oder nicht. Sehr wahrscheinlich aber findet Lösungsübersättigung statt. L. WÖHLER u. W. FREY (*Z. Elektrochem.* 15, (1909) 141). Die höheren Potentiale der Platinanode (0,97 bis 1,95 Volt) beruhen auf der B. von höheren Platinoxyden: PtO<sub>n</sub>, wo n > 2, (bzw. Hydroxyden), ebenso wie die niedrigeren (0,008 bis 0,93 bis 0,94 Volt) der Ggw. von Pt, PtO, PtO<sub>x</sub>H<sub>2</sub>O, PtO<sub>2</sub>, PtO<sub>2</sub>,xH<sub>2</sub>O ihre Existenz verdanken. [Näheres im Original.] R. LORENZ (*Z. Elektrochem.* 15, (1909) 661). S. hierzu WÖHLER (*Z. Elektrochem.* 15, (1909) 773).

*Bildungsweisen.* — [Darst. der definierten Verbb. s. bei diesen.] — Mit O behandelter Platinschwamm reagiert mit KJ-Stärke, sonst nicht, sodaß das Pt wohl dabei oxydiert wird. G. OSANN (*Pogg.* 67, (1846) 374). Bringt man Pt irgend welcher Art in der Leere mit O in Berührung, so erhitzt es sich merklich. Die gesamte Wärmemenge ist sehr klein, immerhin aber doch wohl beträchtlich für das Aeq. fixierten O. Platinschwarz enthält stets starke Mengen von O (eine Probe 1,3%, was der Formel Pt<sub>2</sub>O entsprechen würde), wobei es sich um Suboxyde handelt, die freien O entwickeln, die Hälfte vor 150°, den Rest bis 600°. BERTHELOT (I, 1377; II, 534; III, 111). Die Affinität des Pt zum O ist jedenfalls ziemlich gering. J. THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 15, (1877) 451). Beim Zerstäuben durch elektrische Entladungen in verd. Luft bedeckt sich Pt mit einer Schicht von Oxyd. A. W. WRIGHT (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 14, (1877) 171). S. hierzu auch die Angaben von J. H. T. ROBERTS (*Phil. Mag.* [6] 25, 270; *C.-B.* 1913 I, 1098) auf S. 82, sowie von R. W. HALL (*J. Am. Chem. Soc.* 22, 494; *C.-B.* 1900 II, 717) und von G. A. HULETT u. H. W. BERGER (*J. Am. Chem. Soc.* 26, (1904) 1513) auf S. 83. — Wird Pt als negativer Pol [also positive Polelektrode] eines Elements in schm. KNO<sub>3</sub> getaucht, so fließt eine blaue Fl. fortwährend vom Pt ab, geht aber, sobald sie das Pt verläßt, in gelbes und grünes Oxyd über, die im KNO<sub>3</sub> suspendiert bleiben. Wenn dieses erkaltet und Feuchtigkeit anzieht, verwandelt sich das grüne in das gelbe Oxyd. In NaNO<sub>3</sub> ist die Oxydation schwächer und die Farbe heller und schöner; das blaue Oxyd geht nur in gelbbraunes

über. HITTORF (*Pogg.* 72, 481; *J. B.* 1847/48, 453). — Ueber die B. eines nitrathaltigen Hydroxyds oder basischen Nitrats bei der Elektrolyse von Platinnitrat in salpetersaurer Lsg. s. unter Pt u. N. — Ein dunkelstahlgraues metallglänzendes Oxyd mit 89.37% Pt auf 10.63 O wird durch Kochen von Knallplatin mit starker  $\text{HNO}_3$ , Abdampfen und Erhitzen des Rückstandes fast bis zum Rotglühen, Auskochen mit W. und KOH und Trocknen bei  $360^\circ$  erhalten. Es verliert in starker Rotglut den O, zers. sich beim Erhitzen mit Zinkfeile unter Glühen in Pt und ZnO, mit S in  $\text{PtS}_2$  und  $\text{SO}_2$ . L. in h. HCl; unl. in k. HCl, in sd.  $\text{HNO}_3$  und wss. Alkalien. EDM. DAVY (*Schw.* 31, (1821) 353). — Ein schwarzes Oxyd mit 95.76% Pt und 4.24 O [für  $\text{Pt}_2\text{O}$  ber. 3.85!] erhält man nach COOPER durch Fällen von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  mit möglichst neutralem  $\text{HgNO}_3$  und schwaches Erhitzen des gelbbraunen Nd., wobei HgCl entweicht. Der O-Gehalt scheint nach dem Grade der Erhitzung zu wechseln. BERZELIUS; PHILLIPS (*Ann. Phil.* 22, (1823) 198).

**Eigenschaften.** — Ueber die Doppelbrechung an nach GRÄSER (*Dissert., Leipzig 1903*) dargestellten Spiegeln aus Platinoxyd s. H. RUMPELT (*Ueber Doppelbrechung in Metallschichten, Dissert., Leipzig 1908; Ann. Phys.* [4] 28, (1909) 649). — Die Platinoxide sind [Näheres im Original] vortreffliche Oxydationsmittel, PtO ein besseres als  $\text{PtO}_2$ . WÖHLER (III, 441). — Die Rk.  $\text{PtO}_x + \text{H}_{2x} = \text{Pt} + x\text{H}_2\text{O}$  ist reversibel. E. BOSE (*Z. physik. Chem.* 34, 70; *C.-B.* 1900 II, 833; *Z. Elektrochem.* 15, 11; *C.-B.* 1909 I, 490). — HBr bringt eine größere Wärmetönung als HCl bei Rk. auf die Oxyde des Pt hervor. [Zahlen im Original.] THOMSEN. Die Beobachtung von DÖBEREINER (*Zur Chemie des Pt in wissenschaftl. u. techn. Beziehung, Stuttgart 1836*, 6), daß Platinoxide Oxalat oder Formiat nicht in  $\text{CO}_2$  zu verwandeln vermögen, ist nicht richtig. PtO entwickelt, gleich nach der Darst. oder nach stundenlangem Kochen mit W., wasserhaltig oder nach mehrtägigem Erhitzen auf  $400^\circ$ , aus  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$  beim Erwärmen  $\text{CO}_2$ , aus  $\text{NaCO}_2\text{H}$  schon in der Kälte. L. WÖHLER (*Ber.* 36, (1903) 3477 [II]).

**II. Einzelne Verbindungen. A. Platinsuboxyd.**  $\text{Pt}_2\text{O}$  (?). — Die von DÖBEREINER angegebene Okklusion von O durch Pt zu 250 Vol. ergibt 3.05% O, während sich für  $\text{Pt}_2\text{O}$  ber. 3.85. G. NEUMANN (*Ber. Wien. Akad.* [II<sup>u</sup>] 101, (1892) 53). — Eine Lsg. von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  wird beim Verdunsten in der Wärme teilweise in  $\text{PtCl}_4$  und in eine niedrigere Oxydationsstufe des Pt, wahrscheinlich  $\text{Pt}_2\text{O}$ , zersetzt. P. KLASON (*Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* [II] 28, (1902) No. 6, 19; *J. prakt. Chem.* [2] 67, (1903) 18).

**B. Platooxyd. Platinoxydul.** PtO. a) **Wasserfrei.** — In Form von PtO (oder  $\text{PtO}_x\text{H}_2\text{O}$ ) an Pt gebunden ist der im Platinmohr vorhandene O jedenfalls zum großen Teil. Der an Pt gebundene Anteil [Näheres über die Analysenmethode im Original] wurde gef. in nach Löw dargestelltem Mohr zu 6.05, 7.36, 7.43%, in aus  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  erhaltenem zu 7.1, 7.8% O (ber. für PtO 7.6). Wahrscheinlich ist das PtO als  $\text{PtO}_x\text{H}_2\text{O}$  zugegen, jedenfalls aber auch zum Teil als PtO. WÖHLER (II, 3486). — 1. Die Darst. aus möglichst fein verteiltem Schwamm und O erfolgt am besten bei  $510^\circ$ , aber nicht höher als bei  $560^\circ$ . WÖHLER (III, 448). — 2. Man erhitzt  $\text{PtO}_x\text{H}_2\text{O}$  behutsam. BERZELIUS. Dabei gibt es das  $\text{H}_2\text{O}$  nur sehr schwer, völlig erst über  $300^\circ$  ab. C. ENGLER u. WÖHLER (*Z. anorg. Chem.* 29, (1902) 13). Doch tritt auch Zers. ein, sodaß die Verb. in reinem und völlig wasserfreiem Zustand noch nicht erhalten werden konnte. WÖHLER (III, 458). — 3. Man erhitzt  $\text{Ca}_2\text{Pt}_2\text{O}_5\text{Cl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  [empirische Formel] (HERSCHEL'S Nd.) im bedeckten Tiegel zur starken Rotglut und behandelt mit W. und  $\text{HNO}_3$ . DÖBEREINER (*Pogg.* 28, (1833) 183). — Nach (1) graues Pulver. BERZELIUS. Nach (2), wenn es frei von metallischem Pt ist, tief sammetschwarz. WÖHLER. Nach (3) violettes Pulver. DÖBEREINER. Wird merklich erst von  $430^\circ$  an zersetzt. WÖHLER (II, 3499). Wird in der Glühhitze zu Metall und verpufft lebhaft beim Glühen mit Kohle. BERZELIUS. Wss. Ameisensäure reduziert unter stürmischer Entw. von  $\text{CO}_2$  zu Platinmohr. L. in  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , aber nicht in andern Sauerstoffsäuren. DÖBEREINER. Ist nur nach längerem Kochen in geringem Maße l. in HCl. WÖHLER (I, 94). Die Löslichkeit in HCl wird durch Zugabe von Spuren von  $\text{PtCl}_2$  oder einer Lsg. von  $\text{PtO}_x\text{H}_2\text{O}$  in HCl als Katalysator gesteigert. WÖHLER (II, 3498). Wl.

auch in Königswasser. WÖHLER (I). Nimmt Oxalsäure beim Kochen damit auf. DÖBEREINER.

b) Wasserhaltig. b<sup>1</sup>) Gewöhnliches. a) Mit wechselnden Mengen H<sub>2</sub>O. —

Ueber den Gehalt von PtO<sub>x</sub>H<sub>2</sub>O im Platinmohr s. WÖHLER (II, 3486) unter a). — 1. Man zers. PtCl<sub>2</sub> durch w. KOH, BERZELIUS, durch einen geringen Ueberschuß von KOH, wäscht sorgfältig aus und trocknet bei 105° bis 110°. E. VON MEYER (*J. prakt. Chem.* [2] 14, (1876) 129). Es ist auf diese Weise nicht möglich, das sämtliche Cl, LIEBIG (*Pogg.* 17, (1829) 108), VON MEYER, und bei Anwendung von NaOH das sämtliche Na<sub>2</sub>O durch Auswaschen zu entfernen. VAUQUELIN. Ein Teil des PtO bleibt im KOH mit dunkelgrüner Farbe gel. und läßt sich daraus durch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ausfällen. BERZELIUS. — 2. Man versetzt eine verd. Lsg. von K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> (1 Mol. auf 300 Mol. W.) mit der ber. (2 Mol.) Menge verd. NaOH-Lsg., erhitzt zum Sieden, läßt das schwarze schwere Pulver sich absetzen und wäscht durch Dekantieren und zuletzt auf dem Filter. Die Wärmetönung bei der B. von PtO<sub>x</sub>H<sub>2</sub>O beträgt annähernd 15000 Kal. J. THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 15, (1877) 298, 451). Läßt sich so nicht chlorfrei erhalten. L. MOND, W. RAMSAY u. J. SHIELDS (*Z. physik. Chem.* 25, (1898) 684). Fällung und Auswaschen mit W. müssen im CO<sub>2</sub>-Strom in möglichst kurzer Zeit ausgeführt werden, weil der schwarze Nd. (besonders in frisch gefälltem Zustand) eine Neigung zur Oxydation zeigt. [Apparatur bei WÖHLER (II, 3484).] Man dekantiert zweckmäßig vor dem völligen Absetzen, um ein oxydfreies Prod. zu erhalten, und trocknet in einem zuvor mit CO<sub>2</sub> gefüllten und evakuierten Exsikkator. Ist so völlig frei von Chlorid und Na<sub>2</sub>O zu erhalten. WÖHLER (III, 456). — 3. Man tropft zur Lsg. von K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> eine von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> unter fortgesetztem Kochen in CO<sub>2</sub>, bis die Fällung des schwarzen Hydroxyds eintritt, kocht, um ein „Altern“ des Oxyds zu bewirken, weiter und kann dann zur völligen Beseitigung des Cl wieder Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> unter Kochen zulaufen lassen, ohne daß eine Verminderung der Fällung durch Wiederlösen des PtO<sub>x</sub>H<sub>2</sub>O in überschüssigem Alkali erfolgt. Als Ausgangsmaterial kann man das Reduktionsgemisch von H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> mit SO<sub>2</sub> anwenden. L. WÖHLER u. F. MARTIN (*Z. Elektrochem.* 15, (1909) 792).

Nach (1) schwarzes voluminöses Pulver. BERZELIUS. Nach (2) tief sammetschwarz, wenn kein Metall beigemischt ist. WÖHLER (III, 458). — Entspricht nach genügend langem Trocknen bei 100° der Formel PtO<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O; bei gewöhnlicher Temp. PtO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. [s. unten die Analysen.] WÖHLER (I, 94). — Scheint den größten Teil seines H<sub>2</sub>O bei etwa 200° bis 250° zu verlieren. MOND, RAMSAY u. SHIELDS. Gibt das H<sub>2</sub>O nur sehr schwer, völlig erst über 300°, ENGLER u. WÖHLER, bei höherer Temp. ab, anscheinend um so schwerer, je weniger das Plato- zu Platinioxyd geworden ist. Nach 2-tägigem Erhitzen auf dem Wasserbade wurden noch 13.4% H<sub>2</sub>O neben 8.5 O, nach 14-tägigem auf 250° bis 300° noch 8.4% H<sub>2</sub>O und 8.5 O gef. Weitere Gew.-Abnahme trat beim Erhitzen auf 350° und 14-tägigem weiteren Erhitzen auf 400° ein (wobei jedoch der Oxyd-O bereits völlig abgegeben war und das Prod. 7.4% O (ber. 7.6 für PtO) enthielt). Dennoch blieb ein Gehalt von 6.3% H<sub>2</sub>O (ber. für Pt(OH)<sub>2</sub> 7.9) zurück. WÖHLER (III, 458). Gibt O zwischen 237° und 360° ab. Das nach Abgabe des H<sub>2</sub>O entstandene PtO gibt den O in der Leere sehr langsam bei 380° ab. Bei 440° kann ein großer Teil allmählich abgepumpt werden. Zur völligen Zers. ist Erhitzen auf Rotglut nötig. MOND, RAMSAY u. SHIELDS. Beginnt in der Leere oder in CO<sub>2</sub> erst bei 400° deutlich zu zerfallen, ohne jedoch unter 365° eine merkliche Zers. zu zeigen. WÖHLER (II, 3496). Zerfällt in CO<sub>2</sub> erst oberhalb 400°, in O erst oberhalb 500°. Die Dissoziationsgeschwindigkeit sinkt mit fallendem Gehalt an H<sub>2</sub>O. [Ausführliche Angaben mit Zahlen im Original.] WÖHLER (III, 463). — H reduziert mit großer Energie unter Erglühen, VON MEYER, wie CO unter Erglühen zu inaktivem Platin. ENGLER u. WÖHLER. Reagiert nach dem Trocknen bei gewöhn-

licher Temp., ebenso wie das bei 100° getrocknete Prod., äußerst lebhaft mit H: 0.2 g absorbierten unter Glühen und Sintern des Pt sofort 31 ccm, in der folgenden Stunde nur noch 2.7 ccm, nach weiteren 12 Stunden nichts mehr. WÖHLER (III, 442). Wirkt bei gewöhnlicher Temp. unverhältnismäßig viel stärker als PtO<sub>2</sub> auf ein Gemenge von H und CO oxydierend ein. [Einzelheiten und ausführliche Zahlenangaben im Original.] VON MEYER. Die Reduktion durch SO<sub>2</sub> beginnt schon bei 130°, verläuft lebhaft bei 200° und überaus schnell bei 400°. [Ueber den Charakter des PtO als Pseudokatalysator s. bei Katalyse, S. 129.] L. WÖHLER, A. FOSS u. W. PLÜDDMANN (*Ber.* 39, (1906) 3539). [Einw. von wss. H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> s. unten.] — Enthält nach dem Trocknen bei 100° stets mehr als die theoretische Menge O, um so mehr, je länger getrocknet wurde. Beim Erhitzen auf höhere Temp. in trockner Luft werden noch weitere Mengen O absorbiert, ehe der O [s. oben] wieder abgegeben wird. MOND, RAMSAY u. SHIELDS. Das frisch gefällte und feuchte nimmt bei gewöhnlicher Temp. O (gegen 2% zu seinen eigenen 7.6%) auf, WÖHLER (III, 462); das trockne wird von O unter 100 Atm. Druck in einigen Stunden nicht besonders merklich, nur wenig bei kurzem Erhitzen auf 100° oxydiert. [Zahlen im Original.] WÖHLER (I, 94). Trotz 2-tägigen Durchleitens von O durch eine sd. wss. Suspension von PtO gelingt es nicht, den O-Gehalt bis zum Pt<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10.97%) zu steigern: Man gelangt nur von 7.6% bis 8.9%. Selbst im Autoklaven bei 40 Atm. O-Druck unter W. von 125° werden in 10 Stunden nur bis 10.1% O aufgenommen. Dabei ist die Farbe des Platoxyds jedoch braun geworden. L. WÖHLER u. F. MARTIN (*Ber.* 42, (1909) 3963); MARTIN (*Vier Oxydationsstufen des Platins, Dissert., Karlsruhe 1909*). — Ozon oxydiert beim Darüberleiten. [Zahlen im Original.] WÖHLER (I, 94; III, 462). — Bringt Knallgas äußerst heftig zur Explosion. WÖHLER (I, 94; III, 462). — Zers. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> lebhaft, jedoch weniger heftig als Schwamm, WÖHLER (I, 94), viel heftiger als PtO<sub>2</sub>.xH<sub>2</sub>O, und reduziert es viel leichter als dieses. [Zahlen im Original.] WÖHLER (III, 462). H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reduziert beim Kochen völlig, in der Kälte nicht merklich. ENGLER u. WÖHLER. Oxydiert NH<sub>3</sub> nicht. WÖHLER (I, 94). Oxydiert HJ. WÖHLER (III, 462). Verwandelt As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. WÖHLER (I, 94; III, 462); ENGLER u. WÖHLER. Reduziert KMnO<sub>4</sub> in schwefelsaurer Lsg. beim Kochen zu MnO<sub>2</sub>, indem es sich selbst zu PtO<sub>2</sub> oxydiert. [Zahlen im Original.] WÖHLER (III, 462). Die letztere Wrkg. (und ebenso die auf Indigoschwefelsäure) ist viel langsamer als bei Platinmoir. ENGLER u. WÖHLER. Wird beim Kochen mit A., Ae., Oxalsäure und Stärke reduziert. WÖHLER (I, 94); ENGLER u. WÖHLER. Oxydiert beim Kochen A. und organische Säuren, wie Oxalsäure und selbst Essigsäure, unter Entw. von CO<sub>2</sub> (wonach das PtO ganz körnig metallisch aussieht und ohne Rk. gegen HCl ist); oxydiert bei lebhaftem Kochen, ebenfalls unter Entw. von CO<sub>2</sub> auch Traubenzucker. WÖHLER (III, 462). Ameisensäure reduziert unter Entw. von CO<sub>2</sub> zu Metall, das so fein ist, daß es von Königswasser zu PtCl<sub>2</sub> und erst später zu PtCl<sub>4</sub> gel. wird. THOMSEN. Oxydiert Guajak tinktur und Diphenylamin. WÖHLER (I, 94; III, 462); ENGLER u. WÖHLER. — Sd. KOH zers. zu sich lösendem Kaliumplatinioxyd und ausfallendem Metall. BERZELIUS. Ist selbst in feuchtem Zustand in NaOH kaum l., obwohl es durch überschüssiges NaOH nicht gefällt wird. WÖHLER (III, 459). In HNO<sub>3</sub> [auch in konz., WÖHLER (I, 94)] unlöslich. ENGLER u. WÖHLER. Das frisch gefällte feuchte ist so gut wie unl. in verd. HNO<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (und verd. und konz. Essigsäure), l. in konz. HNO<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ll. in H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> und in k. HCl. Nach dem Trocknen im Exsikkator auch unl. in konz. HNO<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, nach dem Trocknen bei 110° sogar in rauchender H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 200°, obwohl es aus der Lsg. in überschüssigem NaOH mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nicht ausfällt, also darin l. ist. WÖHLER (III, 459). Ll. in H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, ENGLER u. WÖHLER, zu einer rotbraunen Fl., wobei ein kleiner Teil zu metallischem Pt reduziert wird. WÖHLER (I, 94). Nur spuren-

weise l. in  $H_2SO_4$ , ENGLER u. WÖHLER; nach dem Trocknen; feucht wl. in  $H_2SO_4$ . WÖHLER (III, 459). Ll. in HCl. ENGLER u. WÖHLER. Das lufttrockne ist selbst in 2 n. k. HCl nicht mehr ll. Erwärmen auf dem Wasserbade verringert diese Löslichkeit in HCl noch mehr, und nach dem Erhitzen auf  $300^\circ$  bis  $400^\circ$  kann PtO ohne sichtliche Veränderung eine Stunde mit konz. HCl und Königswasser gekocht werden. Erst nach längerer Zeit erfolgt Lsg. [Weitere Angaben im Original.] WÖHLER (III, 459). Sd. HCl zers. in  $H_2PtCl_6$  und Metall. BERZELIUS. Beim schwachen Erwärmen ll. in verd. HCl und HBr. THOMSEN. L. in Halogenwasserstoffsäuren. Dabei werden diese beim Kochen (HJ schon in der Kälte) oxydiert, sodaß sich gelbes  $PtCl_4$  und  $PtBr_4$  aus dem braunen  $PtCl_2$  und  $PtBr_2$  bilden, während das reduzierte Pt ungel. bleibt. WÖHLER (I, 94). Bei der Einw. von HCl auf  $PtO_xH_2O$  laufen zwei Rkk. nebeneinander her: 1)  $Pt(OH)_2 + 4HCl = H_2PtCl_4 + 2H_2O$  und 2, a)  $2Pt(OH)_2 = Pt(OH)_4 + Pt$ ; 2, b)  $Pt(OH)_4 + 6HCl = H_2PtCl_6 + 4H_2O$ . Von diesen beiden Rkk. verläuft (1) schneller als (2), und wird (2, a) nur ermöglicht durch die lebhaft erfolgende Rk. (2, b), denn an sich ist  $PtO_xH_2O$  ein durchaus beständiger Körper, der auch beim Erhitzen mit W. im Einschlußrohr auf  $160^\circ$  nicht zerfällt. WÖHLER u. MARTIN (a. a. O., 791). L. in Lsg. von KCN. WÖHLER (II, 3502).

Das nach THOMSEN erhaltene Prod. enthält nach dem Trocknen bei  $100^\circ$  mehr als die ber. Menge O.

Nr.	1, a	1, b	1, c	2, a	2, b	2, c	2, d	2, e	2, f
% O	9.37	10.74	10.5			8.85	9.96	11.34	11.63
% $H_2O$	13.13	11.46	10.8	5.36	3.38	3.27	2.09	1.8	1.7

Nr.	3, a	3, b	3, c	4, a	4, b	4, c	4, d	5	6
% O	8.43	8.41	8.58	8.75	8.78	9.41	8.07	8.4	7.6
% $H_2O$	6.4	3.94	4.08	7.38	7.36	10.22	4.9	10.65	7.58

Getrocknet war (1, a) über  $CaCl_2$ , (1, b) und (1, c) auf dem Wasserbad, (2, a) bei  $180^\circ$ , (2, b) 5 Tage bei  $250^\circ$ , (2, c) 8 Tage bei  $250^\circ$ , (2, d) 8 Tage bei  $280^\circ$ , (2, e) und (2, f) bei  $380^\circ$ , (3, a) bei  $105^\circ$ , (3, b) und (3, c) bei  $165^\circ$ , (4, a), (4, b) und (6) bei  $100^\circ$  im Oelbade, (4, c) und (5) auf dem Wasserbad, (4, d) bei  $180^\circ$ . Bei längerem Erhitzen auf höhere Temp. steigt der O-Gehalt andauernd ((2, e) und (2, f)). Die O-Aufnahme ist von  $280^\circ$  an größer als die  $H_2O$ -Abgabe.  $H_2O$  wird nur sehr schwer abgegeben, sodaß bei  $380^\circ$  noch  $1\frac{3}{4}\%$  vorhanden waren, nach 4-stündigem Erhitzen auf  $180^\circ$  noch 5%. Probe (1) und (2) enthielten Cl, das bei den Präparaten (3) bis (6) durch Auskochen mit  $Na_2CO_3$  fast ganz beseitigt war. Der gef. O ist um 2 bis 4% höher als ber. (7.6%); auch bei (3) bis (4), wo die Oxydation des PtO durch den O der Luft vermieden wurde, noch um 0.8 bis 1.1%. Nach Analyse (6) ist die Formel des Prod. nach genügend langem Trocknen bei  $100^\circ$   $Pt(OH)_2$  (ber. 7.6% O, 7.87  $H_2O$ ). Bei gewöhnlicher Temp. scheint das Hydrat des PtO 2 Mol.  $H_2O$  zu enthalten (ber. 14.6%  $H_2O$ ). WÖHLER (I, 90).

$\beta$ ) Mit 1 Mol.  $H_2O$ .  $Pt(OH)_2$ . — [S. a. die Angaben bei  $\alpha$ .] — Ist als *platinige Säure* zu bezeichnen, die Salze der Säure als *Platinite*. L. WÖHLER u. F. MARTIN (Ber. 42, (1909) 3331). — Man fällt  $K_2PtCl_4$  [s. die Darst. bei diesem] mit der genau ber. Menge NaOH unter Luftausschluß durch Kochen unter reinem  $CO_2$  [Apparatur bei WÖHLER (II, 3484)], wäscht durch mehrtägiges Kochen mit W. aus und erhitzt in trockenem  $CO_2$  etwa 48 Stunden auf  $120^\circ$  bis  $150^\circ$ . WÖHLER u. FREY (Z. Elektrochem. 15, (1909) 133).

$\gamma$ ) Mit 2 Mol.  $H_2O$ . — Diese Zus. hat das bei gewöhnlicher Temp. getrocknete, nach (2) unter  $\alpha$ ) erhaltene Prod. [Weitere analytische Daten im Original.] WÖHLER (III, 457).

$\beta$ )	WÖHLER u. FREY		$\gamma$ )	WÖHLER	
	Berechnet	Gefunden		Berechnet	Gefunden
O	7.6	7.67	O	7.6	7.56
$H_2O$	7.9	8.38	$H_2O$	14.6	14.4
					7.64
					14.3

b<sup>2</sup>) *Kolloides*. — 1. Man löst 1 T. protalbinsaures Na in 100 T. W., gibt eine Lsg. von 1.2 T. Natriumkarbonat in 20 T. W. hinzu, versetzt die erhaltene Fl. mit einem Gemisch von 1.4 T. PtCl<sub>2</sub> (= 1 T. Pt) in 30 T. W. und von 2.2 T. krist. NaC<sub>3</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub> in 20 T. W., erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbad auf 70° bis 80°, wodurch die Umwandlung in das kolloide Pt(OH)<sub>2</sub> erfolgt, dialysiert und spritzt vorsichtig, zuletzt in der Leere, zur Trockne. — Dunkelrotbraune spröde glänzende Lamellen, in dicker Schicht im reflektierten Licht fast schwarz. Vollständig l. in W. zu einer im durchfallenden Licht rostfarbigen kolloiden Fl. — Enthält 50% Pt als kolloides Pt(OH)<sub>2</sub>. KALLE u. Co. AKT.-GES. (D. R.-P. 248 525 (1911)). — 2. Man versetzt eine Lsg. von 1 g K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> und 1 g Gummi arabicum mit 48.2 ccm n/10.NaOH und kocht unter Rühren, bis die Lsg. dunkelbraun ist. Oder man kocht die k. hergestellte Lsg. von 1 g K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>, 1 g Gummi arabicum und 1 g Natriumkarbonat in etwa 100 ccm W. unter beständigem Umrühren etwa 5 Minuten. — Dunkelbraune Lsg. Gibt nach Dialyse durch vorsichtiges Einengen in der Leere und Trocknen im Exsikkator ein schwarzes in W. unl., durch Spuren von Alkali aber leicht peptisierbares Prod. Die Lsg. ist sehr beständig gegen Elektrolyte. H reduziert zu einer Lsg. von kolloidem Platin. A. SKITA u. W. A. MEYER (Ber. 45, (1912) 3585).

C. *Platoplatinioxyde. Platinoxyduloxyde.* a) Pt<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. α) *Wasserfrei* [?]. — Die Verb. existiert nicht. Das von JÖRGENSEN beschriebene Prod. ist ein zufälliges Gemenge von PtO und PtO<sub>2</sub>. L. WÖHLER (Z. anorg. Chem. 40, (1904) 450 [III]). — Man erhitzt entwässertes Na<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> in Anteilen von 1 bis 2 g mit 4 T. trockenem Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> im Platintiegel über dem Bunsenbrenner nur so weit, daß die M. eben zu schm. beginnt, kocht mit W. aus, wäscht mit verd. HNO<sub>3</sub>, erhitzt das rückständige schwarze, stets etwas metallisches Pt enthaltende Pulver wiederholt unter Zusatz von Königswasser, so lange es sich noch gelb färbt, wäscht durch Dekantieren mit W. aus einer Porzellanschale, gießt zuletzt scharf ab und trocknet bei 100° und dann bei 110°. S. M. JÖRGENSEN (J. prakt. Chem. [2] 16, (1877) 344). So erhält man nach Ausziehen mit W. und HCl (Lösen des PtO) etwa 1/3 des angewandten Pt als schwarzes Pulver, von dem wieder ein großer Teil (metallisches Pt) in Königswasser l. ist. Vollständiges Ausziehen des Pt und PtO ist, weil sie vom PtO<sub>2</sub> eingeschlossen sind, unmöglich. WÖHLER (Die pseudokatal. Sauerstoffaktiv. des Pt, Habilitationsschrift, Karlsruhe 1901, 88 [I]). Auch wenn sich der Auszug mit Königswasser nicht mehr gelb färbt, läßt sich trotz weiterer 25 Auskochungen mit Königswasser stets noch Pt im Filtrat nachweisen. Ferner enthält das so vorbehandelte Präparat noch 4% bis 5% Na<sub>2</sub>O, das auch durch Erwärmen mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nur um weniger als 1/2% zu verringern ist. WÖHLER (I; III). Beim einige Tage langen Stehen des Präparats an der Luft oxydiert sich das darin noch vorhandene Pt und wird darauf wieder in HCl wl. Der Rückstand erweist sich als PtO. [S. die Analysen bei diesem.] WÖHLER (I). — Als Pulver rein schwarz, in Stücken etwas blauschwarz. Verliert beim Glühen über dem Bunsenbrenner zunächst langsam O, erst beim Schmp. des Ag einigermaßen schnell. JÖRGENSEN. Die Zers.-Temp. eines bei höherer Temp. geschmolzenen Prod. in CO<sub>2</sub> bei zunächst 340°, dann erst wieder bei 460° (bei 340° in O völlig beständig) ist die eines wasserarmen alkalihaltigen PtO [Näheres im Original], dessen tatsächliche Ggw. analytisch nachweisbar ist. WÖHLER (III). H reduziert schon in der Kälte unter lebhafter Feuererscheinung und B. von H<sub>2</sub>O; ebenso Leuchtgas. HCl, HNO<sub>3</sub> und Königswasser greifen auch bei sehr langem Kochen nicht an. Ameisensäure reduziert bei schwacher Erwärmung zu Platinschwarz unter Entw. von CO<sub>2</sub>. JÖRGENSEN.

JÖRGENSEN			
3 Pt	594	90.27	90.37
4 O	64	9.73	90.26
Pt <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	658	100.00	

	Berechnet		WÖHLER (I, II)									
	(PtO <sub>2</sub> )	(PtO)	(α)			Gefunden			(β)			
O	14.1	7.6	12.13*	13.75	13.45	13.52	5.2	14.03	8.55	8.37	7.13	
H <sub>2</sub> O			3.5	2.2	3.3			5.0			2.0	1.04
Na <sub>2</sub> O									4.6	4.2		4.0

(α) für Präparate, die bei recht niedrig gehaltener, (β) absichtlich höherer Temp. der Schmelze erhalten wurden; \*) in CO<sub>2</sub> geglüht, wobei O nur sehr schwer und unvollkommen fortgeht. WÖHLER.

β) Mit 9 Mol. H<sub>2</sub>O [?]. — Konnte auch unter den verschiedensten Bedingungen nicht rein dargestellt werden. Die Ndd. sind stets durch basisches Nitrat verunreinigt, mehr oder weniger braun statt gelb, und röten feuchtes Lackmuspapier. WÖHLER (III, 432). — Man gibt W. zum Filtrat von PtO<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O (erhalten durch Zugabe von W. zur Lsg. von Platinhydroxyd in konz. HNO<sub>3</sub>). E. PROST (*Bull. Acad. Belg.* [3] 11, (1886) 414; *Bull. soc. chim.* [2] 46, (1886) 157).

b) Pt<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Platyoxyd*. [Auch die anderen Verbb. des dreiwertigen Pt sollen analog bezeichnet werden. PETERS] *Platinsequioxyd*. α) *Wasserfrei* [?]. — Ist rein nicht existenzfähig. L. WÖHLER u. F. MARTIN (*Ber.* 42, (1909) 3964). S. a. MARTIN (*Vier Oxydationsstufen des Pt, Dissert., Karlsruhe 1909*). — Wurde von BERZELIUS (*Berz. J. B.* 9, (1830) 110) durch Erhitzen von Platinpulver mit KNO<sub>3</sub> und KOH vergeblich darzustellen versucht. — Durch Erhitzen von β<sup>2</sup>) auf etwa 450°. — Dunkelbraunes amorphes Pulver. Unl. in HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und HCl; wl. in konz. h. HCl bei Ggw. von Luft zu PtCl<sub>4</sub>. W. L. DUDLEY (*Am. Chem. J.* 28, (1902) 66). — [S. jedoch die Angaben von WÖHLER unter β<sup>2</sup>].

β) *Wasserhaltig*. β<sup>1</sup>) *Mit wechselnden Mengen H<sub>2</sub>O*. — 1. Läßt sich aus PtO durch Einw. von O nicht darstellen. [Näheres s. bei PtO, xH<sub>2</sub>O (S. 251).] WÖHLER u. MARTIN (*a. a. O.*, 3962); MARTIN. — 2. Man fällt die Lsg. von Pt<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3SO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·11.5H<sub>2</sub>O mit 2 n. NaOH, kocht mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg., dann mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und schließlich mit W. aus und trocknet in der Leere. L. WÖHLER u. W. FREY (*Z. Elektrochem.* 15, (1909) 133). — 3. Man trägt dunkelgrünes PtCl<sub>3</sub> in sd. Lsg. von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ein, kocht den aus der zuerst schwarzbraunen Lsg. sehr schnell ausfallenden Nd. mehrmals mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und kurz mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enthaltendem W., wäscht mit reinem W. und analysiert feucht. WÖHLER u. MARTIN; MARTIN. — 4. Man trägt PtCl<sub>3</sub> in starke KOH (1:1) ein, kocht, läßt abkühlen, gießt die braungelbe Lsg. in k. verd. Essigsäure, dekantiert mehrfach und kocht mit W. aus. WÖHLER u. MARTIN; MARTIN. — Braun, nach dem Fällen bei Zimmer-Temp. hellbraun (zweifelloß infolge größeren Gehaltes an H<sub>2</sub>O). WÖHLER u. MARTIN (*a. a. O.*, 3964); MARTIN. Oxydiert sich beim Erhitzen in O. Eine Probe enthielt nach sechsständigem Erhitzen auf 260° 12.3% O (ber. für PtO<sub>2</sub> 14.1), bestand also fast schon aus 50% PtO<sub>2</sub> und enthielt noch 4.5% Wasser. Die Verb. steht demnach in betreff der Oxydierbarkeit zwischen PtO, xH<sub>2</sub>O und PtO<sub>2</sub>, xH<sub>2</sub>O (von denen sich das erste freiwillig weiter oxydiert, das zweite beständig gegen O ist), aber anscheinend dem letzteren näher. [Näheres im Original.] WÖHLER u. FREY. Geht durch Kochen mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in das dunklere Platyoxydhydrat mit geringerem H<sub>2</sub>O-Gehalt über, trocknet auf dem Wasserbad zu einem tiefdunkelbraunen sandigen Pulver ein und wird bei höherem Erhitzen unter weiterem Wasserverlust schließlich schwarz. Ist in wss. Suspension beständig gegen O, selbst beim Kochen (nach 10 Stunden gef. 10.87% O (ber. für Pt<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10.91)). [Ueber die Dissoziation vgl. die Originale.] L. nur (selbst frisch gefällt) in stark konz. Alkalilauge. Von 2 n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nicht angegriffen; l. in konz. Auch 2 n. HNO<sub>3</sub> löst erst beim Kochen teilweise, wobei die Farbe des Ungelösten heller wird und sein O-Gehalt (von 10.9 auf 11.8%) steigt. Sll. in HCl, wobei der zu erwartende PtCl<sub>3</sub>-Komplex in äq. Mengen von H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> und H<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> zerfällt. WÖHLER u. MARTIN; MARTIN.



Berechnet*)		WÖHLER U. FREY.		Gefunden		WÖHLER U. MARTIN.	
O	10.97	nach (2)	10.5	10.92 (3)	10.85	11.45 (4)	11.62

\*) Ber. für die wasserfreie Verb.; das nach (2) erhaltene Prod. ist frei von Alkalien und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und enthält etwa 20% H<sub>2</sub>O. WÖHLER U. FREY.

β<sup>2</sup>) Mit 2 Mol. H<sub>2</sub>O. — Die von M. BLONDEL (*Ann. Chim. Phys.* [8] 6, (1905) 124) für diese Verb. und β<sup>3</sup>) erhaltenen Ergebnisse sind richtig. WÖHLER U. FREY. [S. a. die Angaben bei β<sup>1</sup>).] Das von DUDLEY (*a. a. O.*, 64) erhaltene Prod. ist nicht β<sup>2</sup>), sondern ein Hydrat von PtO<sub>2</sub>. WÖHLER (III, 453). — 1. Man schm. Platinschwamm mit Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> im Platintiegel, bis die M. ruhig geworden ist, behandelt mit W., wäscht den fein verteilten Rückstand mehrere Male durch Dekantieren und neutralisiert das übrig bleibende NaOH sorgfältig mit Essigsäure. Das zuerst gelbliche oder schmutzig grüne Prod. wird, sobald es neutral ist, gelb oder sehr hell bräunlichgelb. Derselbe Farbenwechsel erfolgt, wenn man NaOH mit CO<sub>2</sub> neutralisiert oder es einfach mit dest. W. völlig fortwäscht. Nun wäscht man durch Dekantieren völlig rein, trocknet über CaCl<sub>2</sub>, wäscht auf dem Filter einige Male mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und mit dest. W. und trocknet nochmals über CaCl<sub>2</sub>. Die Rkk. der B. der Verb. sind: 2Pt + 3Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = Pt<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2Na<sub>2</sub>O + Na<sub>2</sub>O; Pt<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2Na<sub>2</sub>O + 4CH<sub>3</sub>COOH = Pt<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O + 4NaC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, oder Pt<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2Na<sub>2</sub>O + 4H<sub>2</sub>O = Pt<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O + 4NaOH. DUDLEY. Das so erhaltene Prod. enthält noch fast 2% Na<sub>2</sub>O. Es unterscheidet sich von H<sub>2</sub>Pt(OH)<sub>6</sub> nur durch die dunklere Farbe und eine schwerere Löslichkeit in HCl, HNO<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Eigenschaften, die es mit dem über 100° getrockneten Platinihydroxyd gemeinsam hat. Nach den Analysen [s. unten] entspricht die Zus. einem etwas über 100° getrockneten, durch etwas Natriumplatinat verunreinigten Platinihydroxyd. WÖHLER (III). — 2. Man trocknet Pt<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O bei 100° bis 105°. BLONDEL. — Verliert bei 100° kein W., gibt aber bei 385° 5.22% ab und wird bei etwa 450° in Pt<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verwandelt. Beim Erhitzen auf Rotglut entsteht Pt. Gelindes Erwärmen in H oder Kohlendgas reduziert unter Erglühen zu Metall. Schmelzen mit NaOH läßt augenscheinlich unverändert. Unl. in Alkali-Lsgg. Kochen mit NaOH und A. reduziert zu Platinschwarz, Säure nicht. Unl. in HNO<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, auch in k. verd. HCl; h. konz. HCl löst bei Ggw. von Luft langsam zu PtCl<sub>4</sub>. Ll. in Königswasser. DUDLEY.

	nach	DUDLEY.	BLONDEL.
		(1)	(2)
Pt	82.23	82.21	81.99
O	10.15	10.20	10.36
H <sub>2</sub> O	7.62	7.59	7.65
			außerdem 1.27 Alkali
Pt <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	100.00	100.00	100.00

Berechnet für		WÖHLER.				
		Gefunden				
O	PtO <sub>2</sub> 14.1	Pt <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10.97	14.3	14.1	13.77	13.7
H <sub>2</sub> O						9.6
Na <sub>2</sub> O						1.95
						1.8

β<sup>3</sup>) Mit 3 Mol. H<sub>2</sub>O(?) — Die Verb. ist ein polymerisiertes Prod., das stets eine kleine Menge durch Waschen mit verd. Säure nicht entfernbares Alkali (1 bis 1.5%) enthält und ist als Alkali-Verb., allerdings in sehr polymerisiertem Zustande, anzusehen. — Man behandelt eine sd. Lsg. von Platyschwefelsäure mit einem geringen Ueberschuß von NaOH und trocknet in der Leere. — Braun. Verliert bei 100° bis 105° 1 Mol. H<sub>2</sub>O. [S. Verb. β<sup>2</sup>).] Langsam l. in verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter B. eines unkristallisierbaren Sulfats, das in Ggw. von konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> krist. Platyschwefelsäure zurückbildet. [Vgl. die Darst.] Sofort l. in HCl. In der Lsg. befinden sich PtCl<sub>2</sub> und PtCl<sub>4</sub> in den zu erwartenden Verhältnissen. — Gef. 78.94% Pt (ber. 79.23); ferner 0.85% Alkali. BLONDEL.

$\beta^4$ ) Mit 5 Mol.  $H_2O$ . Bzw.  $Pt(OH)_3, H_2O$ . — Durch lange Behandlung von  $Pt(OH)(SO_4H)(SO_4K)$  mit k. W. — Ockerfarbiges unl. Prod., das nur ganz wenig K und  $SO_4$  enthält und nach dem Trocknen bei  $130^\circ$  etwa die obige Zus. hat. — Gef. 75.12% Pt (ber. 73.86), außerdem 0.77 S, 0.32 K. M. DELÉPINE (*Bull. soc. chim.* [4] 7, (1910) 103).

D. *Platinioxyd. Platinioxyd.*  $PtO_2$ . a) *Wasserfrei.* — 1. Durch gelindes Erhitzen von  $PtO_2, 2H_2O$ , BERZELIUS, von  $PtO_2, H_2O$  [s. dieses] während längerer Zeit auf  $175^\circ$ , E. VON MEYER (*J. prakt. Chem.* [2] 14, (1876) 130), VON nach FREMY dargestelltem  $PtO_2, 4H_2O$  auf  $150^\circ$ . O. BRUNCK (*Z. anorg. Chem.* 10, (1895) 247). Eine völlige Entwässerung ohne Zers. ist nicht möglich. Erhitzt man nach Anregung von BERZELIUS (*Schw.* 7, (1813) 58) käufliches Nitrat 35 Tage hindurch auf  $250^\circ$  bis  $280^\circ$  (die letzten 10 Tage bei völlig konstantem Gew.), so weist das erhaltene Oxyd doch noch  $H_2O$  auf. (Gef. 13.82% O (ber. 14.1), 6.2  $H_2O$  und 7.5  $Na_2O$ ). L. WÖHLER (*Z. anorg. Chem.* 40, (1904) 449 [III]). — Schwarzes Pulver. Verliert beim Erhitzen den Sauerstoff. BERZELIUS. H reduziert mit großer Energie unter Erglühen. Oxydiert ein Gemenge von CO und H bei gewöhnlicher Temp. unverhältnismäßig viel schwächer als PtO. [Einzelheiten und ausführliche Zahlenangaben im Original; s. a. S. 139.] VON MEYER (*a. a. O.*, 129).  $Na_2S_2O_3$  färbt das trockne im Probiergläschen schwarz. Die Mischung wird in der Boraxperle in der Oxydations- und Reduktionsflamme, ohne sich zu lösen, reduziert. J. LANDAUER (*Ber.* 5, 406; *C.-B.* 1872, 438). Unl. in  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$ , HCl (verd. und konz.) und Königswasser.  $SnCl_2$  in HCl und  $H_2SO_3$  reduzieren beim Erwärmen im Wasserbade zu PtO und lösen dann langsam. Oxydiert HJ. Wird weder von  $As_2O_3$  (in der Hitze spurenweise) noch von Ae. reduziert. L. WÖHLER (*Die pseudokatalyt. Sauerstoffaktiv. des Pt, Habilitationsschrift, Karlsruhe 1901*, 87 [I]).

	BERZELIUS.	CHENEVIX.	RICHTER.	VON MEYER.	BRUNCK.		
Pt	198	86.09	85.93	87	89.3	83.35	85.5
O	32	13.91					
$PtO_2$	230	100.00					

b) *Wasserhaltig.* a) *Mit wechselnden Mengen  $H_2O$ .* — Die Darst. eines reinen Hydroxyds gelang nicht. Nach sämtlichen angewandten Methoden wurden nur Doppel-Verbb. erhalten. L. SCHAFFNER (*Ann.* 51, (1844) 182). — 1. Durch Oxydation von Pt mit  $KMnO_4$  und NaOH oder konz.  $HNO_3$ . [S. a. S. 175.] C. MARIE (*Compt. rend.* 146, (1908) 477). — 2. Man erhitzt trocknes Platininitrat in Bleibad auf  $380^\circ$  bis zu konstantem Gew., kocht mit konz.  $HNO_3$  zur Entfernung der kleinen Chloridmengen der Handelsware verschiedentlich aus und trocknet wiederum bei  $380^\circ$  bis zur Gew.-Konstanz. WÖHLER (I, 86). — 3. Man fällt konz.  $PtCl_4$ -Lsg. mit Magnesium. FISCHER (*Verhältn. d. chem. Verwandtschaft zur galvan. Elektrizität*, 1830). — 4. Man fällt aus reiner konz. Lsg. von  $PtCl_4$  (dargestellt durch Lösen von stark erglühtem fein verteilten Pt in verd. Königswasser), die durch häufiges abwechselndes Eindampfen mit Chlorwasser und konz. HCl auf dem Wasserbade von  $PtCl_2$  und Nitroso-Pt-Verbb. völlig befreit ist, mit konz. Lsg. von  $Na_2CO_3$  durch kräftiges Kochen braunes  $PtO_2, xH_2O$ , dekantiert, filtriert, fällt im Filtrat mit verd. Essigsäure einen zweiten kleineren Anteil von gelbem  $PtO_2, xH_2O$ , vereinigt beide Fällungen und reinigt, besonders von Alkali und Chloriden, auf folgende Weise: Man macht durch mehrstündiges Erhitzen im Trockenschrank auf etwa  $200^\circ$  säureunlöslich, kocht viele Tage lang zunächst mit immer neuen Mengen von konz. und verd. Lsg. von  $Na_2CO_3$  und dann noch mit verd. NaOH (in dieser lösen sich dabei beträchtliche Mengen des  $PtO_2, xH_2O$ ), bis der Rückstand mit schm.  $Na_2CO_3$  keine Rk. auf Cl mehr erkennen läßt, kocht darauf sehr lange mit immer neuen Mengen von verd.  $H_2SO_4$  und reinem W. aus, dekantiert, filtriert an der Pumpe,

wäscht, bis das Waschwasser frei von  $H_2SO_4$  ist, und trocknet bei  $360^\circ$  bis  $400^\circ$  in O  $3\frac{1}{2}$  Stunde. L. WÖHLER u. W. FREY (*Z. Elektrochem.* 15, (1909) 132). — 5. Das aus  $PtCl_4$  in salzsaurer Lsg. durch Uebersättigen mit NaOH, Erhitzen zum Sieden und (nach möglicher Konz.) genaues Neutralisieren mit Essigsäure dargestellte und mit essigsäurehaltigem W. ausgewaschene Prod. enthält stets geringe Mengen von Alkalien. Auch wird Pt hierbei nicht quantitativ gefällt. Doch liefern andre Methoden noch schlechtere Ergebnisse. A. ROSENHEIM (*Ber.* 24, (1891) 2397). — 6. Der Ersatz von Cl in  $H_2PtCl_6$  durch OH ist bei dem ziemlich starken  $PtCl_6^{--}$ -Komplex durch  $2n.NaOH$  erst nach langer Zeit vollständig, sodaß meist nur ein Teil des Pt beim nachfolgenden Eingießen in Essigsäure als weißes bis schwach gelbliches  $PtO_2 \cdot xH_2O$  fällbar wird. Zur vollständigeren und schnelleren Umsetzung muß man von einer dem Eintritt der OH-Gruppen weniger Widerstand entgegensetzenden Verb. ausgehen ( $\alpha$ ), oder ein stärker hydroxylierendes Mittel, also starke Lauge ( $\beta$ ), benutzen.  $\alpha$ ) Man verwendet  $PtCl_4$  [Darst. s. S. 290], das von W. unter Erwärkung gelöst wird und dabei eine sauer reagierende Lsg. bildet, die den Komplex  $(PtCl_4O)^-$  enthält (s. a. KOHLRAUSCH (*Z. physik. Chem.* 33, (1900) 267) und HITTORF (*Z. physik. Chem.* 28, (1899) 547) [Näheres S. 294]), also schon zum Teil hydroxyliert worden ist und sich durch Kochen mit  $Na_2CO_3$  leicht weiter das Cl unter Ersatz durch OH entziehen läßt. Besser aber gießt man ( $\beta$ )  $H_2PtCl_6$  (oder andere Salze des  $Pt^{+++}$ ) in starke KOH (1:1), wobei zunächst kristallinisches gelbes  $K_2PtCl_6$  fällt, sich jedoch beim Erwärmen schnell löst, kocht die stark alkal. Lsg. kurze Zeit in einer Porzellanschale und gießt sie nach dem Erkalten in k. verd. Essigsäure. So fällt ein fast weißes Oxyd sofort aus und setzt sich in groben Flocken zu Boden, während die Lsg. nur noch Spuren von Pt enthält. Der Nd. setzt sich gut ab, läßt sich in kurzer Zeit durch Dekantieren mit h. W. auswaschen und enthält kein Cl mehr und nur minimale Spuren von Alkali, die sich leicht durch kurze Behandlung mit schwefelsäurehaltigem W. entfernen lassen. Das  $PtO_2 \cdot xH_2O$  ist, nach der weißen Farbe zu schließen, sehr reich an  $H_2O$  und infolgedessen durch seine große Oberfläche ll. in Säuren und Basen, demnach also leicht weiterer Verarbeitung zugänglich. L. WÖHLER (*Z. Elektrochem.* 15, (1909) 770 [IV]).

Aus k. und verd.  $PtCl_4$ -Lsg. völlig weißer Nd.; aus h. konz. strohgelb. Wird beim Kochen darin allmählich ockergelb. WÖHLER (III, 436). Die Umwandlung der Farbe beruht auf allmählichem Verlust an  $H_2O$ . Das abfiltrierte k. gefällte weiße Prod. wird beim Trocknen an der Luft auf dem Filter strohgelb bis nankingfarben, mit 4 Mol.  $H_2O$  (gef. 23.2%, ber. 24.1), beim Kochen ockergelb, mit 3 Mol.  $H_2O$  (gef. 18.2 und 19.1%, ber. 19.26) bzw. mit demselben  $H_2O$ -Gehalt bei derselben Farbe nach kurzem Trocknen über  $CaCl_2$ , beim langen Stehen im  $H_2SO_4$ -Exsikkator oder kurzem Trocknen auf dem Wasserbade rostgelb bis umbrfarben, mit 2 Mol.  $H_2O$  (gef. nach 5 Tagen 13.0%, ber. 13.7), bei längerem Trocknen bei  $100^\circ$  immer dunkler braun bis tief schwarz (kleinen Steinkohlenbrocken gleichend) bzw. zerrieben dunkelbraun, mit 1 Mol.  $H_2O$  (gef. etwa 10%, welcher  $H_2O$ -Gehalt sich durch sehr andauerndes Erhitzen auf  $100^\circ$  oder wenig darüber im Oelbad auf annähernd 7% hinunterbringen läßt, ber. 7.4). Das letzte Mol.  $H_2O$  zeigt sehr geringe Tension (gef. nach 10stündigem Erhitzen auf  $180^\circ$  noch 6.3%  $H_2O$ , nach 8tägigem auf  $250^\circ$  noch 4.6% (so auch als Pulver schwarz), nach 24stündigem auf  $410^\circ$  bis  $450^\circ$  noch 3% (mit nur noch 8%, statt 14.1%, O, also unter beträchtlichem Zerfall des Oxyds), bei einem andern Präparat nach 72 Stunden; nach Erhitzung in O auf  $400^\circ$  noch 2.6%  $H_2O$  (mit O-Verlust von bereits 2.5%)) und läßt sich völlig erst nach vollständigen Zerfall in Pt und O, in CO bei  $450^\circ$ , in O oberhalb  $510^\circ$  entfernen. WÖHLER (III, 437). [s. a. die Angaben von WÖHLER bei a.)] — Wird bei dunkler Rotglut dissoziiert. MARIE. Zerfällt in  $CO_2$  oberhalb  $300^\circ$ . Die Dissoziationsgeschwindigkeit ist vom Wassergehalt abhängig. [Ausführliche Angaben mit Zahlen im Original.] WÖHLER (III, 463). Gibt auch den O vollständig nur sehr schwer ab, vor dem Gebläse und

im H-Strom vollkommen, beim Glühen in Luft oder  $\text{CO}_2$  im Verbrennungsofen nur teilweise. WÖHLER (I, 87). — Die Verb. mit 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  bringt Knallgas zur Explosion, die mit 3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  glüht und funkt nur darin. WÖHLER (I, 88). Wird von  $\text{H}_2\text{O}_2$  nur schwach bei öfterem Kochen reduziert (enthält dann nach dem Trocknen in  $\text{CO}_2$  statt 14%, O nur noch 12,5%), worauf es etwas l. in HCl ist. Der Rückstand ist gänzlich indifferent gegen Königswasser. WÖHLER (I, 87). Beschleunigt die Zers. von  $\text{KMnO}_4$  etwas beim Kochen. WÖHLER (III, 463). — Ist eine außerordentlich schwache Säure, die nur basischen Salzen gegenüber als solche, neutralen und sauren Salzen gegenüber dagegen als Base auftritt. ROSENHEIM (a. a. O., 2400). Ist eine viel schwächere Base als Säure und mit Recht als *Platinsäure* zu betrachten. WÖHLER (III, 429). Ueber den Charakter des Hydroxyds als den eines A. s. G. WYROUBOFF (Ann. Chim. Phys. [8] 13, (1908) 549). — Für die Löslichkeit des nach (1) dargestellten ist der Zustand der Metalloberfläche vor der Oxydation von Wichtigkeit. MARIE. Verd. wss. Lsg. von NaOH und besonders KOH löst schon bei gewöhnlicher Temp. reichlich, noch besser beim Erwärmen; ebenso (unter B. von Doppelsalzen mit den entsprechenden Alkali-Verb.) die Lsgg. der genannten Alkalien in  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , HCl,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , Ameisensäure. WM. H. WAHL (J. Franklin Inst. [3] 100, (1890) 68; Chem. N. 62, (1890) 33, 40). Das trocken ist unl. in  $\text{HNO}_3$ , ll. (ohne Rückstand) in verd. h.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und HCl, nicht mehr vollkommen l. nach dem Trocknen auf dem Wasserbade. WÖHLER (I, 88). L. in konz. HCl, nicht merklich in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , wohl aber etwas bei Ggw. von Reduktionsmitteln ( $\text{SO}_2$ , A.). MARIE. Swl. in konz. Essigsäure; wird darin bei Siedehitze zu schwarzem wasserfreiem  $\text{PtO}_2$ , das völlig unl. in Essigsäure ist. WAHL (a. a. O., 71). Der Unterschied, der von DÖBEREINER, FREMY u. TOPSÖE in der Löslichkeit der Präparate in Essigsäure gef. wurde, beruht auf dem verschiedenen  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt der Präparate. [Näheres bei den verschiedenen Hydraten und im Original.] WÖHLER (III, 438). Wird beim Kochen mit h. konz.  $\text{PtCl}_4$ -Lsg. in Ggw. von Essigsäure zu Pt reduziert. WÖHLER (III, 436). — Gef. nach (3) 14.0% O (ber. 14.1) und 2.7%  $\text{H}_2\text{O}$ , WÖHLER (I, 86); nach (5) 12.8% O, 3.2  $\text{H}_2\text{O}$ . WÖHLER u. FREY.

β) Mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . β<sup>1</sup>) Monomer. — 1. Aus  $\text{PtO}_x \cdot x\text{H}_2\text{O}$  durch Erhitzen. [S. die Angaben bei α.] WÖHLER (III, 437). — 2. Man verdampft eine mit überschüssigem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  versetzte  $\text{PtCl}_4$ -Lsg. zur Trockne, zieht den Rückstand wiederholt mit h. W. aus, digeriert den ungelöst bleibenden Nd. mit sehr verd. Essigsäure und wäscht mit h. W. aus. VON MEYER (a. a. O., 130). — Nach (1) schwarz [vgl. die Angaben bei α]. WÖHLER (III, 437). Sehr beständig. Verliert das  $\text{H}_2\text{O}$  vollständig erst bei 175°, bei 130° noch nichts. VON MEYER. [Die Angaben von WÖHLER über den Verlust des  $\text{H}_2\text{O}$  s. bei α.] Wirkt oxydierend auf ein Gemenge von H und CO. [Näheres s. S. 139.] VON MEYER. H reduziert langsam, bei gewöhnlicher Temp. nicht sichtbar, erst beim schwachen Erwärmen unter lebhafter Feuererscheinung. Ist (durch Erhitzen auf 400°) etwas PtO zugegen, so tritt die Rk. unter Feuererscheinung schon bei gewöhnlicher Temp. ein. Doch erfolgt auch bei wenig aktivem  $\text{PtO}_2$  durch das entstehende PtO eine allmähliche Rk.-Steigerung, bis die Rk. durch das an der Oberfläche gebildete Pt zum Schluß wieder verzögert wird. [Zahlen im Original.] Bringt Knallgas zur Explosion.  $\text{H}_2\text{O}_2$  reduziert sehr langsam, nur bei fortgesetzter Einw. unter dauerndem Kochen und Rühren, sowohl in saurer als in alkal. (wo die O-Entw. schneller beendet ist) Lsg. [Zahlen im Original.] Oxalsäure oder Essigsäure reduziert bei langem Kochen völlig zu Metall. Beim Lösungsbeginn in w. konz. HCl entsteht, wenn nicht geschüttelt wird, am Boden über dem Oxyd zunächst eine konz. Lsg. von  $\text{PtCl}_4$ , in der bei nunmehrigem Schütteln der Rest des Oxyds spielend ll. ist. WÖHLER (III, 441, 442, 440).

	Berechnet	VON MEYER. Gefunden		
Pt	79.80	79.3	79.44	79.90

$\beta^2$ ) *Polymer.*  $(\text{PtO}_2, \text{H}_2\text{O})_5$ . — Man behandelt  $(\text{PtO}_2)_5, 2\text{HCl}, 9\text{H}_2\text{O}$  14 Tage lang mit sd. W. und trocknet bei  $100^\circ$  bis  $105^\circ$ . — Gef. 79.15% Pt (ber. 79.55). M. BLONDEL (*Ann. Chim. Phys.* [8] 6, (1905) 103).

$\gamma$ ) *Mit  $1\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .* Bzw.  $\text{O}:[\text{Pt}(\text{OH})_3]_2$ . — Man läßt  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  auf  $\text{PtCl}_4$  einwirken und trocknet bei  $110^\circ$ . — H reduziert unter Erglühen, greift aber nach längerem Erwärmen mit konz. wss.  $\text{NH}_3$  (wobei die Verb. äußerlich kaum verändert wird, obwohl sie 0.57%  $\text{NH}_3$  aufnimmt) kaum an. — Gef. 76.53% Pt (ber. 76.96). VON MEYER (*J. prakt. Chem.* [2] 18, (1878) 322).

$\delta$ ) *Mit 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .*  $\text{Pt}(\text{OH})_4$ .  $\delta^1$ ) *Monomer.* — Hat die Formel  $\text{Pt}(\text{OH})_2(\text{OH})_2$  oder  $\text{H}_2\text{PtO}_2(\text{OH})_2$ , da von den beiden Hydroxylgruppen zwei basischen, zwei sauren Charakter haben. [Vgl. z. B.  $\text{PtO}_2, \text{SO}_3, 4\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{K}_2\text{O}, \text{PtO}_3, 3\text{H}_2\text{O}$ .] BLONDEL (*a. a. O.*, 109). Ist als eine Art Anhydrid zu betrachten, das sich in KOH oder NaOH löst, um mit 2 Mol. davon komplexe Platinate zu bilden. [S. a. bei  $\text{H}_2(\text{Pt}(\text{OH})_6)$   $\zeta$ ] auf S. 261.] J. BELLUCCI (*Atti dei Linc. Rend.* [5] 12, (1904) II, 635 [I]; *Gazz. chim. ital.* 35, (1905) I, 163 [II]; *Z. anorg. Chem.* 44, (1905) 182 [III]). — 1. Man erhitzt  $\zeta$  auf  $100^\circ$ . H. TOPSÖE (*Tidsskr. Fys. Kem.* 7, 321; *Ber.* 3, 463; *J. B.* 1870, 386). B. aus höheren Hydraten ferner bei WÖHLER (III, 437). [Näheres s. bei  $\alpha$ .] — 2. Aus den meisten Salzen des  $\text{Pt}^{\text{IV}}$  schlagen Alkalien ein basisches Doppelsalz nieder. Aus  $\text{Pt}(\text{NO}_3)_4$  fällt KOH jedoch anfangs reines  $\text{Pt}(\text{OH})_4$ , das man abfiltrieren kann, und erst später ein Doppelsalz. BERZELIUS. — 3. Man verdampft eine Lsg. von Pt in Königswasser mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (23 T. auf 24 T. Pt) unter Umrühren zur Trockne, löst den schwarzen pulverförmigen, hauptsächlich aus  $\text{Pt}(\text{SO}_4)_2$  bestehenden Rückstand in W., fällt die  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aus der Lsg. mit  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , filtriert, fällt das Pt mit  $\text{CaCO}_3$ , wäscht mit konz. Essigsäure und dann mit W. frei von CaO und trocknet. G. C. WITTSTEIN (*Repert.* 74, (1841) 43; *Ann.* 44, (1842) 276). — 4. Man gibt zu 10 ccm  $\text{PtCl}_4$ -Lsg. (mit 122 g  $\text{PtCl}_4$  in 1 l) 33 ccm NaOH-Lsg. (mit 0.4343 Mol. NaOH in 1 l) und erhitzt im zugeschm. Rohr mehrere Stunden im Oelbad auf  $180^\circ$ , wobei die Fl. zuerst stark gefärbt und alkal. gegen Methylorange, dann völlig farblos und neutral gegen diesen Indikator wird. Die Verb. findet sich als Nd. auf dem Boden der Röhre. Man wäscht mit W. auf dem Filter, bis das W. keine Rk. auf Cl mehr gibt, und trocknet in trockner Leere bei gewöhnlicher Temp. L. PIGEON (*Ann. Chim. Phys.* [7] 2, (1894) 481). — 5. Man entzieht der Verb.  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $3\text{PtO}_2, 6\text{H}_2\text{O}$  [s. diese] das  $\text{Na}_2\text{O}$  durch Essigsäure. DÖBEREINER (*Pogg.* 28, (1833) 181). — 6. Man dampft die Lsg. von  $\text{PtCl}_4$  mit überschüssigem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  im Wasserbade zur Trockne. Der nach dem Behandeln mit W. braungelbe Rückstand wird mit W. angerührt und längere Zeit mit Essigsäure digeriert, wobei das dichte Natriumplatinat zu voluminösen Flocken aufquillt, die sich nur schwierig zu Boden setzen und oft mit durchs Filter gehen. Man wäscht mit h. W., wobei das Hydroxyd zwar chlorfrei, aber nicht völlig frei von Na erhalten wird. TOPSÖE.

Nach (1) umbrafarbig. WÖHLER (III, 437). Nach (2) rostfarbig, ähnlich dem  $\text{Fe}_2\text{O}_3, x\text{H}_2\text{O}$ ; schrumpft beim Trocknen zu einer gelbbraunen M. zusammen. BERZELIUS. Nach (3) umbrabraunes Pulver. WITTSTEIN. Nach (4) rostfarbiger kristallinischer Nd., der auf das polarisierte Licht wirkt. PIGEON. Nach (6) nach dem Trocknen neben  $\text{CaCl}_2$  rostfarbig. TOPSÖE. — Wird beim Erhitzen unter Verlust des  $\text{H}_2\text{O}$  schwarz. BERZELIUS. Wird bei  $100^\circ$  nicht zersetzt. WITTSTEIN; TOPSÖE. Wiegt nach Erhitzen auf  $100^\circ$  0.8980 g (statt 0.9620), auf Rotglut ( $\text{Pt}$ -Rückstand) 0.7120 g. Demnach

verliert die Substanz bei 100° 1 Mol. H<sub>2</sub>O (gef. für PtO<sub>2</sub>,H<sub>2</sub>O 79.29% Pt, ber. 79.57). PIGEON. Zerfällt über 100° unter Explosion und Herausschleudern eines Teils mit schwarzem Rauch in H<sub>2</sub>O, O und Metall. WITTSTEIN. Wird in CO<sub>2</sub> in geringem Maße, aber merklich schon unter 300° zu PtO zersetzt. WÖHLER (*Ber.* 36, (1903) 3496 [II]). — Bringt Knallgas zur Explosion, wird durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nur sehr langsam, durch n. Oxalsäure beim vierstündigen Kochen zu Metall reduziert. WÖHLER (III, 442). Gibt nach (6) mit KJ eine alkal. Rk., bleibt ohne Einw. auf KCl, KBr und KSCN. W. BERSCH (*Z. physik. Chem.* 8, (1891) 394). — Nach (1) und (4) unl. in konz. NaOH, PIGEON, WÖHLER (III, 438); nach (6) sl. darin. TOPSÖE. Wl. in Säuren, in konz. HCl nur nach längerer Zeit, in verd. so gut wie unl., selbst bei einige Minuten langem Kochen. PIGEON. Ll. in verd. Säuren. TOPSÖE. Fast unl. in Essigsäure. DÖBEREINER; TOPSÖE. Unl. in allen verd. und konz. Säuren, außer in konz. HCl und Königswasser. Färbt sich beim Erhitzen in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter weiterem H<sub>2</sub>O-Verlust schwarz. Ist dann (wie PtO<sub>2</sub>,H<sub>2</sub>O) auch in Königswasser und konz. HCl scheinbar völlig unl. Das Lösen gelingt erst nach anhaltendem Erwärmen in konz. HCl, umso schwerer, je wasserärmer das Prod. ist. Sofort l. in konz. HCl nach Reduktion mit SnCl<sub>2</sub> (langsamer mit H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>). Bei letzterer Reduktion bildet sich die dunkelbraune Platoschwefligsäure, mit SnCl<sub>2</sub> eine tiefrote Platozinn-Verb. [siehe diese] von unbekannter Zus. WÖHLER (III, 438).

			TOPSÖE. (1)	WITTSTEIN. (3)	TOPSÖE. (6)
Pt	198	74.44	74.3	73.98	73.8
2 O	32	12.03			
2 H <sub>2</sub> O	36	13.53			
PtO <sub>2</sub> ,2H <sub>2</sub> O	266	100.00			

	Berechnet	PIGEON. Gefunden nach (4)
Erster Verlust, H <sub>2</sub> O	6.85	6.65
Zweiter Verlust, H <sub>2</sub> O und O	19.03	19.33
Rückstand	74.12	74.02

δ<sup>2</sup>) *Polymer.* (PtO<sub>2</sub>,2H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>. *Metaplatinsäure.* — Wird unrein aus Na<sub>2</sub>O, 5PtO<sub>2</sub>,9H<sub>2</sub>O [siehe dieses] durch Mineralsäuren in Freiheit gesetzt. — Wl. in verd. HCl. BLONDEL (*a. a. O.*, 93).

ε) *Mit 3 Mol. H<sub>2</sub>O.* — 1. Aus PtO<sub>2</sub>,xH<sub>2</sub>O durch Erhitzen. [Näheres s. bei α.] WÖHLER (III, 437). — 2. Man fällt die Lsg. von Platinhydroxyd in konz. HNO<sub>3</sub> durch Wasser. E. PROST (*Bull. Acad. Belg.* [3] 11, (1886) 414; *Bull. soc. chim.* [2] 46, (1886) 157). So erhält man basische Nitrate wechselnder Zus. [s. unten die Analysen.] WÖHLER (I, 85; III, 433). — 3. Die gleichen nitrat-haltigen Stoffe wechselnder Zus. (trockner Glühverlust 16% bis 19%) wie nach (2) erhält man beim Vers. der anodischen Darst. von PtO<sub>2</sub> durch Elektrolyse einer salpetersauren Lsg. von Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. WÖHLER (I, 84). — Nach (1) ockergelb bis nankinggelb, WÖHLER (III, 437); nach (2) gelber Niederschlag. PROST. Enthält nach (2) luft-trocken annähernd 3 Mol. H<sub>2</sub>O, WÖHLER (I, 84; III, 433), wird aber beim Erhitzen auf dem Wasserbade immer dunkler und zerspringt nach dem Trocknen beim Abkühlen unter lebhaftem Knistern zu schwarzen Stückchen mit steinkohleartigem Glanz, die nach dem feinen Zerreiben ein braunes Pulver bilden und nur noch 2 Mol. H<sub>2</sub>O enthalten. Nach etwa 8-tägigem Trocknen über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sind ebenfalls nur noch etwa 2 Mol. H<sub>2</sub>O vorhanden. Auch diese werden bei höherer Temp. abgegeben, vollständig aber nur sehr schwer (gef. nach kurzem Erhitzen auf 180° noch 3.4%, nach 14-tägigem Erhitzen

auf 250° 3.4, in einer andern Probe nach 8 Tagen 4.6% H<sub>2</sub>O). WÖHLER (I, 86). Nach (1) erhalten: H reduziert in der Kälte langsam und allmählich, zuweilen unter schwachem Erglühen; glüht in Knallgas und funkt unter Dampf-bildung ohne Detonation. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wird, auch in alkal. Lsg., äußerst schwach zers., sodaß die Rk. selbst nach dreistündigem Kochen noch lange nicht beendigt und die Verb. in O-Gehalt und Farbe anscheinend unverändert geblieben ist (gef. 13.5% O, vorher 14.1). Wird bei 4-stündigem Kochen mit Oxalsäure oder mit Essig-säure zu Metall reduziert. Unl. in 2 n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und verd. HNO<sub>3</sub>; mäßig ll. in konz. HNO<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2 n. HCl und NaOH. WÖHLER (III, 441, 442, 438). — Gef. 69.63% Pt, 19.60 H<sub>2</sub>O (ber. 69.61, 19.08). PROST. Die nach (2) erhaltenen Prodd. zeigen eine wechselnde Zus. [B = trockner Glühverlust, C = auf der Aufnahme von N-Oxyden beruhende Gew.-Zunahme des Kaliapparats]:

	Berechnet für							WÖHLER. Gefunden					
	PtO <sub>2</sub> , 2H <sub>2</sub> O	PtO <sub>2</sub> , 3H <sub>2</sub> O	Pt <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , 9H <sub>2</sub> O	Pt <sub>2</sub> O <sub>11</sub> , 11H <sub>2</sub> O	(α)	(β)	(γ)	(δ)	(ε)	(ζ)	(η)	(θ)	(ι)
H <sub>2</sub> O	13.77	19.26	19.88	19.6	17.7	11.5	11.4	13.9	14.0	17.9	13.0	19.1	18.2
B		14.1	9.9	15.3	19.0	19.1	18.2	17.55	16.6	17.0	16.6	16.6	14.1
C								3.4	3.55	4.4	1.05	0.8	

(α), (ζ) und (ι) an der Luft, (β) und (γ) auf dem Wasserbad, (δ) und (ε) in der Leere über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. WÖHLER (III, 433; mit geringen Abweichungen auch I, 85). Läßt sich (aus 2% ig. wss. Lsg. von Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> gefällt) frei von Nitrat nur durch längeres Auskochen mit verd. NaOH erhalten: gef. 18.21% H<sub>2</sub>O, 13.7 O (ber. für PtO<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O 19.26% H<sub>2</sub>O, für PtO<sub>2</sub> 14.1 O). WÖHLER (I, 85). Enthält nach (2) stets etwas Alkali (gef. 7.5% Na<sub>2</sub>O (ber. auf wasserfreies PtO<sub>2</sub>)). WÖHLER (III, 431).

ζ) Mit 4 Mol. H<sub>2</sub>O. — Hat die Formel H<sub>2</sub>Pt(OH)<sub>6</sub> und kann als *Hexa-oxyplatinsäure*, als Derivat der Hexachlorplatinsäure, H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> aufgefaßt werden, aus der sie tatsächlich durch Ersatz der 6 Cl-At. durch 6 OH-Gruppen entsteht. [S. 262.] BELLUCCI (I; II; III, 180). Enthält vor dem Trocknen die Gruppe Pt(OH)<sub>4</sub>, hat aber nach dem Trocknen nicht die Formel Pt(OH)<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, sondern, indem Hydrationswasser in das Mol. eingetreten ist, die Formel H<sub>2</sub>Pt(OH)<sub>6</sub>. BLONDEL (a. a. O., 88). — 1. Man löst Pt(OH)<sub>4</sub> in geschm. KOH oder NaOH und neutralisiert die aus der Schmelze erhaltene Lsg. durch Essigsäure. BELLUCCI (I; II; III, 180). — 2. Man kocht die Lsg. von PtCl<sub>4</sub> längere Zeit mit sehr überschüssigem NaOH und fällt mit Essigsäure. FREMY (*Compt. rend.* 31, 893; *Ann. Chim. Phys.* [3] 31, 478; *J. B.* 1850, 335). Das voluminöse Prod. setzt sich anfangs sehr schnell ab, bildet aber nach einigem Auswaschen sowohl mit k. als auch mit sd. W. eine milchweiße Fl., aus der es sich erst nach mehrtägigem Stehen abscheidet. Wenig Essigsäure befördert das Absetzen. Man trocknet mit CaCl<sub>2</sub>. Ist nach dieser Darst. völlig frei von Cl und Na<sub>2</sub>O. TOPSÖE. Das nach FREMY dargestellte Prod. enthält noch Cl. Ferner bleibt viel Pt in der Lsg., und man erleidet auch beim Auswaschen durch Durchlaufen erhebliche Verluste. O. BRUNCK (*Z. anorg. Chem.* 10, (1895) 247). Bedingungen, um bei der Darst. nach FREMY eine Polymerisation zu vermeiden: Anwendung einer mindestens 1.5 mal so großen wie ber. Menge KOH, einer genau zur Reduktion des dicken Breis des Chlorplatinats und der KOH genügenden Menge W., Erhitzung während einiger Augenblicke auf dem Wasserbad. BLONDEL (a. a. O., 94). Man kocht PtCl<sub>4</sub> mit reinem 2 n. NaOH im Ueberschuß einige Zeit zur Umwandlung von PtCl<sub>6</sub>“ in Pt(OH)<sub>6</sub>“, neutralisiert die k. Lsg. mit Essigsäure, wobei sich H<sub>2</sub>Pt(OH)<sub>6</sub> als fast weißer hellgelber Nd. absetzt, wäscht durch Dekantieren, beschleunigt das mit zunehmender Reinheit des Produkts immer zeit-raubendere Absetzen des lichtgelben Schlamms durch Centrifugieren der Suspension und trocknet an der Luft oder kurz auf dem Wasserbade, wobei der amorphe Nd. strohgelb wird und dann beim Berühren mit dem Glasstab plötzlich und lebhaft in kleine Stücke zerspringt. Läßt sich durch Auswaschen mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, in der es nach kurzem Trocknen auf dem Wasserbade bereits fast ganz

unl. wird, von verunreinigendem Alkali [s. unten die Analyse] befreien und ist dann völlig rein. WÖHLER (III, 435). — 3. Durch Einw. von Wärme, Tageslicht oder Alkalihydroxyden auf  $H_2PtCl_6$ . BELLUCCI (I; II; III, 180). — 4. Man kocht  $H_2PtCl_6$  lange mit überschüssiger 10% ig. NaOH-Lsg. aus, wobei die Farbe der Lsg. von Rotgelb in Goldgelb übergeht, verd. mit W., neutralisiert mit Essigsäure, wäscht den abgesetzten Nd. durch Dekantieren, wobei nach einigen Auswaschungen das Absetzen sehr schwierig wird, trennt von der Fl. durch kräftiges Centrifugieren, wiederholt Auswaschen und Centrifugieren mehrmals und trocknet auf porösem Thon an der Luft. Ist so völlig frei von Chloriden, enthält aber geringe Mengen von Alkali, die sich nicht völlig entfernen lassen. BELLUCCI (I; II; III, 171). — 5. Man verd.  $Pt(OH)_4 \cdot 2HCl \cdot xH_2O$  [s. 305] mit W. auf dem Dialysator. BLONDEL (*a. a. O.*, 96). — 6. Man fällt die Lsg. von  $K_2Pt(OH)_6$  oder  $Na_2Pt(OH)_6$  usw. mit Essigsäure bei gewöhnlicher Temp. BELLUCCI (I; II; III, 177).

Nach (2) in frisch gefälltem Zustande fast völlig weiß, TOPSÖE, nach dem Trocknen nankingfarbig. FREMY. Nach (2) weiß. WÖHLER (III, 437). [Vgl. die allgemeinen Angaben über die Abhängigkeit der Farbe vom  $H_2O$ -Gehalt unter  $\alpha$ .] Nach (4) gelbliche feste zerbrechliche Masse. BELLUCCI (I; II; III, 171). Nach (5) weißer klumpiger Nd., bei langsamer Zers. auf dem Dialysator nadelförmige zu strohgelben Krusten vereinigte stark auf das polarisierte Licht wirkende Kristalle. BLONDEL. — Verliert [nach dem Trocknen neben  $CaCl_2$ , TOPSÖE] bei  $100^\circ$  [langsam, BLONDEL] 2 Mol.  $H_2O$ , TOPSÖE (gef. 11.4 bis 12.7%, ber. 11.94, TOPSÖE; gef. 12.15 u. 11.95, ber. 12.06, BLONDEL), und wird dabei gelbbraun. TOPSÖE. Bei  $120^\circ$  wird ein weiteres Mol.  $H_2O$  (gef. 17.72%, ber. 18.09) abgegeben; bei  $150^\circ$  erfolgt unter beginnender Reduktion Schwarzfärbung. BLONDEL. — Glüht und funkt unter Dampfbildung ohne Detonation in Knallgas.  $H_2O_2$  wird, auch in alkal. Lsg., äußerst schwach zers. 3n.Oxalsäure reduziert beim Kochen zu Metall. Zuerst löst sie vorübergehend zu einer dunkelbraunen (PtO enthaltenden) Fl., die schnell heller wird, sich oxydiert, jedoch noch genügend PtO enthält, um es durch die schwarze Fällung mit  $Na_2CO_3$  nachzuweisen. WÖHLER (III, 443, 442). — Unl. in Wasser. BELLUCCI (I; II; III, 171). Ll. in NaOH, TOPSÖE, in wss. Lsgg. von KOH und NaOH (besonders gleich nach der Darst. in noch feuchtem Zustande), die dabei gelb werden [s. die Angaben bei  $K_2Pt(OH)_6$  und  $Na_2Pt(OH)_6$ ]. BELLUCCI. [Dieser bestätigte im übrigen die Angaben von WÖHLER.] Ll. in verd. Säuren, TOPSÖE, sll. gleich nach der Darst. in feuchtem Zustand. BLONDEL. Ll. selbst in Essigsäure, weshalb auch die Mutterlauge der Verb. nach (2) noch sehr viel Pt enthält. TOPSÖE. Fällt in der Hitze aus verd. Alkali-Lsg. mit Essigsäure nicht aus, ist also darin l., während es in der Kälte ausfällt und dann, nach dem Abgießen der Mutterlauge, in viel Essigsäure und ebenso in  $NH_3$  (allerdings unvollkommen) wieder l., in NaOH, 2 n. HCl,  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$  sll. ist. Aus den letzten beiden Lsgg. fallen beim Kochen basische Salze. Das lufttrocken strohgelbe ist unl. in Essigsäure, wl. in 2 n.  $H_2SO_4$  und  $HNO_3$ , zll. in HCl und NaOH. WÖHLER (III, 438).

	Berechnet	TOPSÖE.		WÖHLER.	BELLUCCI.		BLONDEL.	
		nach	(2)	(2)	(4)		(5)	
Pt	65.16		65.7 64.9		65.49	65.51	65.02	65.14
O	10.72			13.97*)				
$H_2O$	24.12			23.2		23.52		

$PtO_2 \cdot 4H_2O$  100.00

Die ber. Zahlen von BLONDEL. \*) Die Zahl gilt für das wasserfreie Prod. (ber. 14.1). Ferner wurden gef. 1.8%  $Na_2O$ . WÖHLER (III, 435).



E. Pt<sub>5</sub>O<sub>11</sub>, 11H<sub>2</sub>O(?). — Konnte nicht erhalten werden. WÖHLER (III, 433). Wohl ein Gemenge verschiedener Hydrate. — Man gibt W. zur Lsg. von PtO<sub>2</sub>.xH<sub>2</sub>O in konz. HNO<sub>3</sub> und kocht. E. PROST (*Bull. Acad. Belg.* [3] 11, (1886) 414; *Bull. soc. chim.* [2] 46, (1886) 157).

F. *Platintrioxyd*. PtO<sub>3</sub>. — Ist als *Platinsäure-Anhydrid* zu betrachten. L. WÖHLER u. F. MARTIN (*Ber.* 42, (1909) 3328); L. WÖHLER (*Z. Elektrochem.* 15, (1909) 771); MARTIN (*Dissert., Karlsruhe* 1909). — Hierher gehören nach WÖHLER u. MARTIN (*a. a. O.*, 3331) und WÖHLER (*a. a. O.*, 772) die folgenden Beobachtungen, die ausführlicher an anderen Stellen dieses Bandes wiedergegeben worden sind: Oxydischer Beschlag auf der Anode bei Elektrolyse wss. PtCl<sub>4</sub>-Lsg., KOHLRAUSCH (*Wied. Ann.* 63, (1897) 430); J-Abscheidung aus saurem KJ durch anodisch polarisiertes Pt, HABER u. GRINEBERG (*Z. anorg. Chem.* 18, (1898) 40), welche Rk. auf der B. eines Oxyds beruht, WÖHLER (*Habilitationsschr., Karlsruhe* 1901, 35), wobei eine gelbe Oxydhaut auf dem Metall bemerkt wurde von C. MARIE (*Compt. rend.* 145, (1907) 117; 146, (1909) 475); die intermediäre B. eines Oxyds, das als anodischer Überzug die Passivität des Pt in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nach R. RUEB (*Z. Elektrochem.* 11, (1905) 674; 14, (1908) 308) hervorruft; die anodische Passivität (Unlöslichkeit des Pt in KCN-Lsg. M. LE BLANC (*Lehrb. Elektrochem., 4. Aufl., Leipzig* 1906, 261). — Man suspendiert den gut ausgewaschenen Nd. von K<sub>2</sub>O, 3PtO<sub>3</sub> [siehe dieses] in eiskalter n/2. Essigsäure, wobei die Farbe ohne Aenderung der Blättchenstruktur von Gelbgrün in ein tobackähnliches Rotbraun übergeht. — Zers. sich beim Stehen unter W. unter Abgabe von O. Doch wird die zuerst schnelle Zers. mit der Zeit immer langsamer. (Gef. nach 4 Wochen in alkal. Suspension 17.4%, in saurer 16.3%, nach 3 Wochen im Exsikkator eingetrocknet 16.6% O (vorher 19.7, ber. für PtO<sub>3</sub> 14.1)). Beim gelinden Erhitzen wird O schnell und vollständig bis zum PtO<sub>2</sub> abgegeben. Mit 3%ig. säurefreier H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lsg. liefert das alkalihaltige Elektrolysen-Prod. bei 0° [s. K<sub>2</sub>O, 3PtO<sub>3</sub>] den bei Behandlung mit Säuren [s. oben, Essigsäure] beobachteten Farbenumschlag, jedoch keine O-Entw. aus dem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, und gibt dabei viel Alkali ab (Verminderung auf 7.8% statt der vorher vorhandenen 11.42), ohne daß PtO<sub>3</sub> reduziert würde. Zeigt starke Oxydationsfähigkeit: Gibt schon in Eiskälte mit verd. HCl intensiven Cl-Geruch, scheidet J aus KJ schon in neutraler Lsg. ab. Dagegen werden A. und Essigsäure in der Kälte nicht verändert; bei schwachem Erwärmen entwickelt sich der O des PtO<sub>3</sub> als solcher; beim Kochen werden die organischen Stoffe oxydiert, was aber der Wrkg. des entstandenen PtO<sub>2</sub> zu danken ist. Verd. Säuren (2 n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und HNO<sub>3</sub>, ebenso Essigsäure) lassen PtO<sub>3</sub> völlig unverändert. Nur 2 n. HCl löst träge unter Cl-Entw. Konz. HCl wirkt ebenso, aber schnell; konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und HNO<sub>3</sub> lösen langsam, erst in der Hitze vollkommen unter vorheriger Zers. zu PtO<sub>2</sub>. Wss. SO<sub>2</sub> löst zu einem farblosen Komplex. FeSO<sub>4</sub> löst für kurze Zeit, reduziert dann aber zu Mohr. — Gef. 18.2 u. 18.33% O (ber. 19.77). WÖHLER u. MARTIN (*a. a. O.*, 3328); WÖHLER (*a. a. O.*, 771); MARTIN.

G. *Platintetroxyd* [?]. — Auf die mögliche Existenz dieses Oxyds weisen Ergebnisse von G. GRUBE (*Z. Elektrochem.* 16, (1910) 632) [s. S. 211] hin.

## Platin und Helium.

He kann durch Erhitzen nicht mit Pt verbunden werden. W. RAMSAY u. J. N. COLLIE (*Chem. N.* 73, 259; *C.-B.* 1896 II, 147). Die Unmöglichkeit des Bestehens von auch noch so leicht zers. Verbb. zwischen Pt und He wurde durch die Unmöglichkeit der Diffusion des He durch Pt selbst bei ziemlich hoher Temp. dargetan. RAMSAY u. M. W. TRAVERS (*Proc. Roy. Soc.* 61, (1897) 267; *Z. physik. Chem.* 24, (1897) 180). — He reagiert mit Pt unter längerer Einw. von elektrischen Entladungen. S. FRIEDLÄNDER (*Z. physik. Chem.* 19, (1896) 665). Dabei handelt es sich um eine Absorption: Das aufgenommene Gas kann durch Erwärmen wieder ausgetrieben werden. M. W. TRAVERS (*Proc. Roy. Soc.* 60, (1896) 449; *C.-B.* 1897 I, 630). — In 3.0 g Pt wurde  $\frac{1}{5}$  cmm He, dessen Quelle wohl in radioaktiven Beimengungen des Pt (es war schwach, aber deutlich radioaktiv) zu suchen war, entdeckt. F. SODDY (*Proc. Roy. Soc.* [A] 78, 429; *C.-B.* 1907 I, 791).

## Platin und Argon.

In analoger Weise wie bei Pt und He wurde die Unmöglichkeit von Verb. zwischen Pt und Ar dargetan von RAMSAY u. TRAVERS. Ar wird von Platinmohr oder -schwamm nicht angegriffen. RAYLEIGH u. RAMSAY (*Chem. N.* 71, 51; *C.-B.* 1895 I, 469). — Ar verbindet sich unter der Einw. von elektrischen Entladungen mit Pt, FRIEDLÄNDER (*a. a. O.*, 664); wird dabei nur in Spuren absorbiert. TRAVERS. Die Absorption erfolgt durch verstäubtes Pt in Entladungsröhren von 2 mm Druck. H. KAYSER (*Math. naturw. Mitth.* 1896, 221; *C.-B.* 1896 II, 335).

## Platin und Stickstoff.

**I. Platin und Stickstoff allein.** A. *Platinnitride* (?). — Die Platinmetalle scheinen keine Nitride zu bilden. F. FISCHER u. F. SCHRÖTER (*Ber.* 43, (1910) 1477). — 1. Ein Lichtbogen in N bildet an Pt-Elektroden wohl ein Nitrid als äußerst feinen Anflug. L. ARONS (*Naturw. Rdsch.* 14, 453; *C.-B.* 1899 II, 613). — 2. Beim langen Erhitzen eines Gemisches von cis-[Pt(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] und [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub> scheidet sich stets ein schwarzes Pulver ab, das schon unter 100° detoniert, 94% Pt enthält und vielleicht ein Nitrid darstellt. S. M. JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 33, (1886) 521). Dieses schwarze Pulver hat die nicht ganz konstante Zus. PtN + Cl.Pt.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>.HCl. H. WOLFFRAM (*Ueber äthylaminhaltige Platinbasen, Dissert., Königsberg 1900*, 32). [Näheres s. bei der weißen wasserfreien Form von [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> bei den Tetramminplato-salzen unter den Platiaken.] — 3. Ein Nitrid bildet sich vielleicht bei der Reduktion von K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> mit tertiären Aminen. L. TSCHUGAEFF (*Ber.* 40, (1907) 177).

B. *Platinazide.* Von unbestimmter Zusammensetzung. — 1. Beim Mischen von konz. wss. Lsgg. von 1 Mol. H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> und 2 Mol. N<sub>3</sub>K hinterläßt die rote Fl. beim Eintrocknen einen braunroten Rückstand, der meist von selbst mit furchtbarer Detonation explodiert. Es handelt sich (N<sub>3</sub>K besitzt trocken erst über 350° explosive Eigenschaften) zweifellos um eine Platinazid-Verb. Die Lsg. des Körpers in W. explodiert beim Berühren mit einem glühenden Platindraht mit äußerster Heftigkeit. — 2. Beim Mischen von H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> und N<sub>3</sub>K in konz. Lsgg. in solchem Verhältnis, daß die Rk. H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> + 8N<sub>3</sub>K = K<sub>2</sub>Pt(N<sub>3</sub>)<sub>6</sub> + 2N<sub>3</sub>H + 6KCl vor sich gehen, d. h. also sich das Kaliumsalz der Platinstickstoffwasserstoffsäure bilden kann, fällt wider Erwarten ein unl. Nd. nicht aus, sondern bleibt die Fl. tagelang klar, färbt sich beim Eindunsten tiefdunkel braunrot und hinterläßt einen braunroten Rückstand, der beim Eintrocknen meist freiwillig mit beispielloser Heftigkeit explodiert. Die wss. Lsg. des Körpers explodiert zuweilen ebenfalls von selbst. — 3. Auch beim Zusammengießen von H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> mit Ammoniumazid (wobei stets etwas Gas entwickelt wird) entsteht kein unl. Nd., sondern eine beim Eindunsten einen explosiven Rückstand hinterlassende Lsg. (Der Rückstand nach der Explosion besteht aus staubförmig-m Pt.) — Auf Grund dieser Ergebnisse ist wohl Umsetzung zwischen Alkaliaziden und H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> zu Platinstickstoffwasserstoffsalzen und Metallhalogeniden anzunehmen. Doch sind jedenfalls K- und NH<sub>4</sub>-Platinazid nicht wl. Verb., wie die entsprechenden Salze der H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. TH. CURTIUS u. J. RISSOM (*J. prakt. Chem.* [2] 58, (1898) 303).

**II. Platin, Stickstoff und Sauerstoff.** A. *Platinoxyd- und -hydroxyd-Ammoniak-Verbindungen.* A<sup>1</sup>. *Oxyd-Verbindungen.* a) *Platooxyd-Ammoniak.* PtO, 2NH<sub>3</sub>. — S. trans-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O] bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

b) *Platinioxyd-Ammoniak* (?). *Knallplatin.* — Es handelt sich um Verb. von Pt, N und Cl. [S. 313.] E. VON MEYER (*J. prakt. Chem.* [2] 18, (1878) 305). — 1. Man zers. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> durch wss. KOH. Der Nd. bedarf zum Detonieren einer höheren Temp. und verpufft nicht so heftig wie Knallgold und Knallsilber. PROUST (*N. Gehl.* 1, (1806) 348). Der strohfarbene Nd. enthält auf 3 Mol. PtO<sub>2</sub> 1 Mol. NH<sub>3</sub> und verpufft schwach beim schnellen, stark beim langsamen Erhitzen. DÖBEREINER (*Gibb.* 72, (1822) 194). — 2. Man löst (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> in sehr überschüssigem wss. KOH und schlägt aus dem Filtrat durch Neutralisieren mit HCl das Knallplatin nieder. Es verpufft schwach bei raschem, stark bei langsamem Erhitzen. FOURCROY u. VAUQUELIN (*N. Gehl.* 1, (1806) 348). — 3. Man fällt wss. Pt(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> durch NH<sub>3</sub>, kocht den Nd. mit KOH, wäscht und trocknet. — Braunes, luftbeständiges Pulver. — Enthält 73.75% Pt, 8.75 O, 9.00 NH<sub>3</sub> und 8.50 H<sub>2</sub>O. Verpufft nicht durch Reiben oder Stoß und nicht durch den elektrischen Funken, dagegen heftig beim Erhitzen bis zu 205°. Wss. Cl verwandelt in NH<sub>4</sub>Cl und H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Erhitzen mit HNO<sub>3</sub> gibt das S. 249, Z. 3 v. o. beschriebene Platinoxyd. L. in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit dunkelbrauner Farbe ohne Gasentw. HCl greift nicht merklich an. E. DAVY (*Schw.* 10, (1816) 91).

A<sup>2</sup>. *Hydroxyd-Verbindungen.* a)  $\text{Pt}(\text{OH})_2, 2\text{NH}_3$ . — S.  $\text{Pt}_2(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$  bei den Platiaken unbekannter Natur.

b)  $\text{Pt}(\text{OH})_2, x\text{NH}_3$ . b<sup>1</sup>) *Mit 2 Mol. NH<sub>3</sub>.* — S. trans- und cis- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2]$ , das erstere wasserfrei und mit 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

b<sup>2</sup>) *Mit 3 Mol. NH<sub>3</sub>.* — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3(\text{OH})](\text{OH})$  bei den Triamminplatosalzen (Platiaken).

b<sup>3</sup>) *Mit 4 Mol. NH<sub>3</sub>.* — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$  bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

c)  $\text{Pt}(\text{OH})_4, x\text{NH}_3$ . c<sup>1</sup>) *Mit 2 Mol. NH<sub>3</sub>.* — S. trans- und cis- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_4]$  bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

c<sup>2</sup>) *Mit 6 Mol. NH<sub>3</sub>.* — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_4$  bei den Hexamminplatinisalzen (Platiaken).

d)  $2\text{Pt}(\text{OH})_5, \text{NH}_3$ . — S.  $[(\text{OH})_5\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Pt}(\text{OH})_5]$  bei den Platiaken unbekannter Natur.

B. *Platinoxyd- oder -hydroxyd-Hydroxylamin-Verbindungen.* B<sup>1</sup>.  $\text{PtO}, 2\text{NH}_2\text{OH}$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_2\text{O}]$  bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

B<sup>2</sup>.  $\text{Pt}(\text{OH})_2, x\text{NH}_2\text{OH}$ . a) *Mit 1 Mol. NH<sub>2</sub>OH.* — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})(\text{OH})_2]$  bei den Monamminplatosalzen (Platiaken).

b) *Mit 2 Mol. NH<sub>2</sub>OH.* — S. trans- und cis- $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_2(\text{OH})_2]$  bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

c) *Mit 4 Mol. NH<sub>2</sub>OH.* — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_4](\text{OH})_2$  bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

C. *Platohydroxyd - Ammoniak - Hydroxylamin.*  $\text{Pt}(\text{OH})_2, 2\text{NH}_3, 2\text{NH}_2\text{OH}$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NH}_2\text{OH})_2](\text{OH})_2$  bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

D. *Verbindungen des Platins mit Stickstoffsauerstoffsäuren.* D<sup>1</sup>. *Allein.* a) *Platinnitrite.* a<sup>1</sup>) *Platonitrite.* α) *Diplatonitrosylsäure.*  $\text{PtO}, \text{H}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$ . Bzw.  $(\text{HO}:\text{NO}:\text{NO}:\text{O}:\text{Pt})_2\text{O}$ . — Zur B. der normalen bzw. basischen Diplatonitrite sind vorzugsweise die schwachen Basen geeignet. Die verschiedenen Salze (des Ag, Be, Fe bzw. Al, Cr, In) sind (außer dem Ag-Salz) lebhaft rot gefärbt, luftbeständig, verlieren bei 100° ohne sonstige Zers. einen Teil des W., sind in k. W. zwl. (das Ag-Salz unl.) und bilden orangegelbe Lösungen. L. F. NILSON (*Nova Acta Upsal.* [3]; *Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 33, (1876) No. 7, 23; *J. prakt. Chem.* [2] 16, (1877) 276 [I]). [Näheres s. bei den einzelnen Salzen der Säure.]

β) *Triplatoctonitrosylsäure.*  $\text{H}_4, 8\text{NO}_2, \text{Pt}_3\text{O}, 2\text{H}_2\text{O}$ . — Man läßt bei der Darst. von γ) die roten Nadeln samt der Mutterlauge über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  völlig eintrocknen. — Bräunlich grüner blasiger glänzender Rückstand. Gibt bei 100° W., aber nicht N ab. In W. ll. und vollständig zu einer gelben stark sauren Fl., die aus Carbonaten  $\text{CO}_2$  lebhaft austreibt. NILSON (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 34, (1877) No. 5, 9; *Ber.* 10, (1877) 934; *Bull. soc. chim.* [2] 31, (1879) 362 [II]). [Vgl. hierzu die Angaben über das K-Salz der Säure.]

	Berechnet.		NILSON. Gefunden.		
	3Pt	594	58.35	58.86	58.75
8N	112	11.00			10.43
2H <sub>2</sub> O	36	3.54		2.97	3.12

$\gamma$ ) *Platotetranitrosylsäure*.  $\gamma^1$ ) *Die Säure*.  $H_2Pt(NO_2)_4$ . *Bzw.*  $(HO:NO:NO.O)_2Pt$ . — Man versetzt Baryumplatonitrit mit der zum Ausfällen des Ba genau genügenden Menge  $H_2SO_4$ , filtriert und verdunstet in der Leere. J. LANG (*J. prakt. Chem.* 83, 419; *J. B.* 1861, 319). Bei der Umsetzung ist, selbst wenn man jede Erhitzung vermeidet, kaum das Freiwerden von  $N_2O_3$  zu vermeiden, wodurch die Fl. blau gefärbt wird. Die Entbindung von  $N_2O_3$  dauert auch beim Verdunsten der Lsg. in der Leere über  $H_2SO_4$  fort. Es bildet sich eine grüne, immer noch nach  $HNO_2$  riechende M., die man nach Lösen in wenig W. von neuem in der Leere über  $H_2SO_4$  und etwas NaOH verdampft. Dabei erfolgt die Ausscheidung der Verbindung. NILSON (II). — Rote undeutliche mkr. Prismen. LANG. Chromsäurerote Nadeln, die eine klebrige M. bilden, sodaß sie sich nur schwer von der Mutterlauge befreien lassen. Geht leicht in  $H_4.8NO_2.Pt_3O.2H_2O$  [s. dieses] über. NILSON (II). L. mit saurer Rk. in W. zur schwach gelben, in A. zur farblosen Fl. Die wss. Lsg. wird durch KCl nicht gefällt. Sie verhält sich im übrigen wie  $K_2Pt(NO_2)_4$ . — Gef. 56.76% PtO (ber. 55.16). LANG.

$\gamma^2$ ) *Die Salze*. — Kristallisieren fast ohne Ausnahme sehr schön. Fallen, da sie meist sll. in W. sind, erst aus sehr konz. Lsgg. aus. Meist bei  $100^\circ$  beständig, bei welcher Temp. die wasserhaltigen nur  $H_2O$ , teilweise oder völlig, verlieren. Daß einige Metalle keine Platonitrite bilden können, liegt an der Neigung ihrer Lsgg., unter Entbindung von  $N_2O_3$  in beständigere Zers.-Prodd. überzugehen, indem nach  $2Pt(O:NO:NO.O.R)_2 = O(Pt:NO:NO.O.R)_2$  [im Original irrthümlicher Weise  $O(O:NO:NO.O.R)_2$ ] +  $2R.O.NO.$  +  $N_2O_3$  sich Nitrit,  $N_2O_3$  und Diplatonitrit (bzw. diplatonitrosylsaure Salze [vgl. bei der Säure]) bilden. NILSON [I].

$a^2$ ) *Platininitrit*. — Eine mit  $KNO_3$  versetzte Lsg. von  $PtCl_4$  läßt nach Versetzen mit  $KNO_2$  Platininitrit fallen, wenn die Lsg. verd. genug ist, um das zuerst gebildete  $K_2PtCl_6$  in Lsg. zu halten. A. JOLY u. E. LEIDIE (*Compt. rend.* 112, (1891) 1259).

b) *Platinioxyd-Platonitrit*.  $3PtO_2.Pt(NO_3)_2.5H_2O$ . — Man verdunstet die Lsg. von  $PtO_2.xH_2O$  in konz.  $HNO_3$ . — Rötlich. Unl. in W. — Gef. 69.26% Pt, 10.96  $NO_3$ , 9.55  $H_2O$  (ber. 69.57, 10.96, 9.55). E. PROST (*Bull. Acad. Belg.* [3] 11, (1886) 414; *Bull. soc. chim.* [2] 46, (1886) 157).

c) *Platinnitrate*.  $c^1$ ) *Platonitrat* (?). —  $PtO.xH_2O$  löst sich in verd.  $HNO_3$  mit grünbrauner Farbe, die beim Abdampfen bis zur Trockne fast schwarz wird. Die Lsg. enthält jedoch auch Platininitrat, in um so größerer Menge, je mehr die Säure vorherrscht. BERZELIUS.

$c^2$ ) *Platininitrate*.  $\alpha$ ) *Basisch*. *Von unbestimmter Zusammensetzung*. — Nach dreistündiger Elektrolyse (0.1 Amp. und 4 Volt) von Platininitrat in salpetersaurer Lsg. erhält man (während sich gleichzeitig kathodisch Metall abscheidet) an der Platinoanode (10 qcm) geringe Mengen eines ockergelben Beschlags, der ll. in HCl und  $H_2SO_4$ , unl. in verd.  $HNO_3$  und  $H_2SO_4$  ist, auf Lackmus (auch nach dem Auskochen) sauer reagiert und beim Trocknen braun wird. Bei Anwendung eines Tonzellen-Diaphragmas findet sich fast das gesamte Pt als derselbe gelbe Nd. am Boden der Zelle mit den gleichen Eigenschaften vor, die (zusammen mit den Analysen) ihn als basisches Nitrat erkennen lassen. Dieses oder nitratthaltiges Hydroxyd ist wahrscheinlich durch einfache Hydrolyse des Nitrats infolge hydrolytischer Zers. der  $HNO_3$  entstanden. Die Analysen ergaben:

% $H_2O$	18.9	18.6	17.2	18.4	10.8*)	11.2*)
% O	15.7	15.6	18.8	17.1	18.1*)	19.0*)

Die mit \*) bezeichneten Werte von einem bei  $100^\circ$  getrockneten Prod. Ber. wird für  $Pt(OH)_4$  13.77%  $H_2O$ , für  $PtO_2$  14.13 O. L. WÖHLER (*Die pseudokatalyt. Sauerstoffaktiv. des Pt, Habilitationsschrift, Karlsruhe 1901, 83*).

$\beta$ ) *Normal*.  $[Pt(NO_3)_4]$ . — 1. Man löst  $PtO_2.xH_2O$  in  $HNO_3$ . — BERZELIUS. — 2. Man zers.  $Pt(SO_4)_2$  durch  $Ba(NO_3)_2$  und filtriert. BERZELIUS. —

3. Man fügt zu  $H_2PtCl_6$  so lange  $KNO_3$ , wie sich  $K_2PtCl_6$  absetzt.  $3H_2PtCl_6 + 4KNO_3 = 2K_2PtCl_6 + Pt(NO_3)_4 + 6HCl$ . BERZELIUS. Dieser Verlauf der Rk. erscheint fraglich. S. M. JÖRGENSEN (*ds. Hdb.*, 6. Aufl., III, 1089). Die abgeessene dunkelbraune Fl. hinterläßt beim Abdampfen eine honigdicke M., die nach stärkerem Erhitzen sich in W. unter Zurücklassen eines basischen Salzes nur teilweise löst. BERZELIUS.

D<sup>2</sup>. Mit Ammoniak und mit Ammoniumsalzen. a) *Platinnitrit-Ammoniake.*

a<sup>1</sup>) *Platonitrit-Ammoniake.*  $Pt(NO_2)_2, xNH_3$ . α) Mit 1 Mol.  $NH_3$ . — S.  $trans-[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2], Pt(NO_2)_2$  bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

β) Mit 2 Mol.  $NH_3$ . — S.  $[Pt(NH_3)_4]Pt(NO_2)_4$  bei den Tetramminplatosalzen und  $trans-$  und  $cis-[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2]$  bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

γ) Mit 4 Mol.  $NH_3$  und 2 Mol.  $H_2O$ . — S.  $[Pt(NH_3)_4](NO_2)_2, 2H_2O$  bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

a<sup>2</sup>) *Platininitrit-Ammoniak. Basisch.*  $Pt(OH)_2(NO_2)_2, 4NH_3$ . — S.  $[Pt(NH_3)_4(OH)_2](NO_2)_2$  bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

b) *Platininitritnitrat-Ammoniak.*  $Pt(NO_2)_2(NO_3)_2, xNH_3$ . α) Mit 2 Mol.  $NH_3$ . — S.  $[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2(NO_3)_2]$  bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

β) Mit 4 Mol.  $NH_3$ . — S.  $[Pt(NH_3)_4(NO_2)_2](NO_3)_2$  bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

c) *Platininitrat-Ammoniake.* c<sup>1</sup>) *Platinsubnitrat-Ammoniak.*  $PtNO_3, 2NH_3$ . — S.  $Pt_2(NH_3)_4(NO_3)_2$  bei den Platiaken unbekannter Natur.

c<sup>2</sup>) *Platonitrat-Ammoniake.*  $Pt(NO_3)_2, xNH_3$ . α) Mit 2 Mol.  $NH_3$ . — S.  $trans-$  und  $cis-[Pt(NH_3)_2(NO_3)_2]$  bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

β) Mit 3 Mol.  $NH_3$  und 1 Mol.  $H_2O$ . — S.  $[Pt(NH_3)_3(NO_3)]NO_3, H_2O$  bei den Triamminplatosalzen (Platiaken).

γ) Mit 4 Mol.  $NH_3$ . — S.  $[Pt(NH_3)_4](NO_3)_2$  bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

c<sup>3</sup>) *Platoplatininitrat-Ammoniake.* α) *Von basischem Salz.*  $Pt(OH)(NO_3)_2, 4NH_3$ . *Wasserfrei und mit  $H_2O$ .* — S.  $[(NH_3)_3(OH)Pt(NH_2)_2Pt(OH)(NH_3)_3](NO_3)_4$  bei den mehrkernigen Platiaken. [Dort mit 1 At. H weniger.]

β) *Von normalem Salz.*  $Pt(NO_3)_3, 4NH_3, 2H_2O$ . — S.  $[(NH_3)_3(NO_3)Pt(NH_2)_2Pt(NO_3)(NH_3)_3](NO_3)_4, 4H_2O$  bei den mehrkernigen Platiaken. [Dort mit 1 At. H weniger.]

c<sup>4</sup>) *Platininitrat-Ammoniake.* α) *Von basischem Salz.* α<sup>1</sup>)  $Pt(OH)_3NO_3, 2NH_3$ . S.  $[Pt(NH_3)_2(OH)_3(NO_3)]$  bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

α<sup>2</sup>)  $Pt(OH)_2(NO_3)_2, xNH_3$ . 1. Mit 2 Mol.  $NH_3$ . *Wasserfrei und mit 2 Mol.  $H_2O$ .* — S.  $cis-[Pt(NH_3)_3(OH)_2(NO_3)_2]$  und  $trans-[Pt(NH_3)_2(OH)_2(NO_3)_2], 2H_2O$  bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

2. Mit 3 Mol.  $NH_3$  und 1 Mol.  $H_2O$ . — S.  $[Pt(NH_3)_3(OH)_2(NO_3)]NO_3, H_2O$  bei den Triamminplatinisalzen (Platiaken).

3. Mit 4 Mol.  $NH_3$ . — S.  $[Pt(NH_3)_4(OH)_3](NO_3)_2$  bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

α<sup>3</sup>)  $Pt(OH)(NO_3)_3, 4NH_3$ . — S.  $[Pt(NH_3)_4(OH)(NO_3)](NO_3)_2$  bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

β) *Von normalem Salz.*  $Pt(NO_3)_4, xNH_3$ . β<sup>1</sup>) Mit 2 Mol.  $NH_3$ . — S.  $[Pt(NH_3)_2(NO_3)_4]$  bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

$\beta^2$ ) *Mit 6 Mol. NH<sub>3</sub>.* — S. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> bei den Hexamminplatinisalzen (Platiaken).

d) *Saures Nitrosoplatonitrat-Ammoniak.* NO.Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.HNO<sub>3</sub>.4NH<sub>3</sub>. — S. Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.NO.HNO<sub>3</sub> bei den Platiaken unbekannter Natur.

e) *Ammoniumplatonitrit.* (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>.  $\alpha$ ) *Wasserfrei.* — Aus  $\gamma$ ) in der Leere über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. L. F. NILSON (*Nova Acta Upsal.* [3]; *Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **33**, (1876) No. 7, 24; *J. prakt. Chem.* [2] **16**, (1877) 249).

$\beta$ ) *Mit 1 Mol. H<sub>2</sub>O* [?]. — Man verdunstet die durch Zers. von Silberplatonitrit mit NH<sub>4</sub>Cl erhaltene vom AgCl abfiltrierte Lsg. in der Leere und trocknet über KOH. [Dabei wurde 1 Mol. H<sub>2</sub>O verloren, da das Salz mit 2 Mol. H<sub>2</sub>O kristallisiert [siehe  $\gamma$ ]]. NILSON.] — Blaßgelbe luftbeständige Prismen. Zers. beginnt bei 60° bis 70°. Ll. in W. Die neutral reagierende Lsg. entwickelt beim Kochen NO. LANG (*J. prakt. Chem.* **83**, (1861) 420).

$\gamma$ ) *Mit 2 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Man reibt äq. Mengen NH<sub>4</sub>Cl und Ag<sub>2</sub>Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> mit wenig W. zusammen, verdampft die Lsg. unter dem Recipienten der Luftpumpe und preßt ab. — Farblose oder schwach gelbe glänzende sechsseitige gewöhnlich tafelförmige Prismen. NILSON. Rhombisch. a : b : c = 0.4910 : 1 : 0.9094. Sechseckige Prismen von m{110} und b{010}, am Ende c{001}, schmal: q{011} u. o{112}. Oft auch tafelig nach b. (010) : (110) = \*63° 51'; (011) : (010) = \*27° 43'; (112) : (110) = 44° 6'; (112) : (112) = 36° 54'; (112) : (011) = 43° 18'. Unvollkommen spaltbar nach {010}. TOPSÖE (*Z. Kryst.* **4**, (1880) 470). Wahrscheinlich pseudorhombische, lamellare Zwilling aggregare und daher winkelanalog mit dem Rb-Salz. Nach P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* 1908, II, 30). An der Luft beständig. Wird bei gelindestem Erhitzen über freier Flamme explosionsartig heftig und unter Feuererscheinung zers., unter Hinterlassung eines schwammigen sehr voluminösen Rückstands. Zwl. in k. Wasser. NILSON.

	LANG.			NILSON.	
$\beta$ )	Berechnet	Gefunden	$\gamma$ )		
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O	11.93	11.38	2NH <sub>4</sub>	36	7.93
PtO	49.08	48.78	Pt	198	43.61
H <sub>2</sub> O	4.13	4.04	4NO <sub>2</sub>	184	40.53
			2H <sub>2</sub> O	36	7.93
			(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Pt(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	454	100.00

D<sup>3</sup>. *Mit Hydroxylamin.* a) Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.4NH<sub>2</sub>OH. — S. [Pt(NH<sub>2</sub>OH)<sub>4</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

b) Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.2NH<sub>3</sub>.2NH<sub>2</sub>OH. — S. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

## Platin und Schwefel.

*Übersicht:* I. Platin und Schwefel allein, S. 268. — II. Platin, Schwefel und Wasserstoff, S. 273. — III. Platin, Schwefel und Sauerstoff, S. 274. — IV. Platin, Schwefel und Stickstoff, S. 279.

I. **Platin und Schwefel allein. Platinsulfide. A. Allgemeines.** — Die Affinität des S zum Pt ist ganz unbedeutend. A. ORLOWSKY (*J. russ. phys. Ges.* **13**, 547; *Ber.* **14**, 2823; *J. B.* **1881**, 24; *C.-B.* **1882**, 145). Eine schwarzbräunliche Anlauffarbe infolge der B. eines Platinsulfids beobachtete an Platinelektroden in sd. Schwefel A. WIGAND (*Ber. d. physik. Ges.* **6**, (1908) 498).

B. *Platosulfid.* PtS. — Bildet sich in geringer Menge bei Einw. von gasförmigem S auf Pt bei 950° bis 1240°, G. PREUNER (*Z. anorg. Chem.* **55**, (1907) 82), in oberflächlicher Schicht beim Leiten von SO<sub>2</sub> in der Hitze

über Pt, J. UHL (*Ber.* 23, (1890) 2512), bei der Berührung von Pt mit  $H_2S$  oder  $(NH_4)_2S$ , da sich das Pt danach nicht mehr amalgamieren läßt, außer wenn es zuvor mit  $H_2CrO_4$  behandelt wird. W. SKEY (*Chem. N.* 22, 282; *C.-B.* 1871, 99). — 1. Man erhitzt Platinschwamm mit gleich viel S in einer luftleeren Glasröhre bis fast auf Rotglut. E. DAVY. Konnte als geschm. König nicht erhalten werden: Beim Erhitzen von Platinpulver mit S unter Borax bildet sich eine dunkelbraune Schlacke, die bei Zusatz von viel S das ganze Metall aufzunehmen scheint und beim Lösen in h. W. ein dunkles schweres Pulver zurückläßt. Auch unter Glaspulver im verschlossenen Tiegel lassen sich Pt und S nicht zusammenschmelzen. Vielmehr hinterbleibt dabei stets reines stark zusammengesintertes Pt, indem das Pt sich wohl zuerst mit dem S verbindet, dadurch zu schm. beginnt und den S beim stärkeren Erhitzen wieder abgibt. FR. ROESSLER (*Synthese einiger Erzminerale und analoger Metallverbb. durch Auflösen und Kristallisierenlassen derselben in geschm. Metallen, Dissert., Berlin 1895; Z. anorg. Chem.* 9, (1895) 59). — 2. Man schm. Pt mit dem zehnfachen Gew. Pyrit und dem eigenen Gew. Borax bei Rotglut und befreit von Beimengungen durch Behandeln mit W. und zuerst k., dann h. konz. HCl. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE u. H. DEBRAY (*Compt. rend.* 89, (1879) 590). — 3. Man erhitzt  $Pt_5S_6$  in  $CO_2$ . R. SCHNEIDER (*Pogg.* 148, (1873) 625; *J. prakt. Chem.* [2] 7, (1873) 227). — 4. Man glüht das Oxysulfid [s. 274] im Platintiegel, bis es sich unter starkem Zischen entzündet, läßt den gut zugedeckten Tiegel erkalten, kocht den Rückstand mit Königswasser, um das etwa noch vorhandene  $PtS_2$  zu entfernen, wäscht und trocknet in der Leere. BÖTTGER (*J. prakt. Chem.* 3, (1834) 274). — 5. Man glüht  $(NH_4)_2PtCl_6$  mit der doppelten Menge S in einem verschlossenen Tiegel ( $\alpha$ ) oder erhitzt es mit der gleichen Menge S und  $Na_2CO_3$  und entzieht dem Prod. das gebildete  $Na_2S$  durch W. ( $\beta$ ). VAUQUELIN (*Ann. Chim. Phys.* 5, (1817) 261; *Schw.* 20, (1817) 394). So erhält man  $Pt_5S_6$  [s. dieses], auf das auch VAUQUELIN'S Analysen gut passen. SCHNEIDER (*a. a. O.*, 224). — 6. Man zers.  $PtCl_2$  durch ein Alkalisulfid. BERZELIUS. — 7. Man kocht die Lsg. von  $PtCl_4$  mit wenig überschüssigem  $Na_2S_2O_3$ , bis die Fl. tief braunrot geworden ist, verd. sehr stark mit W., versetzt mit HCl und erwärmt einige Stunden oder Tage fast auf  $100^\circ$ , bis sämtliches  $SO_2$  entwichen ist. Die Fl. ist farblos, das gebildete PtS grau, mit S gemengt, aber sehr leicht auszuwaschen. KNOP (*C.-B.* 1859, 17). Die B. von PtS aus  $K_2PtCl_6$  [Näheres bei diesem] und  $Na_2S_2O_3$  gab auch HMLY (*Ann.* 43, (1842) 152) an; s. a. VOHL (*Ann.* 96, (1855) 237).

Nach (1) blaugraues mattes, beim Reiben Metallglanz annehmendes, die Elektrizität nicht leitendes Pulver. D. 6.2. DAVY. Nach (2) graue kristallinische Nadeln. DEVILLE u. DEBRAY. Nach (4) blauschwarz, sandig, D. 8.847. BÖTTGER. Nach (5,  $\alpha$ ) schwarzes glänzendes Pulver, nach (5,  $\beta$ ) schwarze feine glänzende Nadeln. VAUQUELIN. Luftbeständig. DAVY. Zeigt beim Glühen in verschlossenen Gefäßen eine Art von Fluß. VAUQUELIN. Hinterläßt beim Glühen an der Luft Metall. DAVY. Erglüht in H schon bei  $19^\circ$  und wird unter B. von  $H_2S$  zu Platinschwamm reduziert. BÖTTGER. Gibt mit Ozon freie  $H_2SO_4$ . MAILFERT (*Compt. rend.* 94, (1882) 1186). Glühen mit Zinkfeile oder  $KClO_3$  zers., DAVY, ebenso schm.  $KNO_3$ . BÖTTGER. W. greift nicht an, Mineralsäuren selbst in der Siedehitze kaum. DAVY. Weder sd. KOH noch sd. Königswasser zers., BÖTTGER; letzteres selbst in konz. Zustand nicht. DEVILLE u. DEBRAY. Wirkt auf A. an der Luft ähnlich wie Platinmohr, aber viel schwächer. BÖTTGER. Fast unl. bis l. in Sulfiden, je nach dem physikalischen Zustand, in dem es sich befindet oder der Art des Sulfids. [Näheres im Hinblick auf die Analyse s. im Original.] J. RIBAU (*Compt. rend.* 85, (1877) 283; *Bull. soc. chim.* [2] 28, (1877) 244).

			E. DAVY. nach (1)	SCHNEIDER. (3)	BÖTTGER. (4)	VAUQUELIN. (5, α) (5, β)	
Pt	198	86.09	84	85.95	85.51	84.5	83.5
S	32	13.91	16		14.49	15.5	16.5
PtS	230	100.00	100		100.00	100.0	100.0

C. *Platoplatinisulfide*. a)  $Pt_5S_6$ . Bzw.  $[PtS]_4PtS_2$ . *Tetraplatinisulfoplatinat*. — Man schm. nach VAUQUELIN [s. bei B.] gleiche Teile  $(NH_4)_2PtCl_6$ , S und  $Na_2CO_3$  (1), oder auf 1 T.  $(NH_4)_2PtCl_6$  je  $1\frac{1}{2}$  T. S und  $Na_2CO_3$  (2) zusammen, entzieht der erkalteten Schmelze durch W. das  $Na_2S$  und trocknet in der Leere über  $H_2SO_4$  oder durch Erwärmen in  $CO_2$ . — Pulver von dunkelstahlgrauen zarten lebhaft metallglänzenden wahrscheinlich rhombischen Nadelchen. Trocken an trockner Luft unveränderlich. Feuchtes nimmt beim Trocknen auf dem Wasserbad O auf und enthält dann freies  $SO_3$ . Verliert beim Erhitzen in  $CO_2$  auf Rotglut  $\frac{1}{6}$  des S und hinterläßt PtS (gef 85.95% Pt, ber. 86.1). Beim starken Erhitzen an der Luft leicht und vollständig zers. unter Entw. von  $SO_2$  und  $SO_3$  und Hinterlassung von Platinschwamm. H reduziert in der Kälte und beim mäßigen Erwärmen nicht, erst beim stärkeren Erhitzen vollständig. Sd. HCl und  $HNO_3$  greifen fast nicht, sd. Königswasser sehr träge an. Schm.  $KNO_3$  zers. leicht und vollständig. SCHNEIDER (a. a. O., 224).

			nach (1)	SCHNEIDER. (2)	
5Pt	987	83.72	83.8	83.84	83.65
6S	192	16.28	16.2	16.16	16.35
$Pt_5S_6$	1179	100.00	100.0	100.00	100.00

b)  $Pt_2S_3$ . *Platinsequisulfid*. (*Wasserhaltig*). — Die Verb. läßt sich auch als Platinsulfoplatinat,  $[PtS]PtS_2$  auffassen. SCHNEIDER (*Pogg.* 149, (1873) 382 [II]). — 1. Durch freiwillige Oxydation von  $H_2S_3PtS_2$ . SCHNEIDER (*Pogg.* 138, 607; *J. B.* 1869, 203 [I]). — 2. Man versetzt frisch bereitetes völlig ausgewaschenes und unter luftfreiem W. befindliches Dinatriumplatinsulfoplatinat mit überschüssiger verd. Lsg. von  $Na_2PtCl_6$ , läßt die schwarzgrau gewordenen Nadeln etwa eine Stunde unter zeitweiligem Umrühren mit der Platinlösung in Berührung, wäscht zunächst durch Dekantieren, zuletzt auf dem Filter völlig aus, preßt zwischen Papier ab und trocknet bei gelinder Wärme unter Fernhaltung des O der Luft, am besten in trockenem  $CO_2$ . Beim Erwärmen der noch feuchten Kristalle auf dem Wasserbade nehmen sie durch B. von etwas freier  $H_2SO_4$  schnell saure Rk. an, wodurch ein weiteres völliges Austrocknen unmöglich gemacht wird. SCHNEIDER (II). — Nach (1) stahlgraues Kristallpulver, D. 5.52. SCHNEIDER (I). Nach (2) schwarzgraue schwach glänzende nadelförmige, zum Teil etwas platt gedrückte Kriställchen von der Form des Dinatriumsulfoplatinats. Zieht in feuchtem Zustand aus der Luft O an. SCHNEIDER (II). Enthält bei  $120^\circ$  noch etwa 5%  $H_2O$ . Beim stärkeren Erhitzen gibt es plötzlich unter Aufschwellen und zuweilen unter sprühender Bewegung das W. ab, ohne weiter zers. zu werden. SCHNEIDER (I). Das völlig trockne gibt beim Erhitzen im Glasröhrchen ein Sublimat von S unter Hinterlassung von schwammigem Platin. SCHNEIDER (II). Beim Erhitzen unter Luftzutritt verglimmt die Verb. wie Zunder, indem sie anfangs  $SO_2$ , später dicke Dämpfe von  $SO_3$  ausstößt und endlich reinen Platinschwamm hinterläßt. Erwärmen in H reduziert leicht. Sd. HCl und  $HNO_3$  greifen nicht, sd. Königswasser träge an. SCHNEIDER (I; II).



		nach		SCHNEIDER.		
				(1)	(2)	
2Pt	396	80.49	80.20	80.04	79.86	79.67
3S	96	19.51			20.14	19.04
Pt <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	492	100.00				98.71

Die Analysen beziehen sich auf die bei 120° getrocknete Verb. SCHNEIDER.

D. *Platinisulfid*. PtS<sub>2</sub>. a) *Gewöhnliches*. — 1. Man erhitzt 3 T. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> mit 2 T. S in einer mit Hg gesperrten Glasretorte bis auf Dunkelglut und unterbricht, bald nachdem die Gas-Entw. aufgehört hat. E. DAVY. BÖTTGER (*J. prakt. Chem.* 3, (1834) 267) vermutet, wegen zu kurzen Erhitzens sei freier S beigemischt geblieben. — 2. Man fällt Pt<sup>+++</sup>-Salze durch H<sub>2</sub>S oder Alkalisulfid. [Ältere Angabe.] Entweder leitet man H<sub>2</sub>S durch wss. Na<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> oder tropft PtCl<sub>4</sub>-Lsg. in Alkalisulfid-Lsg., da H<sub>2</sub>S mit PtCl<sub>4</sub> einen chlorhaltigen beim Erhitzen verpuffenden Nd. gibt. Man wäscht den Nd. mit sd. W. und trocknet in der Leere. BERZELIUS. Man leitet H<sub>2</sub>S durch eine 3%ige 90° w. Lsg. von H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, wäscht in H<sub>2</sub>S-Atm. und saugt in N-Atm. bei 70° bis 80° bis zur Konstanz des Gew. ab (α). [Ausbeute quantitativ.] Arbeitet man bei 15° bis 18°, so ist die Fällung des Pt nicht mehr quantitativ, denn die Fl. bleibt stets rot gefärbt, und es bildet sich auch nicht mehr direkt PtS<sub>2</sub>, vielmehr erst nach dem Erhitzen des Nd. auf 200° unter Entw. von H<sub>2</sub>S (β). Der primär gebildete sehr leicht zers. Nd. dürfte PtSH<sub>4</sub> [S. 273] sein. U. ANTONY u. A. LUCCHESI (*Gazz. chim. ital.* 26, (1896) I, 213, 215). — 3. Man mischt die Lsg. von 1 T. trockenem H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> in 4 T. abs. A. mit 5 T. CS<sub>2</sub> in einer weithalsigen, zu <sup>2</sup>/<sub>3</sub> mit dem Gemisch gefüllten starken Flasche, stellt die Flasche nach gutem Verschließen und Schütteln an einen schattigen Ort von mittlerer Temp., schüttelt nach 24 Stunden, wenn das Gemisch sich schwarzbraun gefärbt hat, nochmals, läßt 8 Tage stehen, wonach es zu einer schwarzen Gallerte von äth. Geruch erstarrt ist, wäscht 2 mal mit 80% ig. A., um den CS<sub>2</sub> zu entfernen, reibt schnell zu Brei, kocht diesen in einer Abdampfschale unter beständigem Umrühren mit viel W., wobei sich ein mit blauer Flamme entzündliches Gas entwickelt, wäscht die M. auf dem Filter mit W., bis das Filtrat eine Ag-Lsg. nicht mehr trübt, befreit das Filter mit seinem Inhalte durch Drücken zwischen Fließpapier schnell vom meisten W. und trocknet schnell in der Leere über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 125°. BÖTTGER. — 4. 2Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>PtS<sub>2</sub>PtS<sub>2</sub> [s. dieses] wird an der Luft schnell schwarzbraun und gibt an W. allmählich das gesamte Na als Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ab, ohne daß sich H<sub>2</sub>S entwickelt. Der Rückstand ist nach dem Waschen mit salzsaurem W. reines PtS<sub>2</sub>. SCHNEIDER (I, 621; 203). — 5. Behandelt man das Na-Salz schnell mit stark verd. HCl, so bildet sich zuerst 2H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>PtS.PtS<sub>2</sub> [s. 273], das sich an der Luft sofort schwärzt und unter B. von W. in PtS<sub>2</sub> verwandelt. Man trocknet durch vorsichtiges Erhitzen in CO<sub>2</sub>. SCHNEIDER.

Nach (1) dunkelstahlgraues, oft zusammenhängendes, unschmelzbares, die Elektrizität nicht leitendes Pulver, D. etwa 3.5. DAVY. Nach (2) dunkelbraun, nach dem Trocknen schwarz, BERZELIUS; schwarz und glänzend, L. R. VON FELLEBERG (*Pogg.* 50, (1840) 70). Nach (3) schwarzgraues sandig anzufühlendes die Elektrizität gut leitendes Pulver mit glänzenden Punkten, D. 7.224. BÖTTGER. Nach (5) dunkelstahlgraue Nadeln von der Gestalt der ursprünglichen Na-Verb., D. 5.27. SCHNEIDER. Ueber PtS<sub>2</sub> als Kathode s. W. SKYE (*Trans. New Zealand Inst.* 3, (1870) 225; *Chem. N.* 23, (1871) 291). Oxydiert sich leicht an der Luft. E. POLLACCI (*Monit. scient.* [4] 22, (1908) I, 374). Das nach (1) erhaltene hinterläßt beim Glühen an der Luft Metall. E. DAVY. Verliert nach (2) bei anfangender Glühhitze 1 At. S und hinterläßt PtS. BERZELIUS. Die Zers. beginnt schon bei 225° bis 250°. BÖTTGER. Verglimmt

nach (5) beim Erhitzen an der Luft wie Zunder unter Entw. von  $\text{SO}_2$  und  $\text{SO}_3$ , und hinterläßt Platinschwamm. SCHNEIDER. Zers. sich nach (1) beim Schmelzen mit  $\text{KClO}_3$ , beim Erhitzen mit Zn oder beim Schm. mit  $\text{KOH}$ . DAVY. Wird nach (3) zers. durch Schm. mit  $\text{KOH}$ ,  $\text{KClO}_3$  oder  $\text{KNO}_3$ ; doch ist zur völligen Zers. wiederholtes Glühen nötig. BÖTTGER. Chlorgas zersetzt nach (1) u. (2) erhaltenes erst bei anfangendem Glühen in Chlorschwefel und Platin. FELLEBERG. K zers. das nach (3) dargestellte Prod. bei gewöhnlicher Temp. beim Zusammenkneten unter heftiger Feuerentwicklung; Na wirkt erst beim Erwärmen ein. BÖTTGER. — Von den Säuren greift nur erhitztes Königswasser die nach (1) gewonnene Verb. wenig an. DAVY. Nach (2) bereitete ist nicht in  $\text{HCl}$ , aber in selbst schwacher  $\text{HNO}_3$  in der Hitze löslich. BARFOED (*ds. Handb.*, 6. Aufl., III, 1076) Rauchende  $\text{HNO}_3$  und vorzüglich sd. Königswasser zers. und löst das Prod. nach (3) langsam, aber vollständig. BÖTTGER. Nach (5) wird es von einfacher Säure nicht, von Königswasser nur träge angegriffen. SCHNEIDER. — Das nach (2) bereitete feuchte bildet an der Luft  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . BERZELIUS. Aehnlich verhält sich das Prod. nach (3), BÖTTGER, und nach (5) bei  $100^\circ$  bis  $120^\circ$ . SCHNEIDER. — Unl. in  $\text{NH}_4$ - oder Alkalimono- oder polysulfiden. [Näheres im Hinblick auf die Analyse im Original.] J. RIBAU (*Bull. soc. chim.* [2] 28, (1877) 244; *Compt. rend.* 85, (1877) 283). Die nach (2) bereitete Verb. löst sich in wss. Alkalisulfiden völlig, in -hydroxyden unter Abscheidung von Pt und B. von Alkalithiosulfat. BERZELIUS. — Keine zers. Wrkg. auf das Prod. nach (1) äußern: Luft bei gewöhnlicher Temp., W. [auch sd. W. nicht, P. DE CLERMONT u. FROMMEL (*Ann. Chim. Phys.* [5] 18, (1879) 203)] und die einfachen Säuren, E. DAVY; auch die Lsgg. von  $\text{NH}_4$ -Salzen beim Kochen nicht. DE CLERMONT (*Compt. rend.* 88, (1879) 972; *Bull. soc. chim.* [2] 31, (1879) 483; *Ber.* 12, (1879) 2092). Auf nach (3) dargestelltes wirken nicht zers.: H bei gewöhnlicher Temp., sd. konz.  $\text{HCl}$  oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , sowie  $\text{HNO}_3$  (D. 1.2), sd. wss.  $\text{NH}_3$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ . BÖTTGER. Wird durch wss.  $\text{SO}_2$  nicht verändert. A. GUEROUT (*Compt. rend.* 75, 1276; *J. B.* 1872, 176). Reduziert  $\text{AuCl}_3$ . W. SKEY (*Chem. N.* 23, (1871) 232).

		E. DAVY.		FELLEBERG.		VAUQUELIN.
		nach	(1)	(1)	(2)	(2)
Pt	198	75.57	72	75.31	74.63	77
2S	64	24.43	28	24.69	25.37	23
PtS <sub>2</sub>	262	100.00	100	100.00	100.00	100

		ANTONY u. LUCCHESI.		BÖTTGER.	SCHNEIDER.	
		nach (2, $\alpha$ )	(2, $\beta$ )	(3)	(4)	(5)
Pt		75.26	75.27	75.11	75.25	75.38
2S		24.73		24.89		24.55
PtS <sub>2</sub>		99.99		100.00		99.93

b) *Kolloides*. — 1. Bildet sich beim Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  in eine verd. (3%ig.) Lsg. von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  oder  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6$  bei  $15^\circ$  bis  $18^\circ$ , indem es mit dunkelroter Farbe in kolloider Lsg. bleibt, durch  $\text{HCl}$  und Alkalichloride aber unter Entfärbung der Fl. ausgefällt wird. U. ANTONY u. A. LUCCHESI (*Gazz. chim. ital.* 26, (1896) I, 216). — 2. Man fällt  $\text{PtS}_3$  aus einer so verd. Lsg. eines Platinsalzes mit  $\text{H}_2\text{S}$ , daß man die Fl. zur Entfernung der fremden Beimengungen dialysieren kann. — Rotbraune Lsg., die bei sehr stark verd. Lsgg. sich sehr lange hält, selbst ohne daß man die fremden Beimengungen durch Dialyse zu entfernen braucht. Doch darf man nicht filtrieren. C. WINSSINGER (*Bull. Acad. Belg.* [3] 15, (1888) 390; *Bull. soc. chim.* [2] 49, (1888) 455). — 3. Man erwärmt sehr verd.  $\text{PtCl}_4$ -Lsg. (50 ccm einer 1:1000 wss. Lsg. mit W. auf 200 ccm gebracht) auf  $50^\circ$  bis  $60^\circ$ , leitet in die h. neutrale Fl. kurze Zeit  $\text{H}_2\text{S}$  ein und dialysiert das erhaltene Sulfidhydrosol zur Befreiung von vorhandenen Elektrolyten. Im Außenwasser läßt sich Pt

nicht mehr nachweisen. — Tiefbraune in dichten Schichten schwarze sehr beständige Lsg. Nach sechsmonatigem Stehen an der Luft läßt sich nur eine ganz geringe Ausscheidung beobachten.  $\text{BaSO}_4$  und Tierkohle fällen. Läßt sich ohne Sedimentation zum Kochen erhitzen, bis die Fl. größere Konz. angenommen hat.  $\text{HCl}$  fällt sofort. G. HOFMEIER (*Ueb. anorg. Kryptoide u. Kolloide, Dissert., Erlangen 1904*, 64). — 4. Auf das Entstehen von kolloidem  $\text{PtS}_2$  bei Zusatz von gelbem  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  zu  $\text{PtCl}_4$ -Lsg. bezieht sich die Angabe von HEYER (*Crells Ann. 1785*, II), daß letzteres dabei fleischfarbig werde. THE SVEDBERG (*Die Methoden z. Herstell. kolloid. Lsgg. anorgan. Stoffe, Dresden 1909*, 289). — 5. Zur Darst. von „kryptoidem“ [Näheres (Klassifikation) im Original]  $\text{PtS}_2$  versetzt man 50 ccm einer 1:1000  $\text{PtCl}_4$ -Lsg. mit 50 ccm einer 1%ig. Gummiarabicum-Lsg., verd. mit W. auf 200 ccm, erwärmt auf  $50^\circ$  bis  $60^\circ$ , leitet kurze Zeit  $\text{H}_2\text{S}$  ein, kocht zur Verjagung des etwa vorhandenen  $\text{H}_2\text{S}$  und dialysiert im Pergamentpapierschlauch. Im Diffusat läßt sich Metall nicht mehr nachweisen. — Im durchfallenden Licht braune bis braunrote, im auffallenden dunkelgraue, petroleumartig schimmernde Fl.; in dicken Schichten schwarz. Läßt sich ziemlich stark konzentrieren. Die im Vakuum-exsikkator über konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eingetrocknete Fl. löst sich in w. W. wieder vollständig. Verhalten im übrigen wie bei dem Prod. nach (3). HOFMEIER (*Dissert.*, 65).

## II. Platin, Schwefel und Wasserstoff. A. Platoplatinisulphhydrate. —

a)  $3\text{PtS}, \text{PtS}_2, \text{H}_2\text{S}$ . — Verd.  $\text{HCl}$  entzieht dem  $\text{K}_2\text{S}_3, 3\text{PtS}, \text{PtS}_2$  bei längerer Einw. in der Wärme das gesamte K ohne jede Entw. von  $\text{H}_2\text{S}$ . — Oxydiert sich sehr leicht an der Luft zu W. und  $\text{Pt}_2\text{S}_3$ . R. SCHNEIDER (*Pogg. 138*, 604; *J. B. 1869*, 201 [I]).

b)  $\text{PtS}, 2\text{PtS}_2, \text{H}_2\text{S}$ . *Bzw. Wasserstoffplatodisulfoplatinat.*  $(\text{H}_2\text{PtS}_2)_2\text{PtS}_2$ . — [Vgl.  $(\text{Na}_2\text{S}, \text{PtS})_2\text{PtS}_2$ .] — Bildet sich, wenn man zu in W. suspendiertem  $(\text{Na}_2\text{S}, \text{PtS})_2\text{PtS}_2$  wenig  $\text{HCl}$  gibt. — Wenig dunkler und etwas dichter flockig als die Na-Verb. Sehr unbeständig; wird an der Luft sofort schwarz und zers. mit Hinterlassung von  $\text{PtS}_2$ . R. SCHNEIDER (*J. prakt. Chem.* [2] 48, (1893) 419).

c)  $2\text{PtS}, \text{PtS}_2, 2\text{H}_2\text{S}$ . — Wird schon in der Kälte wie a), aber aus  $2\text{Na}_2\text{S}, 2\text{PtS}, \text{PtS}_2$  erhalten. — Rotbraune Pseudomorphosen nach dem Na-Salz. Nur unter der Fl. haltbar; oxydiert sich an der Luft äußerst schnell zu  $\text{PtS}_2$ . SCHNEIDER (I, 618; 203).

## B. Platinisulphhydrate. $\text{PtS}_2, x\text{H}_2\text{S}$ . a) Von fraglicher Zusammensetzung. —

1. Beim Leiten von  $\text{H}_2\text{S}$  durch das aus Lsgg. von  $\text{Pt}^{\text{---}}$ -Salzen nach BERZELIUS gefällte  $\text{PtS}_2$  färbt es sich infolge der Aufnahme von  $\text{H}_2\text{S}$  braun, verliert  $\text{H}_2\text{S}$  aber wieder an der Luft und wird schwarz. BERZELIUS. — 2. Der hellbraune Nd., der oft mit dem durch Fällen einer h. Lsg. von  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  mit  $\text{H}_2\text{S}$  erhaltenen dunkelbraunen  $\text{PtS}_2$  gemengt ist, besteht aus einer lockeren Verb. von  $\text{PtS}_2$  mit  $\text{H}_2\text{S}$ , der durch h. W. der  $\text{H}_2\text{S}$  entzogen wird. E. VON MEYER (*J. prakt. Chem.* [2] 15, (1877) 4).

b)  $\text{PtS}_2, \text{H}_2\text{S}$ . *Bzw.  $\text{H}_2\text{PtS}_3$ . Platinhydrolypolysulfid.* — Man sättigt abs. alkoh.  $\text{PtCl}_4$ -Lsg. mit trockenem  $\text{H}_2\text{S}$ . — Dunkler Nd., der sich durch  $\text{CS}_2$  von beigemengtem S befreien läßt. — Die Analysen [die nicht angegeben sind] stimmen nur sehr annähernd auf obige Formel. K. A. HOFMANN u. F. HÖCHTLEN (*Ber. 37*, (1904) 246).

c)  $\text{PtS}_2, 2\text{H}_2\text{S}$ . *Bzw.  $\text{Pt}(\text{SH})_4$ .* — Diese Verb. ist es, deren B. beim Fällen von verd. Lsgg. von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  durch  $\text{H}_2\text{S}$  bei gewöhnlicher Temp. zuerst erfolgt, die sich aber dann gleich wieder zers. Es werden nämlich gelbe und braune Prodd. erhalten, von denen das erste vielleicht, das zweite bestimmt

Zers.-Prodd. des PtSH<sub>4</sub> darstellen. So enthält der bei 70° bis 80° getrocknete Nd. 66% Pt (ber. für Pt(SH)<sub>4</sub> 59.5, für PtS(SH)<sub>2</sub> 66.47). U. ANTONY u. A. LUCCHESI (*Gazz. chim. ital.* 26, (1896) I, 216).

### III. Platin, Schwefel und Sauerstoff. A. Platinoxysulfide. Platinsulfoxyde.

*Oxydiertes Schwefelplatin.* a) *Von fraglicher Zusammensetzung.* — Setzt man das durch Fällen von Pt<sup>+++</sup>-Lsgg. mit H<sub>2</sub>S nach BERZELIUS erhaltene noch feuchte PtS<sub>2</sub> der Luft aus, so entsteht in ihm viel H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. BERZELIUS. Diese M. [in der viel freies Pt anzunehmen ist, JÖRGENSEN (*ds. Handb.*, 6. Aufl., III, 1076)] zeigt ähnliche Wrkg. wie anderer Platinmohr. DÖBEREINER (*Schw.* 38, (1823) 321). — Trocknet man das nach (3) dargestellte PtS<sub>2</sub> statt in der Leere in einer Schale bei 50° bis 62° unter Umrühren an der Luft, bis es sich in Staub verwandelt hat, und dann in einer kleinen Retorte bei 100°, so erhält man ein saftschwarzes Pulver mit wenigen hellen Punkten, von der ungefähren D. 6.28, mit 60.22% Pt, von sehr saurem Geschmack, das an W. viel H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> abtritt. Es entzündet sich im offenen Tiegel bei 250° mit Zischen und dunkelvioletter Flamme, und glüht dann fort unter B. von SO<sub>2</sub>. Läßt man in der Luft über 25° H darauf wirken, so wird es warm, oft unter Knistern glühend, entwickelt H<sub>2</sub>S und hinterläßt Platinschwamm. BÖTTGER. (*J. prakt. Chem.* 3, (1834) 267).

b) PtOS<sub>x</sub>H<sub>2</sub>O. α) *Allgemeines.* — Die als „oxydiertes Schwefelplatin“ bezeichnete Verb. [Theoretisches über die Bildungsweise s. im Original, S. 14] ist ein verschieden zusammengesetztes Hydrat des für sich nicht existenzfähigen Platinsulfoxyds PtOS. Es bildet sich entweder PtS(OH)<sub>2</sub>, das normale Hydrat, oder es entsteht aus diesem (PtS)<sub>2</sub>O(OH)<sub>2</sub>. VON MEYER (*a. a. O.*, 7).

β) *Mit 1/2 Mol. H<sub>2</sub>O. Bzw. (PtS)<sub>2</sub>O(OH)<sub>2</sub>.* — Man wäscht den durch Fällen einer h. Lsg. von K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> (α) oder möglichst neutralem PtCl<sub>4</sub> (β) mit H<sub>2</sub>S erhaltenen dunkelbraunen Nd. so lange durch Dekantieren mit h. W., bis im Filtrat kein Cl mehr nachweisbar ist, setzt die auf dem Wasserbad eingetrocknete M. unter häufigem Umrühren abwechselnd bei gewöhnlicher Temp. und zwischen 70° und 100° dem Einfluß der Luft aus, (bei (α) 10 Tage lang), wäscht den Rückstand mit h. W., unterwirft nochmals derselben Behandlung, wäscht sorgfältig aus und trocknet bei 100° (auch bei 105° bzw. 110°), am besten in CO<sub>2</sub>. — Schwarzes schweres Pulver. Wird beim fortgesetzten Erwärmen auf oder über 100° unter sehr allmählicher Oxydation teilweise, beim schnellen Erwärmen an der Luft mehr oder weniger völlig in SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub> und Pt zersetzt. VON MEYER (*a. a. O.*, 4). Freie Gase wirken weit lebhafter ein als Fl. oder in diesen gelöste Gase. H und CO entziehen den O unter B. von PS und H<sub>2</sub>O bzw. H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub>. [Quantitative Verss. im Original.] Nascierender H wirkt sehr langsam ein unter B. von H<sub>2</sub>S. Freier O und KMnO<sub>4</sub> werden reduziert. NH<sub>3</sub> wird schnell unter starker Erwärmung absorbiert unter B. reichlicher Mengen H<sub>2</sub>O. N<sub>2</sub>O und NO reagieren nicht. H<sub>2</sub>S bildet reichlich H<sub>2</sub>O unter gleichzeitiger S-Abscheidung. SO<sub>2</sub> gibt unter Erwärmung große Mengen von SO<sub>3</sub>, wss. SO<sub>2</sub> wird nur sehr langsam oxydiert. Cl oxydiert bei Ggw. von W. sofort unter B. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und HCl. Konz. wss. HCl wirkt sehr langsam ein, ohne daß Cl auftritt; nach einiger Zeit erhält man eine schwach gelbe eine geringe Menge H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enthaltende Lsg. Fe<sup>+++</sup>-Salze werden beim Erhitzen langsam in Fe<sup>+++</sup>-Salze übergeführt. Oxalsäure wird in wss. Lsg. in der Wärme, sowohl für sich als bei Ggw. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, allmählich zu CO<sub>2</sub> oxydiert. A. wird unter Erwärmung zu Aldehyd und Essigsäure, Methylalkohol unter starker Erwärmung zu Formaldehyd oxydiert. Toluol wird beim Erwärmen teilweise in Benzaldehyd übergeführt. VON MEYER (*a. a. O.*, 14, 18).

VON MEYER.

			(α)				(β)	
Pt	77.60	77.84	77.80	77.44	76.87			89.60*
O	6.29		6.28	6.03	6.28			6.06*
S	12.58				13.11			
H <sub>2</sub> O	3.53		3.40				12.42	
(PtS <sub>2</sub> O(OH)) <sub>2</sub>	100.00							

\*) Die Werte beziehen sich auf ein schon teilweise zers. Material mit beigemengtem Pt (ber. für ein Gemenge mit 53.5% Pt: 89.60% Pt, 5.86 S). VON MEYER (a. a. O., 9).

γ) Mit 1 Mol. H<sub>2</sub>O. Bzw. PtS(OH)<sub>2</sub>. — Bildet sich wohl zuerst bei der Oxydation von PtS<sub>2</sub> neben dem dann entstehenden (PtS<sub>2</sub>O(OH))<sub>2</sub> [s. bei Darst. von β)], zers. sich aber leicht beim Trocknen an der Luft unter O-Aufnahme teilweise in SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub> und Pt, sodaß nach dem Anwaschen geringe wechselnde Mengen von metallischem Pt vorhanden sind. VON MEYER (a. a. O., 11).

VON MEYER.

Berechnet.	Gefunden.										
	α		β		γ		δ				
Pt	74.95	76.97	77.00	77.10	78.60	78.94	80.52	75.28	75.43	75.56	75.20
O	6.10				5.70						8.60
S	12.15		11.28	11.39	10.64	10.02	9.77	9.22			

Die Analysen zeigen, daß teilweise Zers. stattgefunden hat; ber. für Pt und S: (α) für ein Gemenge von 91.8% PtS(OH)<sub>2</sub>(x) + 8.2 Pt(y): 77.05% und 11.11%, (β) 85.5x + 14.5y: 78.60 und 10.35, (γ) 84.0x + 16y: 79.00 und 10.16, (δ) 77.8x + 22.2y: 80.5 und 9.41. Die Zahlen bei (ε) wurden bei Glühbestimmungen von „oxydiertem Schwefelplatin“ erhalten. VON MEYER (a. a. O., 12).

B. Platinsulfite. a) Platosulfite. α) Normal. PtSO<sub>3</sub>. — Die Formel PtSO<sub>3</sub> wird der Verb. von GMELIN zuertheilt, während DÖBEREINER die Zus. Pt(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> angibt. Wahrscheinlich hatte letzterer aber ein saures Platosulfit in Händen. Die Formel Pt(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> unterscheidet sich von der für Verb. β) nur durch 2 At. H. — In W. verteiltes PtO löst sich beim Einleiten von SO<sub>3</sub> langsam zu einer grünbraunen Fl., aus der Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Natriumplatosulfit fällt. LITTON u. SCHNEIDERMAN (Ann. 42, (1842) 319). Nach (3) [S. 249] dargestelltes violettes PtO ist leicht und reichlich l. in wss. H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. Die farblose Lsg., die, wenn sie bei Abschluß von Luft bereitet wurde, weder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> noch Unterschwefelsäure enthält, hinterläßt beim Verdunsten die Verbindung. DÖBEREINER (J. prakt. Chem. 15, (1838) 315). — Farbloses gummiartiges, Lackmuss rötendes Salz. Weder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> noch HCl zers. l. in W. und A. Die wss. Lsg. wird durch SnCl<sub>2</sub> unter Entw. von viel SO<sub>2</sub> dunkelbraunrot gefärbt. Aus wss. [saurem?, JÖRGENSEN (ds. Handb., 6. Aufl., III, 1076)] AuCl<sub>3</sub> fällt sie Au unter B. von H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Bildet mit mehreren Sulfiten farblose luftbeständige schwieriger l. Doppelsalze. DÖBEREINER.

β) Sauer. PtSO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>(?). — Durch Zers. von Kalium- oder Natriumplatosulfit mit K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> und Eindampfen des Filtrats erhält man ein schwach grünes Gummi, mit 1 At. Pt auf 2 At. S, vielleicht von obiger Formel. BIRNBAUM (Ann. 139, (1866) 172).

b) Platinsulfit. Pt(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(?). — Leitet man SO<sub>3</sub> durch in W. verteiltes PtO<sub>2</sub>, xH<sub>2</sub>O, so entsteht eine tief dunkelrotbraune Lsg., in der keine H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nachzuweisen ist. Ueberschüssiges SO<sub>2</sub> oder längeres Stehen, selbst bei Luftabschluß, entfärben unter B. von Platosulfat. BIRNBAUM (a. a. O., 166).

C. Platinsulfate. a) Platosulfat. PtSO<sub>4</sub>(?). — 1. Das aus seiner Lsg. in KOH durch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gefällte und gewaschene PtO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O löst sich in verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit tief dunkelbrauner Farbe, die beim Verdünnen mit W. mehr rot, und, wenn sich das PtO oxydiert, allmählich heller wird. BERZELIUS. — 2. Durch längeres Erhitzen von PtCl<sub>2</sub> mit viel konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Abdampfen erhält man eine schwarze amorphe zerfließliche M., die mit wenig W. eine schwarze, mit mehr eine gelbgrüne Lsg. liefert. Sie wird durch KOH oder NaOH anfangs dunkel, entfärbt sich aber nach einigen Tagen unter Absatz von schwarzem PtO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O. VAUQUELIN. — Die dunkelbraune Lsg. des Platosulfats setzt bei einer gewissen Konz. Pt ab. LITTON u. SCHNEIDERMAN.

b) *Platoplatinisulfate*. b<sup>1</sup>) *Sulfate des dreiwertigen Platins*. *Platyverbindungen*. [Wegen dieser Bezeichnung s. Verb. b) auf S. 254.]  $\alpha$ )  $\text{Pt}_2\text{O}_3, \text{SO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4, 4\text{H}_2\text{O}$ . Bzw.  $\text{Pt}(\text{OH})_2(\text{HSO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$ . — Läßt sich auch, da es bei  $100^\circ$  1.5 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  verliert, als  $\text{O}[\text{Pt}(\text{OH})(\text{HSO}_4)]_2, 3\text{H}_2\text{O}$  auffassen. Wurde als Verb. des dreiwertigen Pt durch die Umwandlung in ein aequimol. Gemenge von  $\text{H}_2\text{PtCl}_4$  und  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  nachgewiesen. — Aus der Lsg. von  $\beta$ ) beim Erhitzen. Am besten verd. man die beim Lösen von Pt in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durch lange fortgesetztes Kochen erhaltene Lsg. mit dem doppelten Vol. W. und läßt erkalten. Oder man verdampft die Lsg. zur Trockne, löst die M. in wenig W. und fällt mit dem halben Vol. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — Aus sehr sauren Lsgg. kleine rautenförmige Blättchen, nach dem Umkristallisieren aus W. braune, bei einiger Größe schwarze rechtwinklige Prismen. Aeüßerst ll. in W., konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Essigsäure, A., Aceton zu stark rotbraun gefärbten Fil. Weniger l. in etwas W. enthaltender  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Gibt mit Ae. eine schwarze, in Ae. unl. Fl., wahrscheinlich eine Verb. mit 2 Mol. Ae., die an der Luft den Ae. verliert und das Ausgangs-Prod. in wirr kristallisiertem, oft etwas reduziertem Zustand zurückläßt. Die Lsg. zeigt saure Rk. Alkalien fallen aus ihr nach einigen Augenblicken ein dunkelbraunes Oxyd. M. DELÉPINE (*Compt. rend.* 150, (1910) 107 [I]; *Bull. soc. chim.* [4] 7, (1910) 103 [II]).

	Berechnet.	DELÉPINE. Gefunden.	
Pt	56.66	56.39	56.20
O (fixierbar)	2.32	2.21	
S	9.32	9.56	9.22
$\text{H}_2\text{O}$	7.85	7.97	8.60

$\beta$ )  $\text{Pt}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4, 11.5\text{H}_2\text{O}$ . *Sesquioxydplatinschwefelsäure*. Bzw.  $\text{Pt}(\text{OH})(\text{HSO}_4)_2, 9.5\text{H}_2\text{O}$ . *Platyschwefelsäure*. — Hat die Formel  $\text{Pt}_2(\text{OH})_4(\text{SO}_3)_4(\text{OH})_2, x\text{H}_2\text{O}$ . M. BLONDEL (*Ann. Chim. Phys.* [8] 6, (1905) 125). Läßt sich als salzbildende *Sulfatoplatinsesquioxydsäure*, analog der Chlorplatindioxydsäure  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , auffassen. L. WÖHLER u. W. FREY (*Z. Elektrochem.* 15, (1909) 133). — Bildet sich beim Lösen von Pt in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zuerst nach  $2\text{Pt} + 7\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{Pt}(\text{OH})(\text{HSO}_4)_2 + 3\text{SO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ , geht aber dann beim weiteren Erhitzen in  $\alpha$ ) über. DELÉPINE (I, 104, 106; II, 100, 101). Bildet sich durch Reduktion bei der Darst. von  $\text{Pt}(\text{SO}_4)_2$  (nach BERZELIUS), das wohl stets die Verb. zum Teil enthält. Doch ist die Reduktion von  $\text{PtO}_2$  zu  $\text{Pt}_2\text{O}_3$  bei  $110^\circ$  noch zu langsam, als daß man auf diese Weise größere Mengen der Verb. darstellen könnte. BLONDEL (*a. a. O.*, 110). — 1. Man fällt Kaliumplatinat mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , reinigt das Platinihydrat durch Lösen in derselben Säure und Erwärmen der stark verd. Lsg. auf  $100^\circ$ , löst das sehr stark polymerisierte nur noch wenig Alkali enthaltende Sulfat (nach der Analyse) bei  $80^\circ$  auf dem Wasserbad in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\beta$  Mol. auf 1 Mol. Pt) und tropft die zur Reduktion nötige Menge h. gesättigter Oxalsäure (mindestens 10%) hinzu (Verd. der Fl. ist wegen zu reichlicher B. des gummiartigen Sulfats zu vermeiden), indem man die heftige Rk. in einer mit einem Trichter bedeckten Abdampfschale vornimmt und von Zeit zu Zeit mit einem Stab umrührt. Die vorher rote Fl. wird dabei allmählich braun und scheidet bereits einige Kristalle von  $\beta$ ) ab, während die Hauptmenge im gummiartigen Zustand vorhanden ist, den man in den kristallisierbaren durch 8- bis 10-tägiges Erhitzen (für 50 g Substanz) auf  $140^\circ$  überführt. Sobald die M. so trocken geworden ist, daß sie unter dem Spatel zerbröckelt, läßt man erkalten, wirft in Anteilen in W. von  $0^\circ$  (bei höherer Temp. wird wieder mehr oder weniger gummiartiges Prod. zurückgebildet) und läßt die Lsg. bei niedriger Temp. schnell in der Leere kristallisieren. Dabei wurde oft die B. von wenigen sehr dunklen nicht rein abscheidbaren Kristallen beobachtet, die etwa 1Pt:1SO<sub>3</sub> und 3Pt:4O

enthielten. BLONDEL. — 2. Man löst mehrere g von frisch gefälltem  $\text{PtO}_2$ ,  $x\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1), fällt zur Reinigung von chlorhaltigen Prodd. mit W. hydrolytisch, löst von neuem in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 Mol. Pt auf 3 Mol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), reduziert mit ungenügender Menge Oxalsäure (um 10% geringer als ber.) in konz. wss. Lsg. auf dem Wasserbade, dampft die braune syrupartige M. bei  $140^\circ$  (Xylobad) fast völlig ein, löst in Eiswasser, trennt von Zers.-Prodd. durch Filtration und krist. in der Leere über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . WÖHLER u. FREY (*a. a. O.*, 132).

Nach (1) triklone bis mehrere cm lange Prismen von genau der Farbe des  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . BLONDEL. Nach (2) orangerote schön krist. Tafeln. WÖHLER u. FREY. Triklin pinakoidal;  $a:b:c = 1.6236:1:0.5492$ .  $\alpha = 90^\circ 29'$ ,  $\beta = 101^\circ 53'$ ,  $\gamma = 88^\circ 55'$ . Kombination von  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $u\{1\bar{1}0\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $\omega\{1\bar{1}\bar{1}\}$ ; nach der  $c$ -Axe verlängerte Prismen; meist gekrümmte Flächen.  $(100):(010) = 91^\circ 0'$ ,  $(100):(001) = 89^\circ 40'$ ,  $(100):(001) = 78^\circ 8'$ ,  $(010):(110) = *32^\circ 28'$ ,  $(010):(1\bar{1}0) = *31^\circ 54'$ ,  $(010):(111) = 64^\circ 21'$ ,  $(010):(1\bar{1}\bar{1}) = 61^\circ 54'$ ,  $(001):(110) = *83^\circ 26'$ ,  $(001):(1\bar{1}\bar{1}) = 34^\circ 2'$ ,  $(110):(111) = *53^\circ 6'$ ,  $(110):(1\bar{1}\bar{1}) = *82^\circ 12'$ . Vollkommen spaltbar nach  $b$ . BLONDEL. Nach P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig 1908, II, 465). — Verwittert an trockner Luft unter schnellem Verlust von 3.5 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . Trocknen in der Leere über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entzieht (doch langsamer) weitere 4 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , wobei die Kristalle opak und blaßgelb werden und nun sehr haltbar sind. Behält die übrigen 5 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  unverändert bis  $110^\circ$ . Bei  $150^\circ$  beginnt Zers. unter Verlust von  $\text{SO}_3$  und teilweiser Reduktion. — Verändert sich an feuchter Luft in einigen Tagen, indem es (wohl durch Hydratation der Kristalle) in ein unkrystallisierbares braunes gummiartiges Prod. (das nicht isoliert werden konnte) übergeht. Die Lsg. der Verb. in W. zers. sich (selbst in der Kälte beim Kochen noch schneller) unter Braunfärbung und B. eines veränderlichen Pt enthaltenden Nd., der jedenfalls weniger  $\text{SO}_3$  als die ursprüngliche Verb. enthält. Die Lsg. dieses Zers.-Prod. liefert mit Ba-Salzen einen Nd., den die unzers. Verb. nicht liefert. —  $\text{NaOH}$  (2 Mol.) gibt mit einer etwa 1 Mol. enthaltenden Lsg. der Verb. ein krystallisierbares Salz [s.  $\text{Na}_2\text{SO}_4, \text{Pt}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3, 8\text{H}_2\text{O}$ ]. Doch ist die Sättigung nicht ausgesprochen, da bei weiterem Zutropfen von  $\text{NaOH}$  die Fl. sich allmählich polymerisiert, indem sie Säure in Freiheit setzt und ein kolloides Aussehen gewinnt. Versetzt man die sd. Lsg. mit geringem Ueberschuß von Alkali, so erhält man einen Nd. (mit nicht mehr als 1.5% Alkali-Gehalt) von stark polymerisiertem  $\text{Pt}_2\text{O}_3$ . Ueberschüssige  $\text{HCl}$  bildet (in der Kälte langsam, sofort bei  $100^\circ$ ) quantitativ  $\text{PtCl}_2$  und  $\text{PtCl}_4$ . Mit nur 2 Mol.  $\text{HCl}$  entsteht ein neues Prod., das bei Fällung mit  $\text{KOH}$  rhomboidale Lamellen der ungefähren Zus.  $\text{K}_2\text{SO}_4, 2\text{KCl}, \text{Pt}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3$  gibt, die nicht direkt durch Mischung der Sesquioxypyplatinschwefelsäure-Lsg. mit  $\text{KCl}$ -Lsg. entstehen. Die Säure gibt krist. Salze [s. diese] mit  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , mit den Oxyden des Tl, Fe und Silber. BLONDEL. — Zur Best. des Oxydationsgrades des Pt wurden verbraucht 13.90 cem  $\text{KMnO}_4$  (ber. 13.53). WÖHLER u. FREY.

	BLONDEL.		
Pt	39.61	39.56	39.60
O	4.89	4.87	4.89
$\text{SO}_3$	32.59	32.82	32.85
$5\text{H}_2\text{O}$	9.16		
$4\text{H}_2\text{O}$	7.33	7.12	} 13.62
$3.5\text{H}_2\text{O}$	6.41	6.33	
$\text{Pt}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4, 11.5\text{H}_2\text{O}$	100.00		
	BLONDEL.		
Pt	45.92	45.72	45.69
O	5.67	5.62 (ber.)	
$\text{SO}_3$	37.79	37.94	37.53
$5\text{H}_2\text{O}$	10.62		
$\text{Pt}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4, 4\text{H}_2\text{O}$	100.00		

b<sup>2</sup>)  $Pt_8O_{13}SO_4, 16H_2O$ . — Man kocht eine völlig von  $HNO_3$  freie  $Pt(SO_4)_2$ -Lsg. — Gef. 72.36% Pt, 4.40  $SO_4$ , 13.57  $H_2O$  (ber. 72.69, 4.42, 13.28). E. PROST (*Bull. Acad. Belg.* [3] 11, (1886) 414; *Bull. soc. chim.* [2] 46, (1886) 158).

c) *Platinisulfate.* α) *Allgemeines.* — Es ist leicht möglich, daß  $H_2SO_4$  bei ihrer mehr oder weniger tief gehenden Einw. auf Platinhydroxyd mehrere definierte komplexe Prodd. [entsprechend der Serie  $H_2Pt(OH)_{10-n}Cl_n$ ] gibt:  $H_2Pt(OH)_4(SO_4)_1$ ;  $H_2Pt(OH)_2(SO_4)_2$ ;  $H_2Pt(OH)_0(SO_4)_3$ . — Die von BERZELIUS und von DAVY gegebenen Formeln für ihre Verb.,  $PtO_2, 2SO_3$  und  $PtO_2, 3SO_3$ , können nicht richtig sein. Sie müßten, als wasserfrei, bei höherer Temp. dargestellt sein, was unmöglich ist, da Pt<sup>+++</sup> in Verb. mit  $SO_4$  bereits bei 120° anfängl. reduziert zu werden. M. BLONDEL (*Ann. Chim. Phys.* [8] 6, (1905) 107).

β)  $PtO_2, 3Pt(OH)_4, Pt(OH)_2SO_4$  (?). — Man löst Pt elektrolytisch durch Wechselströme in  $H_2SO_4$ , verd. die dunkelbraune, etwa  $\frac{1}{2}$  g Pt in 15 cm 66% ig.  $H_2SO_4$  enthaltende Fl. mit etwa  $\frac{1}{3}$  l W., erwärmt, filtriert, wäscht mit h. W. aus und trocknet bei 100°. — Schokoladenbraunes Pulver. Ll. in HCl. — Enthält geringe Mengen von Pt<sup>++</sup>-Salz. R. RUER (*Z. physik. Chem.* 44, (1903) 95).

γ)  $4Pt(OH)_4, Pt(OH)_2SO_4, 3H_2O$ . — Aus völlig von  $HNO_3$  freier Lsg. von  $Pt(SO_4)_2$  bei mehrtägigem Stehen. — Ziegelroter reichlicher Niederschlag. PROST.

β)	Berechnet.	RUER.		γ)	Berechnet.	PROST. Gefunden.
		Gefunden.				
Pt	72.71	71.65	72.86	Pt	68.37	69.17
SO <sub>3</sub>	5.97	6.29	5.82	O	14.98	14.72
				SO <sub>4</sub>	6.66	6.56

δ)  $PtO_2, 3SO_3$ . δ<sup>1</sup>) *Wasserfrei* (?). — Kann nicht existieren. [S. die Angaben bei α.)] BLONDEL. — Beim Oxydieren von  $PtS_3$  durch Abdampfen mit rauchender  $HNO_3$  erhält man eine schwarze glänzende poröse M., die an der Luft schnell zerfließt und sich in W. mit dunkelbrauner Farbe und auch in Ä. und Ae. löst. DAVY. So entsteht eine gummiartige, in W. und Ä. l. M., die mit  $H_2SO_4$  verunreinigt ist. Hat man vor dem Aufnehmen mit W. nicht sämtliche  $HNO_3$  entfernt, so hält sich die Lsg. des Platinisulfats unbegrenzt, selbst in der Hitze unverändert. Eine Lsg., die nur Spuren von  $HNO_3$  enthält, gibt nach einigen Tagen in verschlossener Flasche einen schwachen Nd., dessen Filtrat sich, selbst bei starker Verd., in der Kälte nicht mehr trübt, beim Kochen aber einen voluminösen Nd. bildet, der im Waschwasser l. ist. Ist die Lsg. völlig frei von  $HNO_3$ , so entsteht nach einigen Tagen das basische Sulfat  $4Pt(OH)_4, Pt(OH)_2(SO_4), 3H_2O$  [s. γ)], während beim Kochen  $Pt_8O_{13}SO_4, 16H_2O$  [s. b<sup>2</sup>)] gebildet wird. PROST. — Gef. 73% Pt (ber. 73.9). DAVY.

δ<sup>2</sup>) *Mit 1 Mol. H<sub>2</sub>O.* Bzw.  $H_2PtO_2(SO_4)$ . — Ist als ein Ableitungsprodukt von  $H_2Pt(OH)_4(SO_4)$  aufzufassen. — Man erhitzt δ<sup>3</sup>) auf 100°. — L. in W., sehr leicht polymerisierbar. BLONDEL (*a. a. O.*, 109).

δ<sup>3</sup>) *Mit 4 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Hat die Konstitution  $Pt(OH)_4, H_2SO_4, H_2O$  und ist das normale Platinisulfat [2]. — Man löst allmählich in Anteilen  $PtO_2, 4H_2O$  in mit demselben Vol. W. verd.  $H_2SO_4$  von 0°, fügt, wenn sich ein Nd. zu bilden beginnt, k. konz.  $H_2SO_4$  hinzu, dekantiert, wenn nichts mehr ausfällt, und trocknet auf poröser Platte. — Schwerer Nd. von orangegelben mkr. Nadeln. Verliert bei 100° 3 Mol.  $H_2O$  (gef. 14.27%, ber. 14.95) und wird dabei zu  $H_2PtO_2(SO_4)$  [s. δ<sup>2</sup>)]. W. löst nicht, zers. sofort in freie Säure und  $PtO_2, xH_2O$  (mit 2%  $H_2SO_4$ -Gehalt). Verschwindet bei Berührung mit der Mutterlauge bald, indem die Fl. erst orangegelb, dann rot wird und schließlich nur noch Platinschwefelsäure enthält, die sich schnell polymerisiert. BLONDEL (*a. a. O.*, 108).

	BLONDEL.		
Pt	51.39	51.56	51.00
O	8.46	8.48 (ber.)	8.36 (ber.)
SO <sub>3</sub>	21.13	20.99	21.89
H <sub>2</sub> O	19.02		
$PtO_2, 3SO_3, 4H_2O$	100.00		



$\epsilon^2$ )  $\text{PtO}_2, 2\text{SO}_3$ . Bzw.  $\text{Pt}(\text{SO}_4)_2$ .  $\epsilon^1$ ) Wasserfrei (?). — Kann nicht existieren. [S. die Angaben bei  $\alpha$ .] BLONDEL (*a. a. O.*, 107). Weder diese Verb. noch Doppelsalze der Formel  $\text{R}_2\text{SO}_4, \text{PtSO}_4$  konnten erhalten werden. PROST (*a. a. O.*, 159) — 1. Platinblättchen werden in einer Retorte, aus der konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  rektifiziert wird, kristallinisch und färben den Rückstand durch  $\text{Pt}(\text{SO}_4)_2$  braungelb. FISCHER (*Kastn. Arch.* 14, (1828) 149). — 2. Man löst  $\text{PtO}_2, x\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder verdampft  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  mit wenig W. und der genügenden Menge  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zur Trockne. BERZELIUS. So wurde in der gebildeten M. nach einiger Zeit eine kleine Menge von Kristallen gef., die 1 Pt auf 2  $\text{SO}_3$  haben, jedoch das Pt nicht als  $\text{PtO}_2$  sondern als  $\text{Pt}_2\text{O}_3$  enthalten. Diese teilweise Reduktion ist jedenfalls (sie beginnt bei  $110^\circ$ ) unvermeidlich und führt zu  $\text{Pt}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4, 11.5\text{H}_2\text{O}$  [S. 276]. BLONDEL (*a. a. O.*, 110). — KOH fällt aus der wss. Lsg. ein basisches Doppelsalz. BERZELIUS. Alkalien geben keinen Nd. von  $\text{PtO}_2$ . LIEBIG (*Ann.* 23, (1837) 37).

$\epsilon^2$ ) Mit 4 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . — Durch Lösen von Pt in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  der D. 1.840 unter der Einw. von Wechselströmen erhält man ein gelb bis rötlich gefärbtes kristallinisches Prod., das man nach Befreiung von dem größten Teil der überschüssigen Säure mit wenig W. aufnimmt, krist. läßt, auf einer Tonplatte zerreibt und nochmals umkristallisiert (1). M. MARGULES bei L. STUHLIK (*Ber.* 37, (1904) 2913 [II]). Bei früheren Verss. [Apparatives in den Originalen] konnten Kristalle nicht erhalten werden. MARGULES (*Wied. Ann.* 65, (1898) 633 [I]; 66, (1898) 540). Zur Befreiung des so erhaltenen Prod. (1) von einem erheblichen Ueberschuß an freier  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (gef. 41.02% Pt, 44.03  $\text{SO}_4$ ) löst man es in möglich wenig k. W., filtriert, läßt auf dem Uhrglas in der Leere auskrist., befreit durch Aufstreichen auf Ton von der Mutterlauge, wiederholt diese Operationen noch zweimal, zerreibt und läßt noch 12 Stunden über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  stehen (2). STUHLIK (*a. a. O.*, 2914). — Nach (1) orangegelbe, sehr hygroskopische und in W. äußerst ll. Kristallmasse. MARGULES (II). Nach (2) (vor dem Zerreiben) orangegelbe sehr schöne große blättrige und fächerförmig aneinandergereihte Kristalle. Verliert beim langen Stehen im Exsikkator über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Kristallwasser und färbt sich dabei dunkel. Zeigt in wasserfreiem Zustand grün schillernden schönen Metallglanz. Das Prod. (1) ist sehr beständig, verliert bei  $100^\circ$  nur wenig an Gew. und bleibt dabei lebhaft orangegelb. Ll. in W. mit hellgelber, nach dem Entwässern mit dunkler Farbe. STUHLIK. Nach Befreiung von der überschüssigen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  l. in viel W. mit brauner Farbe. MARGULES (I). Die helle Lsg. scheidet beim Erwärmen einen braunen pulvrigen Nd. ab, wohl von ähnlicher Zus. wie  $\text{PtO}_2, 3\text{Pt}(\text{OH})_4, \text{Pt}(\text{OH})_2\text{SO}_4$  [s.  $\beta$ ]. Die dunkle Lsg. liefert auf Zusatz von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hellgelbe Kristalle. STUHLIK. Die schwefelsaure Lsg. gibt mit KOH und NaOH braune Ndd., wohl Doppelsalze, mit  $\text{NH}_3$  eine hellgelbe Fällung. MARGULES.

$\epsilon^1$ )	BERZELIUS.		$\epsilon^2$ )	STUHLIK.	
$\text{PtO}_2$	230	58.97	Pt	42.45	42.40
$2\text{SO}_3$	160	41.03	$\text{SO}_4$	41.86	42.44
$\text{Pt}(\text{SO}_4)_2$	390	100.00	$\text{H}_2\text{O}$	15.69	
			$\text{Pt}(\text{SO}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O}$	100.00	

IV. Platin, Schwefel und Stickstoff. A. Ammoniumplatinisulfide. a) Von unbekannter Zusammensetzung. — Das durch  $\text{H}_2\text{S}$  gefällte  $\text{PtS}_2$  löst sich mit rotbrauner Farbe in  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ . Die Lsg. ist durch Säuren [mit hellerer Farbe. JÖRGENSEN (*ds. Handb.*, 6. Aufl., III, 1096)] fällbar. BERZELIUS.

b) Ammoniumplatinipolysulfid.  $(\text{NH}_4)_2\text{PtS}_{15}, 2\text{H}_2\text{O}$ . Bzw.  $\text{S}_5, \text{Pt}(\text{S}_5\text{NH}_4)_2, 2\text{H}_2\text{O}$ . — Man sättigt eine 25% ige Lsg. von  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  mit Schwefelblumen bei  $30^\circ$ , tropft unter Umschütteln in die abgekühlte Fl. 10% ige  $\text{PtCl}_4$ -Lsg., bis ein eben bleibender rötlicher Nd. entsteht, läßt 2 bis 3 Tage im verschlossenen Kolben bei  $5^\circ$  stehen, saugt ab, wäscht mit  $\text{CS}_2$  und trocknet mehrere Stunden in der Leere über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — Rote rhombische Pyramiden

mit Pinakoidflächen, domatischen Endflächen und Basis von grader Auslöschung. Das trockene ist sehr beständig. L. in A. mit gelbroter Farbe, unl. in Aether. K. A. HOFMANN u. F. HÖCHTLEN (*Ber.* 36, (1903) 3091).

	Berechnet.		HOFMANN u. HÖCHTLEN. Gefunden.		3.86
	N	3.75			
Pt	26.04	25.76	25.83		
S	64.30	65.21	64.81		

B. *Platinsulfite und -sulfate mit Ammoniak und Ammoniumsalsen.* a) *Platosulfite-Ammoniak.* a<sup>1</sup>) *Von normalem Platosulfite.*  $\text{PtSO}_3, x\text{NH}_3$ .  $\alpha$ ) *Mit 2 Mol.  $\text{NH}_3$  und 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .* — S. trans- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{SO}_3)]_2\text{H}_2\text{O}$  bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

$\beta$ ) *Mit 3 Mol.  $\text{NH}_3$  und  $\frac{1}{2}$  oder 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .* — S.  $3[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_3, \text{PtSO}_3, 2$  und  $4\text{H}_2\text{O}$  bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

$\gamma$ ) *Mit 4 Mol.  $\text{NH}_3$ .* — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_3$  bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

a<sup>2</sup>) *Von saurem Platosulfite.*  $\alpha$ )  $3\text{PtSO}_3, \text{H}_2\text{SO}_3, 8\text{NH}_3$  (?). — S.  $2[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_3, \text{PtSO}_3, \text{H}_2\text{SO}_3$  bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

$\beta$ )  $\text{PtSO}_3, \text{H}_2\text{SO}_3, 4\text{NH}_3, 2\text{H}_2\text{O}$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_3, \text{H}_2\text{SO}_3, 2\text{H}_2\text{O}$  bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

b) *Platinsulfate-Ammoniak.* b<sup>1</sup>) *Platinsubsulfat-Ammoniak.*  $\text{Pt}_2\text{SO}_4, 4\text{NH}_3$ . — S.  $\text{Pt}_2(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$  bei den Platiaken unbekannter Konstitution.

b<sup>2</sup>) *Platosulfate-Ammoniak.*  $\alpha$ ) *Von normalem Platosulfat.*  $\text{PtSO}_4, x\text{NH}_3$ .  $\alpha^1$ ) *Mit 2 Mol.  $\text{NH}_3$ . Wasserfrei und mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .* — S. cis- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{SO}_4)]$  und trans- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{SO}_4)]_2\text{H}_2\text{O}$  bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

$\alpha^2$ ) *Mit 3 Mol.  $\text{NH}_3$ .* — S.  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_3(\text{SO}_4)$  bei den Triamminplatosalzen (Platiaken).

$\alpha^3$ ) *Mit 4 Mol.  $\text{NH}_3$ .* — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$  bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

$\beta$ ) *Von saurem Platosulfat.*  $\beta^1$ ) und  $\beta^2$ ).  $3\text{PtSO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4, 12\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$  und  $5\text{PtSO}_4, 4\text{H}_2\text{SO}_4, 20\text{NH}_3, 4\text{H}_2\text{O}$ . — S.  $3[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{O}$  und  $5[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4, 4\text{H}_2\text{SO}_4, 4\text{H}_2\text{O}$  bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

b<sup>3</sup>) *Basisches Platinisulfat-Ammoniak.*  $\text{Pt}(\text{OH})\text{SO}_4, 4\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$ . — S.  $[(\text{NH}_3)_2(\text{OH})\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\text{OH})(\text{NH}_3)_3](\text{SO}_4)_2, 2\text{H}_2\text{O}$  bei den mehrkernigen Platiaken. [Dort mit 1 At. H weniger.]

b<sup>4</sup>) *Platinisulfate-Ammoniak.*  $\alpha$ ) *Von basischem Platinisulfat.*  $\alpha^1$ )  $\text{Pt}(\text{OH})_2\text{SO}_4, x\text{NH}_3$ . 1. *Mit 2 Mol.  $\text{NH}_3$ . Wasserfrei und mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .* — S. cis- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)]$  und trans- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)]_2$ , wasserfrei und mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

2. *Mit 4 Mol.  $\text{NH}_3$ . Wasserfrei, mit 1 und mit 4 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .* — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]\text{SO}_4$  und  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_4)](\text{OH})_2$  bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

$\alpha^2$ )  $\text{Pt}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2, 8\text{NH}_3, 3\text{H}_2\text{O}$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})(\text{SO}_4)]_2\text{SO}_4, 3\text{H}_2\text{O}$  bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

$\beta$ ) *Von normalem Platinisulfat.*  $\text{Pt}(\text{SO}_4)_2, x\text{NH}_3$ .  $\beta^1$ ) *Mit 2 Mol.  $\text{NH}_3$ . Wasserfrei und mit 3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .* — S. trans- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{SO}_4)_2]$  bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

$\beta^2$ ) *Mit 4 Mol.  $\text{NH}_3$  und 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .* — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_4)]\text{SO}_4, \text{H}_2\text{O}$  bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

$\beta^3$ ) *Mit 6 Mol.  $\text{NH}_3$  und 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .* — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6](\text{SO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$  bei den Hexamminplatinisalzen (Platiaken).

c) *Ammoniumplatosulfite.*  $\alpha$ )  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3, \text{PtSO}_3$ .  $\alpha^1$ ) *Mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .* — Man neutralisiert durch  $\text{SO}_2$  entfärbte  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ -Lsg. mit  $\text{NH}_3$ , mischt mit

abs. A., reinigt durch Waschen mit A. und trocknet über  $H_2SO_4$ . LIEBIG (*Pogg.* 17, (1829) 108; *Ann.* 23, (1837) 23); BÖCKMANN bei LIEBIG (*Traité Chim. org., Paris 1840*, 102). [Doch fand der letztere kein  $H_2O$ .] [S. auch  $\gamma^2$ .] — Weiß, kristallinisch. LIEBIG; BÖCKMANN. Verliert  $H_2O$  bei  $110^\circ$ . BIRNBAUM (*Ann.* 139, 170; *J. B.* 1866, 270). Ll. in W. zu einer farblosen Fl., die mit  $AgNO_3$  einen von  $AgCl$  verschiedenen Nd. gibt und durch  $KOH$  nicht gefällt wird. Auch Alkalihydrosulfid fällt nicht, aber hierauf zugefügte  $HCl$  bewirkt einen gelben, beim Erhitzen des Gemisches sich bräunenden, dann schwärzenden Niederschlag. LIEBIG; BÖCKMANN.

	BIRNBAUM.			
$2NH_4$	36	8.75		
Pt	197.4	47.98	48.2	48.3
$2SO_3$	160	38.89	38.7	
$H_2O$	18	4.38		4.5
$(NH_4)_2SO_3, PtSO_3, H_2O$	411.4	100.00		

$\alpha^2$ ) Mit 2 Mol.  $NH_3$ . — S. trans- $[Pt(NH_3)_2(SO_3)]_2, (NH_4)_2SO_3$  bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

$\beta$ )  $2(NH_4)_2SO_3, PtSO_3, 2NH_3$ . — S. cis- $[Pt(NH_3)_2(SO_3)]_2, 2(NH_4)_2SO_3$  bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

$\gamma$ )  $3(NH_4)_2SO_3, PtSO_3$ .  $\gamma^1$ ) Wasserfrei. — Aus  $\gamma^2$ ) s. bei diesem. — 1. Man behandelt  $PtCl_2$  mit  $(NH_4)_2SO_3$  bei Ggw. von Anilin, verdampft die farblose Lsg. und trocknet bei  $100^\circ$ . P. T. CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 10, (1872) No. 9, 71). — 2. Man versetzt  $(NH_4)_2PtCl_4$  in nicht zu verd. Lsg. mit  $(NH_4)_2SO_3$ , trennt den Nd. von der Mutterlauge, wäscht mit k. W. und trocknet neben „Pottasche“ [ $KOH?$ ]. Erwärmt man den Nd. mit der Mutterlauge, so verschwindet er unter B. eines sauren Salzes und erscheint beim Erkalten nicht wieder. LANG (*Om några nya platinaoxydulöreningar, Upsala 1861*, 28; *J. prakt. Chem.* 83, (1861) 417). — Nach (1) farblose feine Nadeln. CLEVE. Nach (2) weißes mikrokristallinisches Pulver. Sll. in h., merklich l. in k. W. Entwickelt  $NH_3$  bei Einw. von  $Na_2CO_3$  und verhält sich im übrigen wie Kaliumplatosulfid. LANG.

		LANG.		CLEVE.	
				Berechnet.	Gefunden.
$3(NH_4)_2O$	156	24.90			
PtO	214	34.20	34.18	Pt 31.62	31.62
$4SO_2$	256	40.80	39.65	S 20.45	20.33
$(NH_4)_6Pt(SO_3)_4$	626	100.00			

$\gamma^2$ ) Mit 3 Mol.  $H_2O$ . — Man verteilt  $PtO_2, xH_2O$  in wss.  $(NH_4)_2SO_3$ , leitet  $SO_2$  ein, bis eine farblose Lsg. entstanden ist, neutralisiert mit  $NH_3$ , verdampft und trocknet über  $H_2SO_4$ . — Sternförmige Gruppen von kleinen Nadeln. Bei  $110^\circ$  wasserfrei. L. in W. Die neutral reagierende Lsg. wird nicht durch Na-Salze gefällt. [Vgl. das K-Salz.]  $BaCl_2$  fällt einen weißen, in  $HCl$  ll. Nd., der das gesamte Pt enthält. A. erzeugt einen in k. W. wl. Nd. Die salzsaure Lsg. liefert beim Abdampfen kein kristallinisches Prod. Sie scheidet auf Zusatz von A. ein gelbes Oel aus, welches das gesamte Pt und daneben  $SO_2$  enthält, aber selbst nach langem Stehen nicht krist. Aus der mit  $NH_3$  und dann mit A. versetzten Lsg. in  $HCl$  fällt dagegen  $(NH_4)_2SO_3, PtSO_3, H_2O$  aus. BIRNBAUM.

		BIRNBAUM.			
$6NH_4$	108	15.90			
Pt	198	29.05	28.8	29.12	
$4SO_3$	320	47.12	46.8		
$3H_2O$	54	7.93		8.0	
$(NH_4)_6Pt(SO_3)_4, 3H_2O$	680	100.00			

d) *Ammoniumplatinsubsulfat*.  $2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Pt}_3(\text{SO}_4)_5 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ . — Man mischt wss. konz. k. Lsgg. der beiden Sulfate (die des Pt im Ueberschuß) und fällt mit Alkohol. E. PROST (*Bull. Acad. Belg.* [3] 11, (1886) 414; *Bull. soc. chim.* [2] 46, (1886) 159). [Analyse s. unten.]

C. *Platosulfat mit Hydroxylamin*. a)  $\text{PtSO}_4 \cdot 4\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . — s.  $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

b)  $\text{PtSO}_4 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 2\text{NH}_2\text{OH}$ . — s.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NH}_2\text{OH})_2]\text{SO}_4$  bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

D. *Andere Pt-S-N-Verbindungen*. a) *Ammoniumplatosulfaminat*.  $(\text{NH}_4)_2\text{Pt}(\text{SO}_3 \cdot \text{NH}_2)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . — Man gibt eine Lsg. von 1.94 g (0.02 Mol.) Sulfaminsäure in wenig W. zu nach L. WÖHLER [S. 250] aus 4.15 g  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  (0.01 Mol.) dargestelltem und durch Dekantieren mit ausgekochtem W. gründlich gewaschenem  $\text{PtO}_x \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , digeriert das Gemisch 2 Stunden im  $\text{CO}_2$ -Strom bei Siedehitze, filtriert durch Papier und dann durch ein Kollodiumfilter nach ZSIGMONDY (*Ber.* 45, (1912) 579) (selbst dadurch wird die schwarze Fl. nicht ganz entfärbt) und läßt verdunsten. Ausbeute etwa 1 g. Verss. mit größeren Mengen Sulfaminsäure (4 bis 5 Mol. auf 1 Pt) geben nur wenig bessere Ausbeute (1.3 bis 1.5 g). — Farblose glasglänzende große flächenreiche anscheinend reguläre Kristalle. Aus h. gesättigter Lsg. wurden einige Male kleine, wahrscheinlich ein niederes Hydrat darstellende Nadeln erhalten. Luftbeständig.  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6$ -Lsg. (1.79 g von 9.76% Pt-Gehalt) gibt mit 0.65 g der Verb. in 7 ccm W. einen Nd. von 0.39 g (ber. 0.40)  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  und eine Lsg. von  $\text{Na}_2\text{Pt}(\text{SO}_3 \cdot \text{NH}_2)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  [s. dieses], aus der durch  $\text{KNO}_3$  die charakteristischen Nadeln von  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{SO}_3 \cdot \text{NH}_2)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  abgeschieden werden. L. RAMBERG u. ST. KALLENBERG (*Ber.* 45, (1912) 1513, 1512).

B, d)		PROST.	D, a)		RAMBERG u. KALLENBERG.
$\text{NH}_4$	2.79	2.87	Berechnet.		Gefunden.
Pt	61.09	60.11	N	11.62	11.68
$\text{SO}_4$	7.45	7.65	Pt	26.97	27.08
$\text{SO}_4$	11.57	11.55	S	17.73	17.63
$\text{H}_2\text{O}$	17.47	17.81	$\text{H}_2\text{O}$	14.94	15.09
$(\text{NH}_4)_2\text{Pt}_3(\text{SO}_4)_5 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$	100.37	99.99			

b) *Platinnitratsulfate mit Ammoniak*.  $\alphaPlatonitrat-sulfat-Ammoniak.  $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{PtSO}_4 \cdot 12\text{NH}_3$  (?). — s.  $[\text{NO}_3](\text{NH}_3)_3\text{Pt}(\text{NH}_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_3))\text{SO}_4 \cdot [\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$  bei den mehrkernigen Platiaken [dort mit 4 At. H weniger].$

$\betaBasisches Platininitrat-sulfat-Ammoniak.  $\text{Pt}(\text{OH})(\text{NO}_3)\text{SO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ . — s.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})(\text{SO}_4)]\text{NO}_3$  bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).$

## Platin und Selen.

A. *Platinselenide*. a) *Von unbekannter Zusammensetzung*. — Se vereinigt sich mit Platinschwamm beim Erhitzen leicht und unter lebhafter Feuererscheinung zu einem grauen unsmelzbaren Pulver, das vor dem Lötrohr das Se völlig verliert. BERZELIUS. — Beim Einschmelzen von 25 g Platinpulver mit 1 g Se unter einer Sanddecke im Deville'schen Ofen erhält man ein teilweise geschm. Prod., das beim Lösen in k. Königswasser hellglänzende Körperchen hinterläßt, die 80.16% Pt enthalten, wonach sich eine Formel nicht aufstellen läßt. F. ROESSLER (*Synthese einiger Erzminerale u. analoger Metallverbh. durch Auflösen und Kristallisierenlassen derselben in geschm. Metallen*, *Dissert.*, Berlin 1895; *Z. anorg. Chem.* 9, (1895) 60 [II]).

b)  $\text{PtSe}$ . *Platoselenid*. — 1. Bildet sich aus Se, Ag und Platinmetalle enthaltendem Goldschlamm, wenn man den Schlamm in Königswasser löst,

die Lsg. mit  $\text{FeCl}_2$  fällt, filtriert, die entstandene  $\text{FeCl}_3$ -Lauge durch Fe in  $\text{FeCl}_2$  zurückverwandelt, den dabei ausgefallenen schwarzen, die Pt-Metalle, das Se und sämtliche andere verunreinigenden Metalle enthaltenden Schlamm unter Fluß zusammenschm. und in Königswasser löst. ROESSLER (II, 53). — 2. Man schm. ein inniges Gemenge von 5 g Platinpulver mit 2.5 g Se im Gasofen unter Borax bei Goldschmelzhitze. ROESSLER (II, 59). — 3. Man erhitzt Pt und Se im offenen Tiegel über freier Flamme und schm. die dabei unter Erglügen erhaltene graue M. unter Borax im Gasofen zusammen. ROESSLER. — Nach (1) einzelne säulenförmige Kriställchen, meist ohne bestimmbare Kristallform, vielmehr Bruchstücke und Splitter größerer Individuen. Nach (2) dunkelgrauer glatter glänzender König, nicht ganz so hart wie Palladiumselenid; spröde, von hervorragender Spaltbarkeit, indem er bei gelindem Schlag oder Druck in glänzende Blättchen zerspringt. Schm. vor dem Lötrohr unter Abgabe von Se zur Kugel. — Gef. nach (1) 69.50% Pt (1.52 Pd), nach (3) 71.87% Pt (ber. 71.17). ROESSLER.

c)  $\text{PtSe}_2$ . *Platiniselenid*. — 1. Man mischt innig 0.9740 bzw. 0.4645 g Platinschwamm (durch Glühen von völlig reinem  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ ) und 2 bzw. 3 g trocknes Se (durch Reduktion der schwach salzsauren Lsg. von  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$  mit Hydrazinchlorhydrat) im großen Platinschiffchen im Verbrennungsrohr und erhitzt etwa 6 Stunden in  $\text{CO}_2$  allmählich auf lebhaftes Rotglut. Ausbeute 1.7675 bzw. 0.8450 g (ber. für  $\text{PtSe}_2$  1.7650 bzw. 0.8417 g). — 2. Man läßt reines  $\text{CO}_2$  bei Dunkelrotglut 4 Stunden auf  $\text{PtSe}_2$  einwirken. — Grauschwarzes Pulver. D. 7.65. Eigenschaften ähnlich denen des Porselenids, nur auch von w.  $\text{HNO}_3$  unangreifbar. A. MINOZZI (*Atti dei Linc. Rend.* [5] 18, (1909) II, 153). Widersteht der Einw. von Cl selbst bei  $360^\circ$ . L. PIGEON (*Ann. Chim. Phys.* [7] 2, (1894) 461).

		MINOZZI.	
		nach (1)	(2)
Pt	55.18	55.05	55.45
Se	44.82	44.30	44.10
$\text{PtSe}_2$	100.00	99.35	99.55

d)  $\text{PtSe}_3$ . *Platinperselenid*. — 1. Man verdampft die Lsg. der Rückstände bei der Darst. von Doppelplatiniselenocyaniden in Königswasser auf dem Wasserbade, wiederholt die Verdampfung bei Ggw. von HCl, macht die wss. Lsg. mit NaOH alkal., fügt käufliche Formaldehyd-Lsg. zu und läßt lange Zeit kochen. — 2. Man gibt zu 9.7160 g völlig reinem  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  (in 1 l W. gelöst) 12 g synthetisch dargestelltes  $\text{SeO}_2$ , 30 ccm käufliche 40% ige Formaldehyd-Lsg. und 100 ccm 20% ige NaOH-Lsg., läßt etwa 6 Stunden kochen, indem man das allmählich verdampfende W. durch 3% ige KCl-Lsg. ersetzt, digeriert lange auf dem Wasserbad, filtriert, wäscht mit sd. W., bis in ihm kein Cl mehr nachzuweisen ist, und trocknet bei  $120^\circ$  bis zur Gewichtskonstanz. Die B. erfolgt nach  $\text{K}_2\text{PtCl}_6 + 3\text{SeO}_2 + 8\text{HCOH} + 12\text{KOH} = \text{PtSe}_3 + 6\text{KCl} + 8\text{HCO}_2\text{K} + 10\text{H}_2\text{O}$ . Ausbeuten 99.78, 100.21, 99.93, 99.63%. — Schwarzer flockiger homogener Nd., der nach dem Trocknen (wenn gut gewaschen) undurchsichtig, schwarz und zerreiblich ist. D. 7.15. Bildet bei höheren Temp. (von  $140^\circ$  an) unter Zers. kleine Mengen von  $\text{SeO}_2$ -Dämpfen und Kristallen. Trocknes Cl liefert  $\text{SeCl}_4$ , reiner O bei über  $450^\circ$   $\text{SeO}_2$  und Platinschwamm. H. konz.  $\text{HNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  greifen nur begrenzt, k., selbst konz., HCl nicht an. Langsam l. in Königswasser und wss. Cl. Völlig unl. in sd.  $\text{CS}_2$ . MINOZZI (*a. a. O.*, 150).

		MINOZZI.	
		nach	(2)
Pt	45.58		45.79
Se	54.42	53.18	54.04
PtSe <sub>3</sub>	100.00		

B. *Platiniselenat*. — [Formelangabe fehlt.] — Man erhitzt PtCl<sub>4</sub> mit H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> bis HCl und der Ueberschuß an H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> vertrieben sind. — Dunkelbraun. Hinterläßt beim Verbrennen Pt. Ll. in sd. W. zu einer gelblich-braunen Lsg. Unl. in A. Ll. in HCl. C. A. CAMERON u. J. MACALLAN (*Proc. Roy. Soc.* 46, (1889) 34).

### Platin und Fluor.

A. *Platinfluoride*. a) *Von fraglicher Zusammensetzung*. — Tropft man in eine möglichst säurefreie Lsg. von H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> so lange KFl-Lsg., wie K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> noch niederfällt [ist die Zers. 3H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> + 4KFl = 2K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> + PtFl<sub>4</sub> + 6HCl möglich? S. M. JÖRGENSEN (*Is Handb.*, 6. Aufl., III, 1089)], filtriert, dampft ab, nimmt in A. auf, wobei noch etwas K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> zurückbleibt, und dampft die alkoh. mit W. vermischte Fl. wieder ab, so hinterbleibt bei schwachem Erhitzen eine nicht kristallinische gelbe klare M., die sich wieder völlig in W. löst. Dagegen wird sie bei 60° dunkelbraun und läßt beim Lösen in W. ein braunes basisches Salz zurück. — Verbindet sich mit den Alkalifluoriden zu Doppelsalzen. BERZELIUS (*Pogg.* 1, (1824) 201).

b) PtFl<sub>2</sub>. *Platofluorid*. — 1. Man erschöpft die bei der Darst. von PtFl<sub>4</sub> [unter c)] erhaltenen Platinfäden mit k. Wasser. H. MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [6] 24, (1891) 287). — 2. Bildet sich in geringer Menge beim Erhitzen von Verb. C. auf über 300°. G. POULENC (*Ann. Chim. Phys.* [7] 2, (1894) 74). — Nach (1) grünlichgelber geringer Beschlag auf der Oberfläche des Metalls, von blasserer Farbe als PtFl<sub>4</sub> und unl. in W. Zers. sich beim Erhitzen in Pt und Fl. MOISSAN. [Analysen fehlen.]

c) PtFl<sub>4</sub>. *Platinfluorid*. — Kann nicht erhalten werden beim Erhitzen von gewöhnlichem PtCl<sub>4</sub> in gasförmigem HFl, POULENC, W. JEROCH (*Dissert.*, Berlin 1906), O. RUFF mit JEROCH (*Ber.* 46, (1913) 922), da bis 200° nur ein dunkelbraunes Pulver von wasserfreiem PtCl<sub>4</sub> erhalten wird, oberhalb 220° aber Zers. des PtCl<sub>4</sub> in seine Bestandteile eintritt. Ebensowenig erfolgt eine Rk. beim Eintragen von PtCl<sub>4</sub> bei 280° in geschm. Kalumbifluorid. RUFF mit JEROCH; JEROCH. — 1. Man erhitzt ein Bündel Platindrähte in einem dicken Platinrohr unter Durchleiten eines schnellen Stroms von Fl (das bei Gehalt an HFl besser angreift) auf Dunkelrotglut, nimmt das Bündel sogleich nach der B. des Fluorids heraus, wobei jedoch eine ziemlich große Menge von geschm. Fluorid im Apparat [Näheres über diesen im Original] verbleibt, und bewahrt in einem sehr trocknen Glasrohr auf. MOISSAN (*a. a. O.*, 283; *Compt. rend.* 109, (1889) 807). — 2. Bildet sich beim Schmelzen von AgFl mit J in Platingefäßen. G. GORE (*Chem. N.* 23, (1871) 13). — 3. Bildet sich bei der Darst. von NbFl<sub>5</sub> aus etwa 3% Al enthaltendem Nb und Fl durch Erhitzen im Platinrohr in geringer Menge. RUFF mit ZEDNER (*Ber.* 42, (1909) 493). — Nach (1) dunkelrote geschm. M. oder chamoisgelbe kleine Kristalle. Flüchtig. Äußerst hygroskopisch, sodaß es selbst in mit Glasstopfen verschlossenen und völlig trocknen Röhren nicht einige Monate haltbar ist. Rotglut zers. unter B. von krist. Pt [s. 50]. Greift in der Hitze Glas energisch an unter B. von SiFl<sub>4</sub> und Pt. Wenig dest. W. liefert in einem Platingefäß sogleich eine blassrote Lsg.; doch erhitzt sich die Fl. fast sofort und das Fluorid zers. sich unter B. von PtO<sub>2</sub>.xH<sub>2</sub>O und HFl. Bei einer im Verhältnis zur Menge des PtFl<sub>4</sub> genügend großen Menge W. läßt sich die Lsg. bei niedriger Temp. leicht einige Augenblicke unzers. halten, beim Kochen erfolgt sofort Zers. Vereinigt sich mit den Fluoriden und Chloriden des P unter B. von krist. Prodd. — Gef. 71.95 u. 71.83% Pt (ber. 72.18). MOISSAN.

B. *Platinfluorid-Fluorwasserstoff* [2]. — Die Existenz einer ähnlichen Verb., wie sie die Alkalimetalle bilden, scheint wahrscheinlich, weil mit HFl versetztes gasförmiges Fl bei Dunkelrotglut Pt stärker angreift als reines. MOISSAN.

C. *Ammoniumplatinfluorid*. — Die Einw. von geschm.  $\text{NH}_4\text{Fl}$  auf  $\text{PtCl}_4$  strebt nach einem Gleichgewicht, das der B. des Ammoniumplatinchlorids und -fluorids entspricht. Doch lassen sich die Prodd. nicht trennen. Bei Einw. von (nach FREMY dargestelltem)  $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  auf  $\text{NH}_4\text{Fl}$ . POULENC. — So stabil, daß es sich selbst bei  $300^\circ$  im HFl-Strom nicht zers. Bei höheren Temp. findet Zers. zu Pt und wenig  $\text{PtF}_2$  statt. POULENC. — [Wie dargestellt?] Dunkelbraun, gummiartig amorph. Zerfällt mit W. in sich lösendes saures und zurückbleibendes basisches Salz. Unl. in Alkohol. BERZELIUS (*Lehrb.*).

## Platin und Chlor.

*Uebersicht*: I. Platinchloride, S. 285. — II. Platin, Chlor und Wasserstoff, S. 297. — III. Platin, Chlor und Sauerstoff, S. 303. — IV. Platin, Chlor und Stickstoff, S. 306. — V. Platin, Chlor und Schwefel, S. 315. — VI. Platin, Chlor und Selen, S. 317.

I. *Platinchloride*. A. *Platinsubchloride*. a) *Von fraglicher Zusammensetzung*. — Es ist wahrscheinlich, daß es sich bei den folgenden Erscheinungen um ein Chlorid des Pt mit weniger Cl als im  $\text{PtCl}_2$  handelt — 1. Man läßt  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  auf Papier an der Sonne liegen, wobei es nicht schwarz (B. von Metall), sondern braun wird. — 2. Man erhitzt 10 g  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  mit 2 (oder mehr) g  $\text{K}_3\text{PO}_4$  und 600 ccm W. länger als zur Reduktion zu  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  nötig ist (mehr als 10 bis 12 Stunden auf  $66^\circ$  bis  $70^\circ$ , wobei die Lsg. dunkelbraun wird). — Das der Lsg. diese Farbe erteilende Prod. hat folgende Eigenschaften: Sehr zerfließlich, unkristallisierbar und von den andern in der Lsg. befindlichen Prodd. nicht trennbar. [Vers. darüber im Original.] Auf die Lsg., die konz. opak, stark verd. völlig durchsichtig, gelblich-braun ist, wirkt HCl nicht ein;  $\text{HNO}_3$  entfärbt; KOH (bzw.  $\text{NH}_3$ ) fällen einen braunen im Ueberschuß des Fällungsmittels l. (bzw. unl.) Nd., der ein Platin-oxyd zu sein scheint und frisch gefällt ll. in HCl ist, jedoch beim Auswaschen fast völlig durchs Filter geht, nach dem Waschen mit verd. KCl-Lsg. zwar nicht mehr, jedoch dann auch nicht mehr l. in HCl ist (außer wenigem der Reduktion entgangenem PtO). C. LEA (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 48, (1894) 401; *Z. anorg. Chem.* 8, (1895) 121).

b)  $\text{PtCl}$ . *Platinmonochlorid*.  $\alphaWasserfrei (?). — 1. Wärmetönung bei gewöhnlicher Temp.:  $2\text{Pt} + \text{Cl}_2 = 2\text{PtCl} + 32.21 \text{ Cal.}$  L. WÖHLER u. S. STREICHER (*Ber.* 46, (1913) 1592); STREICHER (*Dissert., Darmstadt* 1913). — 2. Hält man braungrünes  $\text{PtCl}_2$  genau und konstant auf  $581^\circ$  bis  $583^\circ$ , so beobachtet man hellgelbe Nebel und als Rückstand im Schiffchen neben dem Metall bisweilen ein hellgelbgrünes Prod., das Pt und Cl enthält und wohl  $\text{PtCl}$  ist. Die Ausbeute war wegen der starken Verflüchtigung für eine quantitative Analyse zu klein. — 3. Die Annahme der Existenz dieser Verb. wird dadurch bestätigt, daß die starke Sublimation der Chloride bei  $500^\circ$  und gleichzeitige Partialdruckverminderung des Cl durch Zumischung von  $\text{CO}_2$  oder O (der sich hier gegen Pt indifferent verhält) vermindert wird, und man beobachtet, wie aus  $\text{PtCl}_4$  zunächst das dunkelgrüne  $\text{PtCl}_3$ , dann das braungrüne  $\text{PtCl}_2$  und endlich neben dem Metall ein grünelbliches Prod. entsteht. — Gef. nach (3) nach dem Abschlämmen vom schwereren Prod. in dem leichtesten 82.87% Pt, 17.22 Cl; 79.29 Pt, 20.53 Cl; 88.00 Pt (ber. 84.62, 15.38). Wegen des geringen Existenzbereichs der Verb. (nur  $1^\circ$  bis  $2^\circ$  zwischen  $581^\circ$  und  $583^\circ$ ), wegen der Ähnlichkeit seiner Zers.-Temp. mit der von  $\text{PtCl}_2$  und wegen der Schwierigkeit des Abschlämmens vom Platinmetall konnte ein reines Prod. nicht zur Analyse gelangen. WÖHLER u. STREICHER; STREICHER.$

$\beta$ ) *Mit x Mol. H<sub>2</sub>O*. — 1. Bildet sich bei der Einw. von direktem Sonnenlicht auf sehr verd. Lsgg. von  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ . E. SONSTADT (*Proc. Chem.*

*Soc.* 14, (1898) 179). — 2. Man erhitzt eine Lsg. von  $K_2PtCl_6$  in 10000 T. W. einige Tage lang unter zeitweisem Zusatz von Wasser. SONSTADT (*a. a. O.*, 25). — 3. Bei Anwendung von besonders getrocknetem  $PtCl_4$  (statt des  $K_2PtCl_6$ ) in 10000 T. W. erhält man eine kaum merkliche Rk., in 15000 T. W. einen geringen Nd., doch nicht so viel wie nach (2). Besser: Man dampft  $PtCl_4$ -Lsg. auf dem Wasserbade mit  $HNO_3$  ab, löst den Rückstand in W., wiederholt das Abdampfen zwei- oder dreimal (wobei das  $PtCl_4$  nicht merklich zers. wird und nur etwas  $HNO_3$  statt des gewohnten  $HCl$  zurückhält) und erhitzt das  $PtCl_4$  mit 10000 T. Wasser. SONSTADT (*a. a. O.*, 25). — Der nach (2) gelbe, nach (3) etwas dunklere unkrystallinische Nd. von  $PtCl_4 \cdot xH_2O$  (Ausbeute nach (2) etwa  $\frac{5}{8}$  der theoretischen) läßt sich nur schwierig sammeln, da er zunächst durch das Filter läuft, bis alle Poren verstopft sind, und die Filtration dann außerordentlich langsam ist. Man darf nicht auf dem Filter trocknen, spült vielmehr, soweit als möglich, in eine Schale und verdunstet das W. Nach dem Trocknen auf dem Wasserbade ist das Prod. braun, enthält aber immer noch W., dessen letzte Spuren sich kaum vor beginnender Zers. entfernen lassen. Die wasserfreie Verb. ist schwarz oder fast schwarz. Die wasserhaltige wird beim Behandeln mit konz.  $Na_2CO_3$ -Lsg. auf dem Wasserbade braun und in geringem Maße gelöst. Doch ist der braune Rückstand nur teilweise entwässert und nimmt nach dem Waschen und Stehen an der Luft wieder seine ursprüngliche Farbe an. Die  $Na_2CO_3$ -Lsg. scheidet das Salz beim Verdünnen oder beim langen Stehen an der Luft wieder unverändert ab. Ll. in  $HCl$ , mäßig l. in h. verd.  $H_2SO_4$ , anscheinend ohne Zers. Nach (2) in sehr viel mäßig verd.  $HNO_3$  l. zu einer dunkelbraunen Fl., die beim Verdampfen auf dem Wasserbade, bis kein Geruch nach Säure mehr wahrnehmbar ist, einen dunkelbraunen Rückstand hinterläßt. Dieser ist l. in h. W. zu einer dunkelbraunen klaren Fl., die bei weiterem Erhitzen plötzlich die gesamte Menge des ursprünglich in  $HNO_3$  gelösten Salzes, außer geringen in Lsg. verbleibenden Verunreinigungen, abscheidet. Der Nd. ist nach dem Sammeln auf dem Filter dunkler als zuvor, orangefarbig. Das Filtrat ist frei von Pt. Doch löst sich bei fortgesetztem Waschen mit W. das Salz etwas, sodaß die filtrierte Fl. getrübt wird. Nach (3) wl. in  $HNO_3$ . Nach dem Verdunsten der damit erhaltenen Lsg. über dem ungelösten Teil erhält man mit W. nur eine schwache Lsg., die das Salz beim Konzentrieren langsam absetzt. Nach dem Verdampfen der wss. Lsg. unl. in W., außer (wie bei (2)) bei fortgesetztem Waschen. — Ein durch Lösen in  $HNO_3$ , Verdampfen und Lösen in W., wie oben beschrieben, nach (2) erhaltenes Prod., 0,2575 g, wog nach vorsichtigem Erhitzen, bis keine Feuchtigkeit mehr abgegeben wurde, 0,2315 g, die bei starkem Erhitzen 0,1945 g Pt, entsprechend 0,229 g  $PtCl_4$ , hinterließen. Gef. nach (3) in 0,1549 g wasserfreiem Salz (aus 0,1700 g wasserhaltigem) 0,1316 g Pt, entsprechend 0,1552 g  $PtCl_4$ . SONSTADT (*a. a. O.*, 25).

B.  $PtCl_2$ . *Platochlorid*. — 1. Man erhitzt Platinschwamm in trockenem Cl auf  $240^\circ$  bis  $250^\circ$ . Bei  $200^\circ$  fast keine Einw. Bei  $300^\circ$  ist die Ausbeute nicht größer. P. SCHÜTZENBERGER (*Ann. Chim. Phys.* [4] 21, (1870) 351). — 2. Man läßt Cl bei  $1400^\circ$  auf Pt wirken und scheidet das  $PtCl_2$  auf einem mit W. gekühlten Rohr ab, bevor es sich bei den höheren Temp. zers. kann. TROOST u. HAUTEFUILLE (*Compt. rend.* 84, (1877) 947). — 3. In einer Kette  $Pb$  | festes Bleichlorid | Cl (an Pt) bildet sich schon bei geringer Erwärmung  $PtCl_2$ . M. KATAYAMA (*Z. physik. Chem.* 61, 566; *C.-B.* 1908 I, 1513). — 4. Man löst Platinschwamm in konz.  $HCl$  auf dem Wasserbad unter fortwährendem Einleiten von Cl und dampft die dunkle Lsg. ein. K. SEUBERT (*Ann.* 207, (1881) 17). — 5. Man erhitzt  $PtCl_4$  auf  $440^\circ$  im Cl-Strom, L. PIGEON (*Ann. Chim. Phys.* [7] 2, (1894) 459); lufttrocknes  $PtCl_4 \cdot xH_2O$  im Sandbade, bis es sich in eine dunkelbraune M. umgewandelt hat, zerreibt diese zu einem ganz feinen Pulver und erhitzt,



in einer Porzellanschale flach ausgebreitet, über direktem Feuer, bis die M. deutlich grüngrau geworden ist. Der Uebergang ist außerordentlich leicht zu erkennen. Unterbricht man die Arbeit, so löst W. nur Spuren von unzers.  $\text{PtCl}_4$ , während HCl fast die gesamte M. aufnimmt und jedenfalls nur geringe Spuren von metallischem Pt hinterläßt. CH. GORDON (*Ber.* 3, (1870) 178). Es ist viel günstiger, von  $\text{PtCl}_4$  auszugehen, als  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  [s. die folgenden Darstt.] anzuwenden, da das letztere sich nur schwierig durch langes Kochen und anhaltendes Einleiten von  $\text{SO}_2$  zu  $\text{H}_2\text{PtCl}_4$  reduzieren läßt. L. WÖHLER u. F. MARTIN (*Z. Elektrochem.* 15, (1909) 792). — 6. Man erhitzt zur Trockne verdampftes und gepulvertes  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  in einer Porzellanschale unter öfterem Umrühren bis zum Schmp. des Sn, BERZELIUS (*Pogg.* 8, (1826) 179), und entzieht durch W. etwa unzers. gebliebenes  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ . VAUQUELIN (*Ann. Chim. Phys.* 5, (1817) 392). — 7. Man erhitzt  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  15 Stunden in trockenem HCl auf den Sdp. des Hg und ersetzt dann das HCl durch trockne Luft. [Ueber einen ferneren, aber erfolglosen Vers. zur Darst. von reinem  $\text{PtCl}_2$  s. das Original.] W. A. SHENSTONE u. C. R. BECK (*Proc. Chem. Soc.* 9, (1893) 38; *Chem. N.* 67, (1893) 116 [II]). — 8. Erhitzt man  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  so gelinde, daß ein größerer Teil unzers. bleibt, so löst sich der Rückstand völlig in W. zu einer dunkelbraunen, fast undurchsichtigen Fl., weil das  $\text{PtCl}_2$  durch Vermittlung des  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  in W. l. wird. Ersteres fällt beim Abdampfen der Lsg. als braunes Pulver nieder, in umso größerer Menge, je mehr man die Fl. konz. Wenn man zur Trockne abdampft und mit k. W. auszieht, so bleibt fast das gesamte braune Pulver ungelöst. MAGNUS (*Pogg.* 14, (1828) 239). Filtriert man das nach dem ersten Abdampfen fallende braune Pulver nach dem Abgießen der Mutterlauge und wäscht, so bildet sich leicht ein Oxychlorid, denn die Analyse ergibt ein zu hohes At.-Gew. für das Pt (200.78 bzw. 204.17). SEUBERT (*a. a. O.*, 6). In bester Ausbeute durch Erhitzen von getrocknetem und gepulvertem Platinchlorid [wohl  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ] in einem Kolben in Phenanthrendampf, während das gebildete Cl durch einen schnellen  $\text{CO}_2$ -Strom fortgeführt wird. Erst nach 2 bis 3 Tage langem Erhitzen scheidet das entweichende Gas kein J mehr aus seinen Salzen aus. F. HOFFMANN (*Hydroxylaminhaltige Platinbasen, Dissert., Königsberg 1889*, 38). Die Zers. von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  durch Wärme erfolgt nur in der Leere quantitativ. PIGEON (*a. a. O.*, 446). — 9. Um von Pt freies  $\text{PtCl}_2$  zu gewinnen, löst man die durch Erhitzen von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  auf  $230^\circ$  bis  $240^\circ$  erhaltene Verb. in h. konz. HCl auf, verjagt die Säure und süßt mit W. aus. SEUBERT (*a. a. O.*, 6). — 10. Man erhitzt  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  im Sandbad in einer flachen Porzellanschale anhaltend bis auf  $300^\circ$ , unterbricht das Erhitzen erst dann, wenn das rückständige lebhaft grüne  $\text{PtCl}_2$  das aus dem angewendeten Pt ber. Gew. angenommen hat, und zieht noch unzerlegtes  $\text{PtCl}_4$  mit sd. W. aus. L. F. NILSON (*Nova Acta Upsal.* [3]; *J. prakt. Chem.* [2] 15, (1877) 261; *Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 1876, No. 7, 12). — 11. Man erhitzt  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in der Leere bei Ggw. von KOH auf den Sdp. des Quecksilbers. PIGEON. — 12. Durch Einw. von J auf Lsgg. von  $\text{PtCl}_4$ . FR. GRAMP (*Ber.* 7, (1874) 1723).

Dunkelolivgrünes staubiges, V. MEYER u. C. MEYER (*Ber.* 12, (1879) 1429), graugrünes (bei Verunreinigung durch  $\text{PtCl}_4$  graubraunes), W. PETERS (*Ber.* 41, (1908) 2183; *Z. anorg. Chem.* 77, (1912) 167), nach (4) braunes feines, SEUBERT, nach (6) grüngraues, BERZELIUS, nach (8) braunes, BERZELIUS, MAGNUS, nach (11) grünlichgraues Pulver, PIGEON, nach (12) gelbe Kristalle. GRAMP. Ueber die Farbe im Vergleich mit der von  $\text{PtCl}_4$  in bezug auf eine Regel s. W. ACKROYD (*Chem. N.* 67, 64; *C.-B.* 1893 I, 508). D. 5.87. BÖDECKER. DD. 251 (ber. 268). J. DEWAR u. A. SCOTT (*Rep. Brit. Assoc.* 1881, 597; *Wied. Ann. Beibl.* 7, (1883) 149). Magnetisierungszahl bzw. Atommagnetismus bei  $15^\circ - 0.029 \times 10^{-6}$  bzw.  $- 0.005 \times 10^{-6}$ . ST. MEYER (*Ber. Wien.*

*Akad.* [II<sup>a</sup>] 108, (1899) 876). — Hitze zers. zu Pt und Chlor. BERZELIUS. Läßt in Cl erst oberhalb 400° sein Gew. unverändert. L. WÖHLER u. W. MARTIN (*Ber.* 42, (1909) 3959). Wärmetönung bei gewöhnlicher Temp.:  $2\text{PtCl} + \text{Cl}_2 = 2\text{PtCl}_2 + 32.17 \text{ Kal.}$  Zers.- bzw. Bildungs-Temp. 582°. Die Zus. ist bei 560° noch unverändert, doch ist die Verflüchtigung bereits sehr groß. Der Gewichtsverlust ist für die gleiche Zeit bei 560°, 570° und 580° annähernd gleich groß, steigt aber bei 590° auf mehr als das Doppelte und zeigt dadurch Zers. an, die auch durch die Analyse des Rückstands bestätigt wird. Hält man die Temp. im schnellen Cl-Strom genau und konstant auf 581° bis 583°, so beobachtet man hellgelbe Nebel und im Schiffchen als Rückstand neben dem Metall bisweilen eine hellgelbgrüne Verb., wohl  $\text{PtCl}$  [S. 285]. L. WÖHLER u. S. STREICHER (*Ber.* 46, (1913) 1592); STREICHER (*Dissert., Darmstadt 1913*).  $\text{PtCl}_2$  als Quelle für reines Cl (durch Zers. beim Erhitzen) für DD.-Bestt.: F. P. DUNNINGTON (*Chem. N.* 40, (1879) 49, 69, 155, 225; *J. B.* 1879, 51). Liefert beim Erhitzen zur Zers. ein deutliches Sublimat, G. MATTHEY (*Proc. Roy. Soc.* 28, (1879) 464), SHENSTONE u. BECK (*J. Chem. Soc.* 61, (1892) 445 [I]), das nicht stets die Eigenschaften von  $\text{PtCl}_2$  besitzt, bisweilen ein gelbliches schmelzbares Prod. ist, das durch etwas stärkeres Erhitzen zu einer roten festen unschmelzbaren M wird, bisweilen gleich die rote M. ist. SHENSTONE u. BECK (I). Addiert im Eudiometer von H. LEY u. G. WIEGNER (*Z. Elektrochem.* 7, (1905) 590) bzw. WIEGNER (*Dissert., Leipzig 1906*) bei 26° bzw. 20° und 749 bzw. 754 mm langsam unter Hellgrau- bis Weißfärbung 5.034 bzw. 4.856 Mol.  $\text{NH}_3$ , von denen in der Leere 3.940 bzw. 3.946 Mol. behalten werden. Bei 25° und 754.5 mm werden dann 1.148 Mol. bzw. bei 20° und 754 mm 0.967 Mol. wieder aufgenommen. PETERS. — W. benetzt, wie einen fetten Körper, kaum. BERZELIUS. Nach (8) nach dem Abgießen der  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  enthaltenen Fl. unl. in W., aber l. in der Mutterlauge bei W.-Zusatz. MAGNUS. Wss. KOH bildet  $\text{PtO}_x\text{H}_2\text{O}$  und KCl. Sd. Königswasser und bei Zutritt der Luft auch HCl bilden  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ . Unveränderlich in  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Wasser. BERZELIUS. Das braune nach (8) ist viel leichter l. in HCl als das grüngraue. MAGNUS. Die Lsg. in w. konz. HCl, die zweckmäßig als Platochlorosäure bezeichnet wird, enthält stets einige Prozente  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , da die Platochlorosäure leicht (noch leichter als ihre Salze) unter Abscheidung von Pt in jenes übergeht. NILSON. Unl. in Aceton. W. EIDMANN (*Ein Beitrag zur Erkenntnis des Verhaltens chem. Verb. in nichtwss. Lsgg., Dissert., Gießen 1899; C.-B. 1899 II, 1014*). L. in  $\text{BiCl}_3$ -Lsg. mit brauner Farbe; hat darin das Mol.-Gew. 258.8, 260.8 (ber. 265.71). L. RÜGHEIMER u. E. RUDOLFI (*Ann.* 339, (1905) 342). — Das aus dem Prod. nach (7) entwickelte Gas besteht zu 99.84% aus Chlor. SHENSTONE u. BECK (II). Nach irgendwelchen bisher bekannten Methoden dargestelltes  $\text{PtCl}_2$  enthält gewöhnlich eine geringe Menge basisches Prod. [Einzelheiten im Original.] Das durch Erhitzen entwickelte Cl ist mit HCl, O und W. (und vielleicht auch Spuren von N) in verschiedenen Mengenverhältnissen verunreinigt. Das aus 3 verschiedenen Proben ( $\alpha$ ) deutsches Handels-Prod., ( $\beta$ ) gewonnen durch Erhitzen von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  in trockner filtrierter Luft, ( $\gamma$ ) dargestellt nach PIGEON durch tagelanges bruchstückweises Erhitzen von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ -Kristallen mit einem großen Ueberschuß von festem  $\text{K}_2\text{CO}_3$  auf 100° bis 200° und den Sdp. des Hg) entwickelte Gas enthält ( $\alpha$ ) 98.52% Cl, 0.61 HCl, 0.81 O, ( $\beta$ ) 97.51 Cl, 1.66 HCl, 0.77 O, ( $\gamma$ ) 96.89 Cl, 1.95 HCl, 1.13 O. SHENSTONE u. BECK (II, 451, 450).

	V. MEYER u. C. MEYER.				PIGEON.	BERZELIUS.	MAGNUS.	VAUQUELIN.	PIGEON.	
	nach				(5)	(6)	(6)	(7)	(7)	(11)
Pt	73.31	73.61	73.39	73.43	71.28	73.3	73.62	74.05	72.5	73.33
Cl	26.69	26.35	26.15		28.53					26.27
$\text{PtCl}_2$	100.00				99.81					99.70

Die [nicht angeführten] Analysen des nach (2) erhaltenen Prod. bestätigen die Formel  $\text{PtCl}_2$ . TROOST u. HAUTEFEUILLE.

C.  $\text{PtCl}_3$ . *Platintrichlorid*. [*Platychlorid*.] — 1. Man läßt auf 1.8795 g Pt bei  $360^\circ$  Cl 6 Stunden lang einwirken und läßt schnell im Cl erkalten. L. PIGEON (*Ann. Chim. Phys.* [7] 2, (1894) 452). [Diese Literaturstelle ist im folgenden mit a. a. O. gemeint.] — 2. Man erhitzt  $\text{PtCl}_2$  in Cl auf  $390^\circ$  bis  $400^\circ$ . L. WÖHLER u. W. MARTIN (*Ber.* 42, (1909) 3959); MARTIN (*Dissert., Karlsruhe* 1909). Wärmetönung bei gewöhnlicher Temp.  $2\text{PtCl}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{PtCl}_3 + 26.2 \text{ Kal.}$  L. WÖHLER u. S. STREICHER (*Ber.* 46, (1913) 1592); STREICHER (*Dissert., Darmstadt* 1913). — 3. (Weniger gut als nach (2)). Man erhitzt rostbraunes fein gepulvertes  $\text{PtCl}_4$  im Rose-Tiegel in einem großen Reagier-Cylinder in trockenem, von HCl freiem Cl im Metallbad auf  $390^\circ$  10 Stunden lang. [Einzelheiten bei MARTIN.] WÖHLER u. MARTIN; MARTIN. — 4. Nach Erhitzen von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  auf  $220^\circ$  bis  $250^\circ$  erhält man mit W. eine dunkelrote Lsg., in der sich  $\text{PtCl}_3$  als Dissoziations-Prod. von  $\text{PtCl}_4$  vermuten läßt. MAGNUS bei BERZELIUS (*Lehrb.*, 5. Aufl., 1844, III, 971). — Nach (2) oder (3) fast schwarzes etwas grünstichiges Pulver, deutlich zu unterscheiden von  $\text{PtCl}_2$  und von  $\text{PtCl}_4$ . WÖHLER u. MARTIN. Zers.- bzw. Bildungs-Temp.  $435^\circ$  (bei  $440^\circ$  Verlust, bei  $430^\circ$  Aufnahme von Cl). WÖHLER u. STREICHER; STREICHER — H reduziert in der Kälte. Wl. in h. W. erst nach Tagen mit allmählicher Gelbfärbung des W., sofort l. in sd. W. zu einer tief braunroten sauer reagierenden Fl., die wohl  $\text{H}_2\text{PtOCl}_3$  enthält und teilweise hydrolytisch in ein Oxychlorid und HCl sich spaltet. Aus der Lsg. ist die Abscheidung der Verb. nach dem Eindampfen in der Leere, erst bei  $60^\circ$ , danach bei  $100^\circ$ , noch möglich. Selbst in konz. HCl bei Zimmer-Temp. fast ganz unl., erst beim Erwärmen schnell gel. unter Gelbfärbung der Fl., die aber nur noch ein Gemisch von  $\text{PtCl}_4$  und  $\text{PtCl}_2$  enthält. Ll. (infolge Komplex-B.) in wss. KJ-Lsg. zu einer dunkelbraunen Fl. A. reduziert in wss. Lsg. unter B. von Aldehyd zu Metall. WÖHLER u. MARTIN.

		nach	WÖHLER u. MARTIN.	
			(2)	(3)
Pt	64.68	64.76		
Cl	35.32	35.24	35.44	35.56
$\text{PtCl}_3$	100.00	100.00	35.45	35.36

D.  $\text{PtCl}_4$ . *Platinichlorid*. a) *Wasserfrei*. — 1. Kann, wenn auch nur in sehr geringem Maße, durch Einw. von Cl auf Pt erhalten werden. [Ausführliche Angaben s. S. 166.] PIGEON (*a. a. O.*, 453; *Compt. rend.* 108, (1889) 1009; *Bull. soc. chim.* [3] 3, (1890) 365). Bildungswärme + 59.4 bzw. 59.8 Kal. PIGEON (*a. a. O.*, 482; *Compt. rend.* 110, (1890) 80). — 2. Die Ausbeute ist nicht viel besser als nach (1), wenn man Pt mit  $\text{AsCl}_3$  im zugeschm. Rohr erhitzt. A. GUTBIER u. F. HEINRICH mit L. von MÜLLER u. J. LIEBERS (*Z. anorg. Chem.* 81, (1913) 378). — 3. Man mischt 1 g Platinschwamm mit etwas weniger als demselben Gew. Se (158 T. Se: 194 T. Pt), bringt in ein dickes Glasrohr, das man bis zu einem Drittel seiner Höhe mit  $\text{AsCl}_3$  füllt, leitet einen trocknen schnellen Cl-Strom hindurch und erhitzt allmählich im Oelbad bis zum Sieden der Fl., läßt nach  $\frac{1}{2}$  Stunde, wenn die zuerst strohgelbe Fl. orangefarbig geworden ist, immer unter Durchleiten von Cl, erkalten, schm. die Röhre zu, erhitzt mehrere Stunden im Oelbad auf  $250^\circ$ , dekantiert nach dem Erkalten die hellgelbe Fl. von einer orangegelben kristallinischen M., die mit einigen farblosen Kristallen gemengt ist, wenn Se im Ueberschuß vorhanden war, verjagt die letzten Spuren  $\text{AsCl}_3$  durch Erhitzen auf  $100^\circ$  in der Leere, wobei eine krist. Doppel-Verb. von  $\text{PtCl}_4$  und  $\text{SeCl}_2$  [S. 317] zurückbleibt, erhitzt allmählich im Cl-Strom auf  $360^\circ$  und hält diese Temp. mehrere Stunden fest. Erhitzt man auf  $440^\circ$ , so erhält man fast reines  $\text{PtCl}_4$  [S. 286].  $\text{PtSe}_2$ , statt des Gemenges von Pt und Se, wird von Cl nicht angegriffen. Bei Abwesen-

heit des Se wird nach obiger Darst. nur ein Teil (etwa  $\frac{2}{3}$ ) des Pt vom Cl angegriffen. PIGEON (*Compt. rend.* 108, (1889) 1009; *a. a. O.*, 459). — 4. Man mengt Pt und  $\text{SeCl}_4$  in mol. Verhältnissen, erhitzt mit  $\text{AsCl}_3$  im zugeschm. Rohr, vertreibt  $\text{AsCl}_3$  zunächst durch Dekantieren, dann durch Erwärmen in der Leere auf  $100^\circ$  und erhitzt den Rückstand in Cl auf etwa  $360^\circ$  zur Verflüchtigung des  $\text{SeCl}_4$ . So gelingt die völlige Ueberführung des Pt in  $\text{PtCl}_4$ . Bei Abwesenheit von  $\text{SeCl}_4$  ist die Ausbeute nicht viel besser als bei Einw. von Cl auf Platin. GUTBIER u. HEINRICH. — 5. Bildet sich, wenn man Sulfurylchlorid mehrere Tage lang auf Platindraht im zugeschm. Rohr bei  $150^\circ$  einwirken läßt. H. B. NORTH (*Bull. soc. chim.* [4] 9, (1911) 647). — 6. Läßt sich durch allmähliches Erhitzen von  $\text{PtCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  in der Leere bei Ggw. von KOH im Oelbad auf  $215^\circ$  darstellen. PIGEON (*a. a. O.*, 455). — 7. Man behandelt durch Lösen von Platinschwamm in Königswasser und mehrmaliges Abdampfen der Fl. mit HCl auf dem Wasserbade erhaltenes  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  wie das aus  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  erhaltene Prod. GUTBIER u. HEINRICH (*a. a. O.*, 380). — 8. Man engt reines  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  auf dem Wasserbade möglichst ein, gießt in ein Porzellanschiffchen, in dem die M. erstarrt, bringt noch w. in ein Glasrohr in einem Diphenylaminbad [Apparatur im Original] und erhitzt unter langsamem Durchleiten von trockenem Cl auf  $275^\circ$ . Dabei schm.  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , gibt dann unter langsamem Aufschäumen zunächst W., darauf allmählich HCl ab und erstarrt schließlich wieder zu einer in der Hitze schwarzbraunen kristallinischen M. Die Rk. ist nach etwa  $\frac{1}{2}$  stündigem Erhitzen beendet. A. ROSENHEIM u. W. LOEWENSTAMM (*Z. anorg. Chem.* 37, (1903) 403). Bei weitem bestes Verf. GUTBIER u. HEINRICH (*a. a. O.*, 380). — 9. Man erwärmt  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  in einem gewöhnlichen niederen Kölbchen im Oelbad auf  $200^\circ$ , pulvert die erhaltene braune Kruste und erhitzt dann erst zur Entfernung der letzten Reste W. und HCl bis auf  $275^\circ$ . L. WÖHLER mit F. MARTIN (*Z. Elektrochem.* 15, (1909) 770). — 10. Man leitet Cl bei  $110^\circ$  in die wss. Suspension von  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ , erhitzt die Kristalle von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  im Schiffchen in einem Rohr unter Durchleiten von Cl allmählich, wobei sie, von  $60^\circ$  an, in ihrem Kristallwasser schm., die M. darauf aufwallt und dann allmählich fester wird, danach (immer unter Durchleiten von Cl) stärker bis auf  $360^\circ$ . Endlich bleibt ein braunes Prod. zurück. PIGEON (*a. a. O.*, 441; *Compt. rend.* 110, (1890) 79). Dabei geht, wenn man die Temp. langsam steigert, die Ueberführung des  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  in  $\text{PtCl}_4$  ziemlich ruhig vor sich: Die M. schm. zunächst, schäumt dann unter Abgabe von W. und HCl etwas auf und erstarrt darauf ( $\alpha$ ). Besonders ruhig erfolgt die Umwandlung, wenn man (ebenfalls nach Angaben von PIGEON) das  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  vor dem Erhitzen in Cl durch mehrtägliches Stehenlassen in der Leere neben KOH in  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  umwandelt ( $\beta$ ). GUTBIER u. HEINRICH (*a. a. O.*, 379, 380); L. VON MÜLLER (*Zur Kenntnis der Platinmetalle, Dissert., Erlangen 1912*, 21). — 11. Man leitet unter Erhitzen im Luftbad trocknen HCl über trocknes  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  in einem gewogenen Porzellanschiffchen im Glasrohr, bringt nach Beendigung der Rk. schnell in ein Wägerrohr und läßt im Exsikkator erkalten. Dabei wurde bei ( $\alpha$ ), ( $\beta$ ) und ( $\gamma$ ) auf  $170^\circ$  bis  $200^\circ$  erhitzt, was die B. von etwas  $\text{PtCl}_2$  zur Folge hatte, bei ( $\delta$ ) 15 Stunden genau auf  $165^\circ$ . W. PULLINGER (*J. Chem. Soc.* 61, (1892) 423; *Proc. Chem. Soc.* 8, (1892) 54). So erhält man kein reines Prod., ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM (*a. a. O.*, 403), sondern ein Gemenge von  $\text{PtCl}_2$  und  $\text{PtCl}_4$ . GUTBIER u. HEINRICH (*a. a. O.*, 379). — 12. Man gießt in h.  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ -Lsg. die entsprechende Menge KJ und läßt auf das schwarze krist. gut auswaschbare  $\text{PtJ}_4$  im Oelbad Cl einwirken. Dabei bleibt sehr wenig J im Rückstand: 100 T.  $\text{PtJ}_4$  (die 27.84 T. Rückstand statt 27.74 T. hinterließen) gaben nach der Einw. des Cl eine braune M. vom Gew. 47.22 (ber. 46.93). PIGEON (*a. a. O.*, 448).

Nach (5) rotbraune Kristalle. NORTH. Nach (8) rotbraune kleine unregelmäßige Tafeln. ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM (*a. a. O.*, 404). Nach (8) oder (10) in der Hitze dunkelbraune, nach dem Erkalten mehr rotbraune bis braune kleine unregelmäßige Tafeln. GUTBIER u. HEINRICH (*a. a. O.*,

381). Nach (9) rotes Pulver. WÖHLER u. MARTIN. Sehr hygroskopisch, WÖHLER u. MARTIN, nicht, PULLINGER, nicht sehr. Nimmt aber doch an der Luft allmählich W. auf, ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM, GUTBIER u. HEINRICH, indem es unter Hellgelbfärbung in  $H_2PtOCl_4 \cdot 4H_2O$  [S. 305], ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM, zuerst in  $PtCl_4 \cdot H_2O$  und dann in  $PtCl_4 \cdot 5H_2O$  [S. 293], GUTBIER u. HEINRICH, übergeht. — Mindestens beständig bis  $360^\circ$ . PIGEON (*Compt. rend.* 108, (1889) 1011). Wird in einer Atm. von Cl erst oberhalb  $275^\circ$  zers. WÖHLER u. MARTIN (*Ber.* 42, (1909) 3959). Wärmetönung bei gewöhnlicher Temp.  $2PtCl_3 + Cl_2 = 2PtCl_4 + 23.55$  Kal. Zers- bzw. Bildungs-Temp.  $370^\circ$  (verliert bei  $374^\circ$  etwas Cl, nimmt bei  $364^\circ$  wieder Cl auf). L. WÖHLER u. S. STREICHER (*Ber.* 46, (1913) 1592); STREICHER (*Dissert., Darmstadt* 1913). Ist bei  $360^\circ$  noch durchaus beständig und zerfällt erst gegen  $400^\circ$  in  $PtCl_2$  und  $Cl_2$ . GUTBIER u. HEINRICH (*a. a. O.*, 378). — Addiert in  $NH_3$  (im Eudiometer) 6 Vol.  $NH_3$  (gef. 5.847, 6.000), behält davon in der Leere 5 Mol. (gef. 4.838, 5.124) und nimmt dann in  $NH_3$  wieder 1 Mol. (gef. 1.088, 0.946) auf. Die nach der Addition helle Anlagerungs-Verb. ist von der Einlagerungs-Verb.  $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$  zu unterscheiden. W. PETERS (*Z. anorg. Chem.* 77, (1912) 174). — L. in Wasser. PULLINGER. L. in W. unter starker Wärmeentwicklung, PIGEON (*a. a. O.*, 443), ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM, GUTBIER u. HEINRICH, und Hinterlassung einer sehr kleinen Menge eines sehr hell orangegelben Rückstands, der beim Erhitzen oder Zufügen einer geringen Menge einer beliebigen Säure verschwindet.  $[PtCl_2? (S. 285), L.]$  PIGEON. Lösungswärme 19.58 Kal. PIGEON (*a. a. O.*, 471, 482; *Compt. rend.* 112, (1891) 791). Die wss. Lsg. reagiert auf Lackmus stark sauer und zers.  $Na_2CO_3$ -Lsg. schnell unter Entw. von  $CO_2$ . PULLINGER. Anscheinend wl. in Sulfurylchlorid. NORTH. Das Mol.-Gew. in  $POCl_3$  ist bei Konz. von 0.5410 bzw. 3.1874 bzw. 3.7114 : 171.23 bzw. 324.3 bzw. 320.10. G. ODDO (*Atti dei Linc. Rend.* [5] 10, I, 452; *C.-B.* 1901 II, 160). Wl. in A.; II. [I., W. EIDMANN (*Dissert., Gießen* 1899; *C.-B.* 1899 II, 1014)] in Aceton, Acetylaceton und vielen organischen Säureestern; unl. in Aether. ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM.

	PIGEON.			GUTBIER u. HEINRICH.				ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM.		
	nach	(3)	(3)	(7)	(8)	(8)	(8)	(8)	(8)	(8)
Pt	57.87	57.53	57.90	58.03	58.09	58.10	58.18	58.05	57.94	58.36
Cl	42.13	41.80		41.83		41.83	41.74	41.69	42.07	
$PtCl_4$	100.00	99.33								

	WÖHLER u. MARTIN.			PIGEON.		GUTBIER u. HEINRICH.			
	nach	(9)	(9)	(10)	(10, $\alpha$ )	(10, $\alpha$ )	(10, $\beta$ )	(10, $\beta$ )	(10, $\beta$ )
Pt	57.87			57.79	58.25	58.14	57.92	57.94	57.93
Cl	42.13	42.16	41.95	41.80	41.79		41.78	41.06	41.89
$PtCl_4$	100.00			99.59					

	PULLINGER.				
	nach	( $\alpha$ )	( $\beta$ )	( $\gamma$ )	( $\delta$ )
Pt	57.86	57.36	57.52	57.98	57.82
Cl	42.14	41.32	41.24	40.65	
$PtCl_4$	100.00	98.68	98.76	98.63	

b) Wasserhaltig. a) Mit nicht angegebenem Wassergehalt. — 1. Bildet sich beim Auswaschen von (durch Reduktion von  $PtCl_4$  mit Formalin dargestelltem) Platinmohr, der mehrere Stunden auf dem Filter gestanden hat und zum Teil getrocknet ist, mit ziemlich starker wss. HCl. Die intensiv gelbe Lsg. enthält reichlich Platin. J. W. MALLET (*Am. Chem. J.* 25, 430; *C.-B.* 1901 II 19). — 2. Man läßt Königswasser auf ein Gemisch von  $(NH_4)_2PtCl_6$  und Pt einwirken, indem man langsam erwärmt und die Temp. erst allmählich

zum Sieden steigert, und dampft ein:  $2\text{Pt} + (\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6 + 10\text{HNO}_3 + 6\text{HCl} = 3\text{PtCl}_4 + 12\text{H}_2\text{O} + 6\text{NO}_2 + 6\text{NO}$ . Da der erhaltene Rückstand in A. klar l. ist, kann er kein  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  mehr enthalten. L. OPFICIOUS (*Polyt. Notizbl.* 38, (1883) 166; *Z. anal. Chem.* 23, (1884) 207). — 3. Beim Reinigen des  $\text{PtCl}_4$  des Handels von dem in ihm oft in beträchtlicher Menge vorhandenen  $\text{FeCl}_3$  durch Fällen des Pt als Chloroplatinat mit einer konz. Lsg. von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und A., Abfiltrieren, Nachwaschen mit A. (bis der Nd. frei von Fe ist), Verglühen zu Platinschwamm, Lösen in Königswasser, wiederholtes Erhitzen mit HCl zur Vertreibung der überschüssigen  $\text{HNO}_3$  und Eindampfen auf ein kleines Vol. zur Entfernung der überschüssigen HCl. J. BROWN (*Z. anorg. Chem.* 47, (1905) 315). Etwaige Verunreinigung mit  $\text{AuCl}_3$  beseitigt man durch Ausschütteln der konz. wss. Lsg. mit Aether. W. GINTL u. B. REINITZER (*Ber. österr. Ges. zur Förder. d. chem. Ind.* 1, (1879) 17; *Dingl.* 234, (1879) 432; *C.-B.* 1880, 449; *Chem. N.* 43, (1881) 25; 44, (1881) 47). Ein Präparat, das sich klar in abs. A. löste, und das nach dem Glühen an verd.  $\text{HNO}_3$  nichts abgab, enthielt dennoch nicht unerhebliche Mengen  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . A. F. HOLLEMAN (*Chem. Ztg.* 16, (1892) 35). S. a. K. W. G. KASTNER (*Arch. ges. Naturl.* 26, (1834) 407). — Gibt beim 24-stündigen Erhitzen im Oelbad auf  $150^\circ$  zum größten Teil metallisches Pt und nur wenig  $\text{PtCl}_2$ . CH. GORDON (*Ber.* 3, (1870) 177). H reduziert das feste an der Luft unter  $80^\circ$  unter B. von  $\text{H}_2\text{O}$  und HCl. F. C. PHILLIPS (*Z. anorg. Chem.* 6, (1894) 232). Konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gibt freies Cl und einen gelben Nd. D. VITALI (*L'Orosi* 12, 225; *C.-B.* 1889 II, 399). HCl löst umso leichter, je konzentrierter sie ist. A. DITTE (*Compt. rend.* 91, (1881) 986; *Ann. Chim. Phys.* [5] 22, (1881) 551). Unl. in fl. HCl. D. HELBIG u. G. FAUSTI (*Atti dei Linc. Rend.* [5] 13, 30; *C.-B.* 1904 I, 855). L. in Chinolin. E. BECKMANN mit W. GABEL (*Z. anorg. Chem.* 51, (1906) 236). Wird beim Erhitzen mit PbS entfärbt, oder liefert verwobene gelbe Nadeln. A. LEVALLOIS (*Compt. rend.* 96, (1883) 1667).

$\beta$ ) Mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . — 1. Aus wasserfreiem  $\text{PtCl}_4$  bei verhältnismäßig kurzem Liegen an der Luft. GUTBIER u. HEINRICH (*a. a. O.*, 381). — 2. Man erwärmt die Hydrate mit 4, 5 oder 7 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  in der Leere über geschm. KOH auf  $100^\circ$ . L. PIGEON (*Ann. Chim. Phys.* [7] 2, (1894) 457). — Hinterläßt beim Erwärmen auf  $360^\circ$  einen Rückstand von 75.69%  $\text{PtCl}_2$  (ber. 74.93). PIGEON. L. unter Erwärmung in Wasser. GUTBIER u. HEINRICH. — Gef. 54.80% Pt, 39.54 Cl (ber. 54.99, 39.95). GUTBIER u. HEINRICH.

$\gamma$ ) Mit 4 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . — Diese Zus. kommt der Verb.  $\delta$ ) von NORTON zu. R. ENGEL (*Bull. soc. chim.* [2] 50, (1888) 101; *Ann. Chim. Phys.* [6] 17, (1889) 366). — Bildungswärme aus festem  $\text{PtCl}_4$  und fl.  $\text{H}_2\text{O} + 21.32$  Kal. L. PIGEON (*Compt. rend.* 112, (1891) 792). — 1. Man versetzt in alkoh. Lsgg. Verb.  $\delta$ ) mit Uranylacetat, filtriert, wäscht mit A. und Ae. und trocknet über konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in der Leere. A. MIOLATI (*Z. anorg. Chem.* 22, (1900) 463). — 2. Man läßt  $\epsilon$ ) in trockner Atm. verwittern. PIGEON (*a. a. O.*, 457). — 3. Aus  $\zeta$ ) beim Trocknen in der Leere über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . M. BLONDEL (*Ann. Chim. Phys.* [8] 6, (1905) 98). — 4. Man löst in einer Lsg. von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  die zur Neutralisation der überschüssigen HCl nötige Menge  $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (dargestellt nach FREMY), filtriert und läßt verdunsten. ENGEL. — Nach (4) schöne nicht zerfließliche Kristalle. HCl (trocknes) verflüssigt bei  $50^\circ$  unter B. von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  und Hinterlassung eines weniger  $\text{H}_2\text{O}$  enthaltenden nicht analysierten  $\text{PtCl}_4$ . ENGEL. Lösungswärme  $-1.74$  Kal. PIGEON. — Gef. (nach (2)) als Rückstand beim Erwärmen auf  $360^\circ$ : 65.12%  $\text{PtCl}_2$  (ber. 65.02). PIGEON (*a. a. O.*, 457).

		MIOLATI.		ERGEL.	
	nach	(1)		(4)	
Pt	47.61	47.3	47.52	47.53	47.57
Cl	34.76	34.5	34.5	34.6	
$\text{H}_2\text{O}$	17.62				
$\text{PtCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	99.99				

δ) *Mit 5 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Hat die Konstitution  $\text{Cl}_2\text{Pt} \cdot \frac{\text{Cl}_2\text{H}}{\text{O.H}} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , S. M. JÖRGENSEN

(*J. prakt. Chem.* [2] 16, (1877) 352),  $\text{Pt}(\text{OH})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . G. WYROUBOFF (*Ann. Chim. Phys.* [8] 13, (1908) 548). Die 5 Mol. H<sub>2</sub>O sind nur Kristallwasser, da sie sich durch allmähliches Erhitzen auf 215° entfernen lassen, ohne daß die Gruppe PtCl<sub>4</sub> verändert wird. Erst beim Sdp. des Hg oder S entweicht Chlor. PIGEON (*a. a. O.*, 456). — 1. AUS wasserfreiem PtCl<sub>4</sub> beim langen Liegen an der Luft. GUTBIER u. HEINRICH (*a. a. O.*, 381). Hydratationswärme + 21.42 Kal. PIGEON (*a. a. O.*, 482). — 2. Man vermischt die wss. Lsg. von 1 Mol. H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> mit einer Lsg. von 2 Mol. AgNO<sub>3</sub>, filtriert die gelbrote silberfreie Fl. vom gelben unl. AgCl, PtCl<sub>2</sub> ab, dampft ein, wobei reichliche Säuredämpfe entweichen, und läßt neben H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verdunsten. S. A. NORTON (*J. prakt. Chem.* [2] 2, (1870) 469; 5, (1872) 365; *Am. J. sci. (Sill.)* [3] 1, (1871) 375; 4, (1872) 312). So erhält man γ) nach:  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 + 2\text{AgNO}_3 = 2\text{AgCl} + 2\text{HNO}_3 + \text{PtCl}_4$ . ENGL. Man fällt reines H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> (20 g) mit wenig mehr als 2 Mol. AgNO<sub>3</sub> in der Kälte, dekantiert, läßt absetzen, gießt das W. scharf ab, erhitzt den Nd. mit dem eingeschlossenen W. etwa eine Stunde auf dem Wasserbad, filtriert die erhaltene rotgelbe Fl. ab, verdunstet auf dem Wasserbade zur Syrupdicke und läßt erkalten. JÖRGENSEN (*a. a. O.*, 350). Man behandelt H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> mit AgNO<sub>3</sub>. PIGEON (*a. a. O.*, 455). — Rote gut ausgebildete, anscheinend monokline Kristalle. NORTON. Verwirrt in gewöhnlicher etwas trockener Luft. NORTON; JÖRGENSEN. Zerfließt nicht, NORTON, etwas an feuchter Luft. Verliert neben H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> recht schnell 1, sehr langsam noch 1 Mol. H<sub>2</sub>O. JÖRGENSEN. Verliert bei 100° 4 Mol. H<sub>2</sub>O, NORTON, JÖRGENSEN; gef. etwa 16%, ber. für 4 Mol. 16.75, NORTON; das letzte Mol. H<sub>2</sub>O erst bei völliger Zers. JÖRGENSEN. Bei vorsichtigem stärkerem Erhitzen hinterbleibt PtCl<sub>2</sub>. NORTON. L. unter Erwärmung in Wasser. GUTBIER u. HEINRICH. Lösungswärme — 1.84 Kal. PIGEON (*a. a. O.*, 471, 482). Die wss. Lsg. reagiert stark sauer. HCl gibt sofort H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. JÖRGENSEN. NH<sub>4</sub>Cl fällt die Lsg. langsam, JÖRGENSEN; erst bei längerem Stehen oder beim Erhitzen. NORTON.

			GUTBIER u. HEINRICH.	NORTON.	JÖRGENSEN.	PIGEON.	
			(1)	(2)	(2)	(2)	(2)
Pt	198	46.05	45.29	45.5	46.13	45.17	45.23
4Cl	142	33.02	33.48	32.8	32.24		
5H <sub>2</sub> O	90	20.93		21.6			21.60
PtCl <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	430	100.00		99.9			
2H <sub>2</sub> O		8.38			7.90		
4H <sub>2</sub> O		16.75			16.82		

ε) *Mit 7 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Man verdunstet eine neutrale Lsg. von PtCl<sub>4</sub> in der Leere bei nicht zu hoher Temp. PIGEON (*a. a. O.*, 456).

	PIGEON.		
Pt	42.11	41.34	42.59
Cl	30.65	30.86	
H <sub>2</sub> O	27.24		
PtCl <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	100.00		

ζ) *Mit 8 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Diese Zus. hat das wasserhaltige PtCl<sub>4</sub> nach BOEDEKER (*Beziehungen zwischen D. und Zus. bei festen und liquiden Stoffen, Leipzig 1860; J. B. 1860, 17*) Da BOEDEKER nur das Pt bestimmte, ist es wohl möglich, daß er etwas entwässertes H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O, statt des vermuteten PtCl<sub>4</sub>·8H<sub>2</sub>O, in Händen hatte. ENGEL (*a. a. O.*, 100; 364). — 1. Man löst bei gewöhnlicher Temp. 1 Mol. PtO<sub>2</sub> in 2 Mol. HCl (so wie PtCl<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O von ENGEL dargestellt wird), läßt auskristallisieren und trocknet bei 15° an der freien Luft bis zur Gewichtskonstanz. M. BLONDEL (*Ann. Chim. Phys.* [8] 6, (1905) 98). — 2. Man krist. PtCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O aus reinem W. um. BLONDEL. — Schlecht ausgebildete Nadeln mit Längsauslöschung. BLONDEL.

D. 2.431. BOEDEKER. Verliert in der Leere über  $H_2SO_4$  4 Mol.  $H_2O$  (gef. 14.91 u. 14.80% nach (1), 15.00% nach (2), ber. 14.98). BLONDEL.

	nach	BLONDEL.	
		(1)	(2)
Pt	40.47	40.39	40.56
Cl	29.55	29.38	29.34
$H_2O$	29.98		40.74
$PtCl_4, 8H_2O$	100.00		29.26

η) *Mit 10 Mol.  $H_2O$ .* — Diese Formel hat das gewöhnliche Platinichlorid nach W. W. MATHER (*Am. J. sci. (Sill.)* 27, (1835) 262) und nach PROTOPOFF bei H. LAWROW (*Z. Chem.* [2] 7, (1871) 616), nach letzterem braune große prismatische Kristalle. Wahrscheinlich hatten beide Forscher, die nur das Pt bestimmten,  $H_2PtCl_6, 6H_2O$  in Händen, das beim Glühen sehr annähernd dasselbe Gew. Pt wie  $PtCl_4, 10H_2O$  hinterläßt. ENGEL. — Man löst Pt in konz. Königswasser, dampft, nach dem Verjagen der  $HNO_3$  durch Zusatz von HCl und Erhitzen, ab und läßt erkalten. Braunrote konzentrisch vereinigte Nadeln. — Gef. 36.91% Platin. MATHER.

9) *Lösungen. 9<sup>1</sup>) Charakter.* —  $PtCl_4$  besitzt die Funktion eines Säureanhydrids. Durch seine Vereinigung mit W. entsteht eine zweibasische Säure, wahrscheinlich von der Formel  $H_2[Pt(OH)_2Cl_4]$  (*Tetrachlorplatinsäure*) (bzw.  $H_2PtOCl_4$ ). A. MIOLATI (*Z. anorg. Chem.* 22, (1900) 463). Die genaue Verfolgung der Neutralisation von  $PtCl_4$ -Lsgg. durch Basen ( $NH_3$  oder  $NaOH$ ) durch die Messung der elektrischen Leitfähigkeit ergibt, daß von den beiden vertretbaren H-At. nur das eine stark saure Eigenschaften hat. MIOLATI (*a. a. O.*, 451). Nach Analogieschlüssen mit  $H_2SeO_3$  bei Leitfähigkeitsmessungen muß man für  $H_2Pt(OH)_2Cl_4$  eine primäre Spaltung in die Ionen H und  $[HPt(OH)_2Cl_4]$  annehmen. MIOLATI (*a. a. O.*, 451, 449). Die Grenzwerte des Äquivalentleitvermögens widersprechen der Auffassung, daß  $PtCl_4, H_2O$  eine einbasische Säure von mäßiger Dissoziation in verd. Zustande ist, nicht. In hydrolysiertem Zustande erhält man bei großer Verd. ein Leitvermögen, als wenn ebensoviele H-Ionen vorhanden wären wie Cl-Ionen. F. KOHLRAUSCH (*Z. physik. Chem.* 33, 267; *Ann. Phys. Beibl.* 24, (1900) 802). Die Zunahme der Leitfähigkeit von  $PtCl_4$ -Lsgg. beruht wohl auf einer Zers. in Chlorplatinsäure und ein an Cl ärmeres Prod.:  $2[Pt(OH)_2Cl_4] \rightleftharpoons H_2PtCl_6 + Pt(OH)_2Cl_2$ . MIOLATI (*a. a. O.*, 449). Daß  $PtCl_4$  sich in W. nicht unverändert löst, vielmehr sofort eine stark saure, allmählich größer werdende Rk. auftritt (und zwar umso schneller, je verdünnter die Lsg. ist), kann durch  $H_2Pt(OH)_2Cl_4 \rightleftharpoons H_2PtOCl_4 + H_2O$  gedeutet werden. Möglich, aber unwahrscheinlich, wäre auch  $H_2PtOCl_4 = PtCl_4 + H_2O$  und  $PtCl_4 + H_2O = PtOCl_2 + 2HCl$ . [S. a. die Leitfähigkeitsmessungen.] J. WAGNER (*Maßanalyt. Studien, Habilitationsschrift, Leipzig 1898; Z. physik. Chem.* 28, (1899) 66). —  $PtCl_4$  tritt in wss. Lsg. mit 1 Mol.  $H_2O$  in engeren Zusammenhang und veranlaßt dessen leichte Spaltbarkeit, ganz wie die Anhydride der Sauerstoffsäuren. Es ist höchst wahrscheinlich kein Elektrolyt, bildet aber ein Zwischenglied zwischen den basischen Metallchloriden, die Salze und Elektrolyte sind, und den sauren, bei denen beim Zusammenbringen mit W. die Bestandteile sich sogleich unter starker Entw. von Wärme gegenseitig austauschen, sodaß HCl und eine O-Säure entstehen. Diesem Austausch unterliegt  $PtCl_4$  nur mit starken basischen Oxyden und langsam. W. HITTORF u. H. SALKOWSKI (*Z. physik. Chem.* 28, (1899) 554, 555). — Die Erscheinung, daß  $PtCl_4$  in konz. wss. Lsg. beim Tropfen auf Filtrierpapier einen doppelten Ring von reinem W. und von verdünnterer Lsg. gibt, wird dadurch erklärt, daß es zwei verschiedene Hydrate gibt, die verschieden schnell diffundieren. L. REED (*Chem. N.* 67, 261; *C.-B.* 1893 II, 139).

9<sup>2</sup>) *Physikalische Eigenschaften.* — Die Lsg. ist rein gelb oder stark orangerot. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE u. J. S. STAS (*Procès verbaux des séances de 1877 du comité international des poids et mesures, Paris 1878*, 155). — Die D. von p%ig. Lsgg. von  $PtCl_4$  (das auf 100 T.  $PtCl_4$  2.24 T. freie HCl enthält)



ist nach H. PRECHT (*Z. anal. Chem.* 18, (1879) 512) [s. a. T. GERLACH (*Z. anal. Chem.* 27, (1888) 279)]:

p	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
D	1.009	1.018	1.027	1.036	1.046	1.056	1.066	1.076	1.086	1.097
p	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
D	1.108	1.119	1.130	1.141	1.153	1.165	1.176	1.188	1.201	1.214
p	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
D	1.227	1.242	1.256	1.270	1.285	1.300	1.315	1.330	1.346	1.362
p	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
D	1.378	1.395	1.413	1.431	1.450	1.469	1.488	1.500	1.523	1.546
p	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
D	1.568	1.591	1.615	1.641	1.666	1.688	1.712	1.736	1.760	1.785

Mol. Lösungsvolumen ( $v_m$ ) dieser Lsgg. nach J. TRAUBE (*Z. anorg. Chem.* 8, (1895) 38):

p	5	10	20	30	40	50
D	1.046	1.097	1.214	1.362	1.546	1.785
$v_m$	40.5	39.0	39.9	38.4	39.9	40.5

— Brechungsvermögen, bezogen auf W., 0.267. E. DOUMER (*Compt. rend.* 110, (1889) 40). Mol.-Refraktion 71.06, J. H. GLADSTONE (*Phil. Trans.* 160, (1870) I, 15, 26), 74.9. N. KURNAKOFF (*J. prakt. Chem.* [2] 52, (1895) 517). Refraktionsäquivalent 26.0, spez. Refraktionsenergie 0.132. GLADSTONE. Für verschieden konz. Lsgg. sind die Mol.-Refraktionen für die Linie  $\alpha$  des H und die Linie D des Na: für Lsgg. von 39.40%: 78.22 und 79.81, von 21.68%: 77.57 und 79.03, von 8.10%: 77.20 und 78.39. GLADSTONE u. W. HIBBERT (*J. Chem. Soc.* 67, (1895) 836). — Leitet die Elektrizität vorzüglich (unter Abscheidung von kristallinischem Pt). W. HAMPE (*Chem. Ztg.* 12, (1888) 171). Die elektrische Leitfähigkeit  $\mu$  beträgt bei den Verd.  $v$  [1 auf 1 g-Mol.  $PtCl_4$ ,  $5H_2O$ ]:

$v$	100	200	400	800	1600
$\mu$	183.4	203.4	234.9	276.6	323.0

und nimmt für die letzte Verd. in weiteren  $1\frac{3}{4}$  Stunden auf 423.8 zu. Bei einer andern Lsg. von  $v=200$  war  $\mu=209.5$  und nach 1 Stunde 218.2, nach  $15\frac{1}{4}$  Stunden 263.3. C. DITTRICH bei WAGNER. Äquivalentleitvermögen  $\lambda$  und Leitvermögen  $\alpha$  einer p g Pt in 1 cm enthaltenden Lsg. bei 20° nach W. DITTENBERGER u. R. DIETZ (*Wied. Ann.* 68, (1899) 856):

p	0.043169	0.04018	0.04001	0.03594	0.0096549	0.0096136
$\alpha$	0.0135	0.0255	0.0235	0.0147	0.00517	0.00826
$\lambda$	30.6	62.2	57.5	39.8	52.2	83.7

Die elektrische Leitfähigkeit wss. Lsgg. ändert sich schnell mit der Zeit und hängt auch von der Verd. der ursprünglichen Lsg. ab. Bei 25° beträgt die Leitfähigkeit  $\mu$  (in Siemens-Einheiten) bei den Verd.  $v$  (1 auf 1 g-Mol.  $PtCl_4$ ):

$v$	32	64	128	256	512	1024	2048
$\mu_1$	102.2	132.4	168.1	207.7	246.0	276.5	
$\mu_2$	152.6	170.1	189.6	210.6	229.8	248.8	262.4
$\mu_3$			197.5	220.1	240.5	260.9	271.2
$\mu_4$	205.0	222.5	242.0	264.4	285.1	306.2	
$\mu_5$	199.6	216.3	236.2	256.8	277.1	295.7	
$\mu_6$	186.0	206.1	227.0	251.4	270.1		

Die Lsgg.  $\mu_4$ ,  $\mu_5$ ,  $\mu_6$  hatten mehrere Monate gestanden. Die Werte von  $\mu_1$  [Zahlen in  $\text{Ohm}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$  im Original] wurden möglichst schnell nach dem Lösen des festen  $PtCl_4$ ,  $5H_2O$  erhalten. MIOLATI (*a. a. O.*, 448). Die für den Grenzwert des elek-

trischen Aequivalentleitvermögens erhaltenen Zahlen sind nicht vollkommen sicher. Die Hydrolyse nimmt mit steigender Konz. schnell ab: Sie vergrößert das Leitvermögen zwischen  $\frac{1}{20}$  und  $\frac{1}{1}$  n. auf das zwei- bis dreifache. [Ausführliche Angaben im Original, wo auch, S. 278, Temp.-Koeffizienten für das Leitvermögen angegeben sind.] KOHLRAUSCH (*a. a. O.*, 267; 802). — Auch die Lsg. von trockenem  $\text{PtCl}_4$  in abs. A. leitet die Elektrizität gut (mit Abscheidung von Platinschwamm), die in trockenem Ae. (in dem  $\text{PtCl}_4$  nur swl. ist) nur schwach. HAMPE.

3<sup>3</sup>) *Chemisches Verhalten.* — [S. a. S. 188 ff. und bei  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ .] — Die Zers. wss. verd. Lsgg. beim Stehen, verfolgt durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit, wird durch die Einw. von Licht sehr stark beschleunigt. So fällt der Widerstand einer Lsg. der Konz. 1:1593 in der Kälte im Dunkeln in etwa 7 Tagen von 26.3 auf 19.6, während dieselbe Wrkg. am Tageslicht in  $5\frac{1}{2}$  Stunde erreicht, in direktem Sonnenlicht in weniger als 1 Stunde überschritten wird. Selbst bei  $100^\circ$  wirkt das Licht auf die Zers. noch stark beschleunigend ein. G. FOUSSEREAU (*Compt. rend.* 103, (1886) 250). Obwohl  $\text{PtCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  in wss. Lsg. auch im Dunkeln zers. wird, verfolgt durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit. (am wenigsten in elektrodenlosen Flaschen, sodaß wahrscheinlich die Elektroden, vielleicht auch die Wände, einen katalytischen Einfluß ausüben) ist die durch Licht bewirkte Hydrolyse viel stärker. Auerlicht, noch mehr aber Sonnenlicht wirken stark ein: Das Leitvermögen wächst in 14 Tagen auf das drei- bis vierfache des Ausgangswerts mit abnehmender Stärke, nach dieser Zeit tritt ein Stillstand ein; die Fl. opalisierte eine Spur. Je konzentrierter die Lsg. ist, desto geringer ist das prozentische Wachstum. Die Beleuchtung der Elektrode ist nicht wesentlich. Im sichtbaren Spektrum haben die brechbaren Strahlen den Hauptanteil an der Lichthydrolyse. Die Farbe der Lsg. geht nach dem Steigen des Leitvermögens aus hellem in lebhaftes Orange über. Die verdünntesten Lsgg. erfahren unter Ausscheidung eines ultramikroskopischen feinen, sich selbst nach Tagen nicht absetzenden Stoffes (vielleicht  $\text{Pt}(\text{OH})_2$ ) eine Zers., infolge deren sie opalisieren. Bei konz. Lsgg. bleibt das Opalisieren völlig aus. Hier ist die Menge des W. oder die dem Vorgang vorausgehende Ionendissoziation oder Hydrolyse nicht ausreichend, um die weitere Spaltung zu gestatten. [Ausführliche Angaben im Original.] KOHLRAUSCH (*a. a. O.*, 258; 801). [S. a. die Angaben bei  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ -Lsgg.] — Fügt man zu einer wss. mit Phenolphthalein versetzten  $\text{PtCl}_4$ -Lsg.  $\text{NaOH}$  oder  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , so tritt die Rotfärbung auf, wenn nahezu 2 Aeqq. Alkali hinzugesetzt sind. [Zahlen im Original.] MIOLATI (*a. a. O.*, 450). Wirkt mit wechselnder Energie wie eine Oxydase. MARTINAND (*Compt. rend.* 148, (1909) 183).  $\text{BaO}_2$  reduziert das Gemenge mit  $\text{Ag}_2\text{PtCl}_6$  zu Metall, das mit  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  nicht. W. KWASNIK (*Arch. Pharm.* 229, (1891) 580). Die Lsg. von Millon'scher Base in  $\text{HCl}$  gibt einen Nd. von  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ . H. GERRESHEIM (*Ann.* 195, (1879) 378). Ueber die Prodd. der Einw. von  $\text{NH}_3$  auf die Lsg. des  $\text{PtCl}_4$  s. die Angaben bei den Platiaken unbekannter Natur. Mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  oder  $\text{KCl}$  erhält man orange flockige, körnige oder kristallisierte, rein gelbe, schwefelgelbe oder orangefarbige Chloroplatinate. Diese sind bei niedriger Temp. aus verd.  $\text{Pt}$ -Lsg. und überschüssigem gesättigten  $\text{NH}_4\text{Cl}$  oder  $\text{KCl}$  rein gelb, sehr verteilt, flockig und ziemlich l. in der Mutterlange mit starker rein gelber Farbe. Diese Chloroplatinate behalten, so lange sie amorph sind, ihre Löslichkeit in  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , verlieren sie nach dem Uebergang in den körnigen, kristallinischen Zustand, der beim Erhitzen auf  $100^\circ$  sofort, beim Verweilen in der Lsg. der Alkalisalze mit der Zeit eintritt. Bei Ggw. von Chloriden anderer Platinmetalle verhält sich die Lsg. ebenso, doch sind die Verhältnisse außerordentlich kompliziert. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE u. J. S. STAS (*Procès verbaux des séances de 1877 du comité international des poids et mesures, Paris 1878, 155*).  $\text{AgCl}$  wird von konz. und möglichst neutraler Lsg. von

$\text{PtCl}_4$  reichlich gelöst, krist. aber beim Verdunsten unverändert wieder aus. BIRNBAUM (*Z. Chem.* 10, (1867) 528). — J reduziert zu  $\text{PtCl}_2$ . FB. GRAMP (*Ber.* 7, (1874) 1723).

**II. Platin, Chlor und Wasserstoff. Platinchloride-Chlorwasserstoffe. A. Platinchloridchlorwasserstoffe.** a)  $\text{HCl}, \text{PtCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$  (?). — Es liegt keine einheitliche Verb. vor, sondern ein Gemisch von  $\text{H}_2\text{PtCl}_4, 4\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{PtCl}_2$ . P. KLASON (*Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* [II] 28, (1902) Nr. 6, 19; *J. prakt. Chem.* [2] 67, (1903) 18). — Man zers.  $\text{BaPtCl}_4$ -Lsg. mit der ber. Menge  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , filtriert von  $\text{BaSO}_4$  ab, verdampft zuerst bei  $50^\circ$ , dann in der Leere und trocknet über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und KOH in der Leere. L. F. NILSON (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 1876, No. 7, 12; *Nova Acta Upsal.* [3] 1877, 46; *J. prakt. Chem.* [2] 15, (1877) 290 [I]). — Dunkelbraun, amorph. Gibt bei  $100^\circ$   $\text{H}_2\text{O}$  und HCl ab. Zerfließlich. Ll. in W. mit rotbrauner Farbe. NILSON. In der wss. Lsg. ist Trichlorplatosäure  $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{OH})\text{Cl}_3]$  [S. 304] enthalten. A. MIOLATI und U. PENDINI (*Z. anorg. Chem.* 33, (1903) 264). In der Lsg. befindet sich  $\text{H}_2\text{PtCl}_4, x\text{H}_2\text{O}$ . Davon verliert sie in der Leere beim Trocknen 1 Mol. HCl [vgl. unten die Analyse], bei  $100^\circ$  ein weiteres nebst  $\text{H}_2\text{O}$ , zuletzt sehr langsam. Gef. 20.57% Verlust an  $\text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$  (ber. 21.23); Gew. des rückständigen  $\text{PtCl}_2$  79.43 (ber. 78.77). NILSON. — Organische Salze der Säure s. bei C. LIEBERMANN u. C. PAAL (*Ber.* 16, (1883) 529) und bei den Monaminplatosalzen des Typus  $[\text{PtACl}_3]$  (wo  $\text{A} = \text{NH}_2$  oder einem Amin) bei den Platiaken.

NILSON.					
H	1.0	0.29			
Pt	198.0	57.98	57.10		
3Cl	106.5	31.19		31.26	31.36
$2\text{H}_2\text{O}$	36.0	10.54			
$\text{HPtCl}_3, 2\text{H}_2\text{O}$	341.5	100.00			

b)  $2\text{HCl}, \text{PtCl}_2, x\text{H}_2\text{O}$ . Bzw.  $\text{H}_2\text{PtCl}_4, x\text{H}_2\text{O}$ .  $\alpha$ ) *Chloroplatosäure*. — Nach dem Trocknen in der Leere wahrscheinlich 4 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . KLASON. — 1. Man löst  $\text{PtCl}_2$  in sd. konz. HCl bei abgehaltener Luft. BERZELIUS; VAUQUELIN. Braunes  $\text{PtCl}_2$  löst sich dabei viel leichter als graues. MAGNUS. — 2. Man versetzt h. gesättigte  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ -Lsg. mit der ber. Menge  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  und filtriert vom ausgeschiedenen  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  ab, das nur in Spuren gel. bleibt. J. THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 15, (1877) 297). — 3. Man erhitzt freies  $\text{H}_2\text{PtCl}_6, 6\text{H}_2\text{O}$  im Sandbad bis auf  $300^\circ$  in einer flachen Porzellanschale, unterbricht das Erhitzen erst, wenn das rückständige lebhaft grüne  $\text{PtCl}_2$  das aus dem angewandten Pt ber. Gew. angenommen hat, zieht das noch unzers.  $\text{PtCl}_4$  mit sd. W. aus und löst das zurückgebliebene  $\text{PtCl}_2$  in w. konz. HCl, wobei nur wenig reduziertes Pt zurückbleibt. Die Lsg. enthält stets einige Prozent  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  mit KCl oder  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . NILSON (I, 261). — 4. Bei der Darst. der Verb. durch Reduktion von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  mittels  $\text{SO}_2$  geht die Farbe bald von Goldgelb in Rot über. Man muß nach dieser Färbung beurteilen, ob die Reduktion vollständig ist oder nicht, aber auch ob sie nicht zu weit verlaufen ist, sodaß diese Methode nicht empfehlenswert ist. L. PIGEON (*Compt. rend.* 120, (1895) 681). — 5. Besser als nach (3) sättigt man die Lsg. von 1 Mol.  $\text{H}_2\text{PtCl}_6, 6\text{H}_2\text{O}$  (517 g) genau mit 1 Mol. reinem trockenem  $\text{BaCO}_3$  (197 g), gibt die Lsg. von 1 Mol.  $\text{BaS}_2\text{O}_6, 2\text{H}_2\text{O}$  (333 g) in dem dreifachen Gew. h. W. hinzu, erhitzt im halb verschlossenen Kolben (zur Vermeidung zu starken Verdampfens) auf dem Wasserbad 24 Stunden auf  $100^\circ$  und filtriert. Läßt sich nicht zur Kristallisation bringen und wird am besten durch Zusatz von 149 g KCl (2 Mol.) in  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  übergeführt. PIGEON (*a. a. O.*, 682). — S. wegen der Darst. der Säure-Lsg. auch die Angaben bei den Salzen ( $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  usw.). — Die purpurote Lsg. hinterläßt beim Abdampfen braunes in W. unl.  $\text{PtCl}_2$ . VAUQUELIN. Ueber

das Verhalten beim Verdampfen der Lsg. s. a. die Angaben von NILSON (I, 260) und MIOLATI u. PENDINI bei der Darst. von  $\text{HCl}, \text{PtCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})\text{Cl}_3$ . Ist in salzsaurer Lsg. völlig beständig. Bei 10-stündigem Erhitzen im Einschlußrohr auf  $120^\circ$  läßt sich nicht die geringste Abscheidung von Pt wahrnehmen. Bei Abwesenheit größerer Mengen HCl zeigt sich aber ein Zerfall in  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , Pt und HCl, der quantitativ wird, wenn man mit unzureichenden Mengen HCl oder gar in fast neutraler Lsg. erhitzt. Dabei entsteht aus  $\text{H}_2\text{PtCl}_4$  durch hydrolytische Wrkg. vermutlich zuerst  $\text{H}_2\text{PtOCl}_2$ , das dann weiter in Pt und  $\text{PtCl}_4, \text{H}_2\text{O}$  zerfällt. Denn, obwohl festes  $\text{PtCl}_2$  bis  $600^\circ$  bis  $700^\circ$  in Cl von Atm.-Druck mehrere Stunden lang erhitzt werden kann, ohne sich zu zers., erfolgt Zers. beim Erhitzen mit W. im geschlossenen Rohr schon bei  $120^\circ$ . L. WÖHLER u. F. MARTIN (*Z. Elektrochem.* 15, (1909) 791). NaOH fällt aus der Lsg. schwarzes  $\text{PtO}_x, \text{H}_2\text{O}$ . VAUQUELIN.

$\beta$ ) *Chloroplatinite*.  $\text{R}_2\text{PtCl}_4$ . — Zur Darst. der Salze aus der unreinen (noch etwas  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  mit KCl oder  $\text{NH}_4\text{Cl}$  enthaltenden) Säure sättigt man sie mit der dem  $\text{PtCl}_2$  entsprechenden Menge  $\text{BaCO}_3$  genau, wobei das viel leichter als das  $\text{BaPtCl}_4$  l.  $\text{BaPtCl}_6$  in der Mutterlauge zurückbleibt, reinigt durch einmaliges Umkristallisieren und setzt mit dem betreffenden Metallsulfat um. Oder man stellt erst durch die genau ber. Menge  $\text{H}_2\text{SO}_4$  die reine freie Säure dar. — Nur wenige Salze sind an der Luft beständig; die meisten zerfließen. Die Mehrzahl ist ll. in W. Sie kristallisieren erst bei großer Konz. der Lsgg., oft in schönen dunkelroten gut ausgebildeten großen und meßbaren Kristallen. Wenige nur sind wasserfrei. Die meisten enthalten Kristallwasser, oft in bedeutenden Mengen, das sie völlig oder zum Teil bei  $100^\circ$  verlieren, wobei sich mehrere zugleich in Chloroplatinid und freies Pt spalten. Wenige geben bei dieser Temp. auch HCl ab. Beim Abdampfen der Lsg. im Wasserbade bei Ggw. von freier HCl geht das Pt<sup>IV</sup> bisweilen zum Teil in Pt<sup>III</sup> über. Dies geschieht unter Reduktion des Pt und B. von Chloroplatinat, sogar unter dem Rezipienten der Luftpumpe. NILSON (I, 263).

B. *Platintrichloridchlorwasserstoff*.  $2\text{HCl}, \text{PtCl}_3$  [?]. — Läßt sich in freiem Zustande nicht gewinnen. Beim Einleiten von wenig Cl in gekühltes  $\text{H}_2\text{PtCl}_4$  kann man aber durch sofortige Zugabe von CsCl die gebildete Sesquistufe durch Fällung von  $\text{Cs}_2\text{PtCl}_5$  [siehe dieses] nachweisen, bevor ihre Zers. eintritt. L. WÖHLER u. F. MARTIN (*Ber.* 42, (1909) 4103).

C. *Platinchloridchlorwasserstoffe*. *Wasserstoffplatinchloride*. a)  $\text{HCl}, \text{PtCl}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ . — Ist  $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})\text{Cl}_5$  [s. 305]. A. MIOLATI u. J. BELLUCCI (*Z. anorg. Chem.* 26, (1901) 210). — Bildungswärme des krist. aus  $\text{PtCl}_4$  und  $\text{HCl}, 2\text{H}_2\text{O} + 10.46$  Kal. L. PIGEON (*Ann. Chim. Phys.* [7] 2, (1894) 468, 482 [im Folgenden mit a. a. O. bezeichnet]). — Man erhitzt  $\text{H}_2\text{PtCl}_6, 6\text{H}_2\text{O}$  in der Leere in Ggw. von KOH [Versuchsordnung im Original] 2 bis 3 Tage lang im Wasserbad auf  $100^\circ$ , wobei die Kristalle bei  $60^\circ$  in ihrem Kristallwasser schmelzen und eine sehr fl. Fl. geben, die dann Blasen entwickelt und endlich fest wird. PIGEON (*a. a. O.*, 446). — Rötlichbraune kristallinische Masse. PIGEON.

b)  $2\text{HCl}, \text{PtCl}_4, x\text{H}_2\text{O}$ . Bzw.  $\text{H}_2\text{PtCl}_6, x\text{H}_2\text{O}$ . (*Hexa-*)*Chloroplatinisäure*.  $\alpha$ ) *Mit 4 Mol. H}\_2\text{O}*. — Man gießt konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in der Kälte zu einer konz. salzsauren  $\text{PtCl}_4$ -Lsg., filtriert und trocknet auf porösem Porzellan. — Gelber Nd. von gut ausgebildeten mkr., energisch auf das polarisierte Licht wirkenden Kristallen. PIGEON (*a. a. O.*, 444).

a)	PIGEON.			b, a)	PIGEON.	
Pt	47.62	47.61	47.31	Pt	40.45	40.07
Cl	43.33	43.26	43.49	Cl	44.18	44.78
2H <sub>2</sub> O+H	9.05			H <sub>2</sub> O+H	15.37	
HPtCl <sub>5</sub> ,2H <sub>2</sub> O	100.00			H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> ,4H <sub>2</sub> O	100.00	

β) Mit 6 Mol. H<sub>2</sub>O. — Hierher gehören wahrscheinlich die Angaben von BOEDEKER (*Beziehungen zwischen D. und Zus. bei festen und liquiden Stoffen, Leipzig 1860; J. B. 1860, 17*) für PtCl<sub>4</sub>,8H<sub>2</sub>O und von W. W. MATHER (*Am. J. sci. (Sill.) 27, (1835) 262*) und PROTOPOPOFF (*Z. Chem. [2] 7, (1871) 616*) für PtCl<sub>4</sub>,10H<sub>2</sub>O. [Näheres S. 293 u. 294.] R. ENGEL (*Bull. soc. chim. [2] 50, (1888) 100; Ann. Chim. Phys. [6] 17, (1889) 364*); S. M. JÖRGENSEN (*ds. Handb., 6. Aufl., III, 1084*). — Diese Formel hat die möglichst wasserfreie Substanz. JÖRGENSEN (*a. a. O.; J. prakt. Chem. [2] 16, (1877) 346*). — Die Verb. hat die Konstitution (H.Cl.Cl)<sub>2</sub>Pt.Cl<sub>2</sub>+6H<sub>2</sub>O und ist zweckmäßig als *Platichlorosäure* zu bezeichnen. NILSON (*I, 184*). Ist zu betrachten als Verb. von HCl,2H<sub>2</sub>O mit einem Hydrat des PtCl<sub>4</sub>: (PtCl<sub>4</sub>,2H<sub>2</sub>O),2(HCl+2H<sub>2</sub>O), ENGEL (*Bull. soc. chim. [3] 1, 695; C.-B. 1889 II, 240*), bzw. PtCl<sub>4</sub>(HCl,2H<sub>2</sub>O)(HCl,2H<sub>2</sub>O)2H<sub>2</sub>O. PIGEON (*Compt. rend. 112, (1891) 1218*). — 1. Man gibt zu Platinschwamm in einem Kolben mit eingeschlossenem Stöpsel konz. HCl, leitet Cl hinzu, verschließt, schüttelt, gibt das Cl, in dem Maße wie es absorbiert wird, häufig nach und setzt die Behandlung mehrere Tage hindurch fort. PIGEON (*a. a. O., 439; s. a. Compt. rend. 110, (1890) 78*). — 2. Aus der Lsg. von Pt in konz. Königswasser, nach Entfernung sämtlicher HNO<sub>3</sub>, durch Zugabe von HCl und Erhitzen, beim Stehen neben CaO und konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. WEBER (*Ber. Berl. Akad. 1867, 77; Pogg. 131, 443; J. prakt. Chem. 101, 42; J. B. 1867, 319*). Durch Lösen von Pt in Königswasser dargestelltes kann Verunreinigungen von 2NOCl,PtCl<sub>4</sub> enthalten. [S. a. die Angaben unter (1) bei γ.] W. DITTMAR u. J. M'ARTHUR (*Trans. Edinb. Soc. 33, (1888) 564*). — 3. Man erhitzt (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> in einem geräumigen Kolben von hartem Glas oder einer Porzellanschale längere Zeit mit überschüssigem Königswasser und dampft mit HCl ab. FR. STOLBA (*Listy chemiké 12, 270; C.-B. 1888, 1024*). — 4. Man leitet bei 100° Cl andauernd in eine Suspension von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> in W. und verdampft die Fl., wenn KOH aus ihr kein NH<sub>3</sub> mehr frei macht, zur Trockne. PIGEON. Bildungswärme aus PtCl<sub>4</sub> und 2HCl,6H<sub>2</sub>O + 20.46 Kal., aus HCl,PtCl<sub>4</sub>,2H<sub>2</sub>O und HCl,4H<sub>2</sub>O + 10.00 Kal. PIGEON (*a. a. O., 482; Compt. rend. 110, (1890) 80*). — Nach (2) braunrote sehr zerfließliche Prismen. WEBER. Ist eines der beständigsten bekannten Chlorhydrate. Verliert zwar beim Erhitzen etwas HCl, aber gibt auch gleichzeitig H<sub>2</sub>O ab und zers. sich in PtCl<sub>2</sub> und Cl, bevor es HCl völlig abgeschieden hat. ENGEL. Verliert beim Erhitzen HCl und H<sub>2</sub>O nur schwierig und erst nahe bei der Temp., bei der zugleich PtCl<sub>2</sub> gebildet wird. WEBER. Verliert zwar bei 110° HCl, aber zugleich auch Cl. Der nicht zers. Anteil ist auch jetzt noch H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. H. TOPSÖE (*Danske Vidensk. Selsk. Forh. 1868, 123; Arch. phys. nat. [2] 35, 58; J. B. 1868, 273*). Bei stärkerem Erhitzen werden PtCl<sub>2</sub> und Pt erhalten. BERZELIUS. In der Leere entsteht bei 110° bis 115° kein PtCl<sub>2</sub>, selbst nicht bei 5 stündigem Erhitzen auf 170°. Bei 280° wird nur sehr wenig PtCl<sub>2</sub> [s. 287] gebildet; mehr erst bei der Temp. des sd. Hg. Gibt beim Erhitzen in der Leere bei Ggw. von KOH erst HCl,PtCl<sub>4</sub>,2H<sub>2</sub>O und dann PtCl<sub>2</sub>. [s. S. 298 u. 287.] PIGEON (*a. a. O., 446, 445*). HClO im Ueberschusse zers. nicht. TOPSÖE. Die maximale Menge W., die die Verb. in einigen Tagen an der Luft aufnimmt, beträgt 47.82% (ber. für das Hydrat mit 2H<sub>2</sub>O: 47.97). H. W. HAKE (*Proc. Chem. Soc. 12, (1896) 34; s. auch Proc. Chem. Soc. 13, (1897) 147*). L. [in teilweise oder ganz entwässertem Zustande? JÖRGENSEN (*ds. Handb., 6. Aufl., III, 1083*)] in W. unter Entw. von Wärme. BERZELIUS. Lösungswärme + 4.34 Kal. PIGEON (*a. a. O., 469, 482*). — Gef. 20.85% H<sub>2</sub>O. HAKE.

		PIGEON.		WEBER.		JÖRGENSEN.
	nach	*)	(2)			*)
Pt	37.64	38.22	37.65	37.88	37.70	38.15
Cl	41.10	40.63	40.73	40.33	40.55	40.67
H + H <sub>2</sub> O	21.26					
2HCl, PtCl <sub>4</sub> , 6H <sub>2</sub> O		100.00				

\*) Angabe, nach welcher Darst. das analysierte Prod. erhalten wurde, fehlt im Original. Auch TOPSÖE fand dieselbe Zus. JÖRGENSEN.

γ) *Lösungen.* — [S. a. die Angaben bei Lsgg. von PtCl<sub>4</sub>, S. 296.] — γ<sup>1</sup>) *Charakter.* H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> ist als eine zweibasische Wasserstoffsäure aufzufassen. Die „Doppelchloride“ sind Salze dieser Säure. Die Größe der Neutralisationswärme des H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> (27 216, 27 240, 27 336 cal. mit 2, 4, 6 Aeq. NaOH) ist gleich derjenigen der starken Wasserstoffsäuren. J. THOMSEN (*Pogg.* 139, (1870) 214 [I]; 143, (1871) 533; *J. prakt. Chem.* [2] 15, (1877) 436). Der durch Metall ersetzbare H sitzt direkt am Platin. P. KLASON (*Ber.* 28, (1895) 1484). Zeigt (auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen) gut ausgeprägt das Verhalten zweibasischer Säuren. Die Salze sind nicht molekulare, sondern atomistische Verbindungen. P. WALDEN (*Z. physik. Chem.* 2, (1887) 77). Die B. des Ions PtCl<sub>6</sub>“ wird durch die Annahme verständlich, daß das vierwertige Pt-At. zwei Paar Neutralvalenzen [Näheres im Original] trägt, von denen durch den Eintritt von zwei Cl die positiven Elektronen ausgetauscht werden. L. SPIEGEL (*Z. anorg. Chem.* 29, 365; *C.-B.* 1902 I, 699).

γ<sup>2</sup>) *Darstellung.* — [Vgl. a. die Darst.-Methoden des Metalls.] — 1. Man löst Pt in konz. Königswasser und entfernt durch Zusatz von HCl und Erhitzen die gesamte HNO<sub>3</sub>. [Aeltere Angabe.] Zur Lsg. ist die Ggw. von HNO<sub>2</sub> erforderlich. Platinschwamm wird selbst bei 125° durch ein salpetrigsäurefreies Gemisch von HNO<sub>3</sub> und KClO<sub>3</sub> nicht angegriffen und durch k. verd. Königswasser erst bei Zusatz von KNO<sub>2</sub>. MILLON (*Compt. rend.* 14, (1842) 906). Sehr überschüssiges Königswasser, ROGERS u. BOYÉ, oder rauchende HNO<sub>3</sub>, WEBER, erzeugen PtCl<sub>4</sub>.2NOCl [S. 311]. — 2. Man zerkleinert metallische Platinrückstände, befreit sie, zusammen mit ebenfalls zu verwendendem Platinschwamm, durch Kochen mit HCl von anhängenden Verunreinigungen, löst in einem geräumigen Kolben in konz. Königswasser unter Erwärmung (fast 3 Tage), dampft die tiefbraune, fast undurchsichtige Lsg. zur Befreiung von dem größten Teil der HNO<sub>3</sub> ein, versetzt mit NaOH zur stark alkal. Rk., kocht längere Zeit, wobei die alkal. Rk. unter B. von NaClO immer mehr verschwindet, gibt, zur Zerstörung des NaClO, etwas A. hinzu, säuert die braune wolkig getrübbte Fl. mit HCl an, filtriert vom olivengrünen, wesentlich aus IrCl<sub>3</sub> bestehenden, Nd. ab, fällt aus der schön gelbrotten Lsg. das Pt mit NH<sub>4</sub>Cl als rein gelbes (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, glüht im Kohlenfeuer, kocht mehrfach mit reiner verd. HCl aus, dekantiert mit h. dest. W., löst in einem Hartglaskolben mit Königswasser, das mit dem doppelten Vol. W. verd. ist, unter Erwärmung auf dem Wasserbade, trennt nach 12 Stunden die Lsg. von dem geringen Rückstand, dampft unter langsamem Einleiten von Cl und häufigerem Zusatz von reiner konz. HCl wiederholt ab und verd. endlich auf 400 ccm (bei 127 g Platinschwamm). Die Lsg. diene zu At.-Gew.-Best. mit Hilfe von Doppelsalzen. K. SEUBERT (*Ann.* 207, (1881) 8). Dauert lange. DITTMAR u. M'ARTHUR (*Trans. Edinb. Soc.* 33, (1888) 564). — 3. Man bringt Platinschwamm in einer Glasflasche mit eingeschlifffnem Stöpsel von etwa 2 l Inhalt mit rauchender HCl zusammen, leitet reines Cl ein, verschließt, läßt 12 Stunden stehen, führt wieder Cl zu, und so fort, bis das Pt völlig oder fast völlig gelöst ist. Dann dekantiert man die Lsg., sättigt sie mit Cl, verdampft auf dem Wasserbade zur Verjagung des überschüssigen Cl und verd. auf das gewünschte Vol. DITTMAR u. M'ARTHUR. S. a. PIGEON (*a. a. O.*,

439). — 4. Man löst Platinspäne oder -schwamm in Königswasser, entfernt die überschüssige Säure durch Neutralisation oder Verdampfen, reduziert die Lsg. durch Zn oder (besser) Alkaliformiat, dekantiert, wäscht zur Entfernung des Fe mit wenig verd. HCl und löst den Platinschwamm als Anode in konz. HCl mit 8 bis 10 Amp. (Platinkathode in einem porösen Tonzylinder). So wurden in  $4\frac{1}{2}$  Stunden 64 g Pt als  $H_2PtCl_6$  gelöst (ber. für 36 Amp. 65 g). [Ueber die Entfernung der Lsg. aus dem Elektrolysierapparat und über diesen s. das Original.] Beim Konz. der erhaltenen verd. Lsg. leitet man kurze Zeit Cl hindurch, um vor der Ggw. von etwa doch gebildeten Pt-Verbb. sicher zu sein. H. C. P. WEBER (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 29; *Bull. Bur. Stand.* **4**, (1908) 365). — 5. Man leitet Cl durch in sd. W. verteiltes  $(NH_3)_2PtCl_6$ , bis das gesamte  $NH_3$  zerstört ist. VAUQUELIN. — 6. Man reduziert die alkoh. Waschl. von der Darst. des  $K_2PtCl_6$  unter Kochen mit  $Na_2CO_3$ , trägt während der Reduktion  $K_2PtCl_6$  ein, wobei es auch reduziert wird, wäscht den Platinmohr in der Porzellanschale durch Dekantieren mit HCl und W. völlig frei von  $H_2SO_4$  und K-Salzen und glüht. Man kann auch mit NaOH und verschiedenen organischen Substanzen (Glycerin, Ameisensäure, Traubenzucker usw.) arbeiten; wenn  $K_2PtCl_6$  allein reduziert werden soll, mit NaOH der D. 1.2 und 8% Glycerin. Bei Verwendung von KOH wird der Nd. stark K-haltig und schwer anwaschbar. Den reinen Platinschwamm digeriert man zunächst bei mäßiger Wärme mit überschüssiger HCl und fügt dann nach und nach  $HNO_3$  zu. Die stark konz. Lsg. enthält stets  $PtCl_2$ , das bei niedrigerer Temp. auf dem Wasserbade durch Zusatz von rauchender HCl und wenig  $HNO_3$  in  $H_2PtCl_6$  übergeführt wird. Ein etwa vorhandener Ueberschuß von  $HNO_3$  muß durch abwechselnden Zusatz von HCl und W. fortgeschafft werden, weil durch dessen Ggw. die B. von  $PtCl_4$ ,  $2NOCl$  bedingt und Kristallisation des  $PtCl_4$  befördert wird. H. PRECHT (*Z. anal. Chem.* **18**, (1879) 509). — Bildungswärme der Lsg. aus  $PtCl_4$  und  $2HCl + 24.8$  Kal. PIGEON (*Compt. rend.* **112**, (1891) 793). Von der Bindungswärme können höchstens 49% in elektrische Energie übergehen. F. BRAUN (*Wied. Ann.* **17**, (1882) 633).

$\gamma^3$  Eigenschaften. — Die wss., mit Lackmus sauer reagierende Lsg. ist rotgelb. Eine braune Farbe kann von  $PtCl_2$  oder Ir stammen. BERZELIUS. Schön goldgelb, sehr hell, in dünner Schicht auf Porzellan stark gelb. SEUBERT. Die Molekularextinktion und der Verlauf der gesamten Lichtabsorption bis ins Ultraviolett in Lsgg. in W., Methylalkohol und A. [Zahlenangaben und Kurven im Original] zeigen die auf dem Komplex  $PtCl_6$  beruhende optische Gleichartigkeit der Säure und ihrer Alkalisalze. A. HANTZSCH (*Ber.* **41**, (1908) 1219 [I]). Wiederholung dieser Verss. mit Verbesserung der Werte für die Molekularextinktion, Ausdehnung der aufgenommenen Absorptionskurven weiter in das Rot hinein und Unters. des Einflusses der Temp.: HANTZSCH (*Z. physik. Chem.* **72**, (1910) 363, 375 [II]). Sehr verd. Lsgg. zeigen nach starker Lichthydrolyse dieselben optischen Erscheinungen wie die Lsg. von  $PtCl_4 \cdot H_2O$ . Wahrscheinlich also bewirkt das Licht trotz der Anwesenheit der 6 Cl-At. die Abspaltung des Pt. Jedoch widersteht die Verb. schon bei einer Konz. von  $\frac{1}{100}$  n. dem Lichte bis auf eine kleine Einw., wie aus Messungen der elektrischen Leitfähigkeit hervorgeht. Eine  $n_{10}$ -Lsg. ist vollständig geschützt. [Ansührliche Angaben im Original.] F. KOHLRAUSCH (*Z. physik. Chem.* **33**, (1900) 266; *Ann. Phys. Beibl.* **24**, (1900) 801). Das elektrische Aequivalentleitvermögen in verd. Zustände ist nicht viel anders wie das sonstiger starker Säuren ( $HCl$ ,  $H_2SO_4$ ,  $H_2SeO_4$ ). Die Kurve ist ähnlich glatt wie die einbasischer Säuren. Verd., durch Einw. von Licht zers. Lsgg. haben fast dreimal größeres Leitvermögen als nicht zers., als ob sämtliches Cl als HCl vorhanden wäre. [Ausführliche Angaben im Original, wo auch (S. 278) Temp.-Koeffizienten für das Leitvermögen angegeben sind.] KOHLRAUSCH (*a. a. O.*, 269 bzw. 802). Ist die Leitfähigkeit der sehr verd. durch das Licht noch nicht veränderten Lsg. gleich  $\mu_A$ , die der vollständig veränderten Lsg. gleich  $\mu_B$ , und beträgt die Leitfähigkeit zu irgendeiner Zeit  $t$   $\mu$ , so hat sich zu dieser Zeit die Menge  $x = (\mu - \mu_A) : (\mu_B - \mu_A)$  umgesetzt. Eine kine-

tische Unters. der Geschwindigkeit der Umsetzung in den Lsgg. von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (und  $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})\text{Cl}_5$ ,  $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_2\text{Cl}_4$  und  $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_3\text{Cl}_3$ ) ergibt, daß die Umsetzung bimolekular verläuft. Ueber die Art und Weise der Umwandlung ist nichts bekannt. M. BOLL u. P. JOB (*Compt. rend.* 154, 881; *C.-B.* 1912 II, 2038). Die photochemische Hydrolyse der Platinchlorwasserstoffsäuren läßt sich durch die folgende allgemeine Gleichung darstellen:  $2\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_{6-n}\text{Cl}_n + (2n-1)\text{H}_2\text{O} = (2n-1)\text{HCl} + \text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_5\text{Cl.H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ , wo  $n = 6, 5, 4, 2$  oder 1 ist. Die Leitfähigkeit ist sehr gering. Die Lsgg. halten sich einige Zeit, um dann einen rotbraunen flockigen Nd. abzuschleiden:  $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_5\text{Cl.H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6 + \text{HCl}$ . JOB u. BOLL (*Compt. rend.* 155, 826; *C.-B.* 1912 II, 2038). Auf die weiteren Unters. von BOLL (*Compt. rend.* 156, 691; 157, 115; *C.-B.* 1913 I, 1654; II, 926) über die Zers. von Platinchlorwasserstoffsäuren durch monochromatisches Licht kann hier nur hingewiesen werden. [S. a. die Angaben bei  $\text{PtCl}_4$ -Lsgg.] Die Zers. von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  und  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  in rein wss. Lsg. beim längeren Erhitzen (wohl nach  $(\text{PtCl}_6)'' + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{Pt}(\text{OH})\text{Cl}_5)'' + \text{HCl}$ ) geht auch aus der optischen Veränderung nach dem Erkalten hervor. In salzsaurer Lsg. erfolgt diese Zers. nicht, wohl aber nimmt die Absorption in solchen Lsgg. beim Erhitzen etwas zu. [Zahlen im Original.] HANTZSCH (II, 375). — Ueber die Prodd. der Einw. von  $\text{NH}_3$  auf eine durch  $\text{SO}_2$  reduzierte Lsg. von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  s. die Angaben von PEYRONE bei den Platiaken unbekannter Natur. —  $\text{BaO}_2$  entwickelt O und scheidet einen Nd. ab, der Ba, Pt und Cl enthält, ebenso wie das (auch nach Zugabe eines großen Ueberschusses von  $\text{BaO}_2$  noch gelbe) Filtrat, das nach dem Einengen auf Zusatz von abs. A.  $\text{BaPtCl}_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  [s. dieses] ausfallen läßt. W. KWASNIK (*Arch. Pharm.* 229, (1891) 578). — Einw. von  $\text{AgNO}_3$ : [Die folgenden Angaben zitiert nach R. ENGEL (*Ann. Chim. Phys.* [6] 17, (1889) 364) und nach S. M. JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 16, (1877) 349).] Es bildet sich ein gelber Nd., FOURCROY (*Système des connaissances chim.* VI, 433 (*Ann.* IX)); ein graugelber Nd. von  $2\text{AgCl.PtCl}_4$ , BERZELIUS (*Lärobok* 1812, II, 431); quantitativ ein Gemisch von  $\text{AgCl}$  und  $\text{PtCl}_4$ , aus dem durch  $\text{HCl}$  das  $\text{PtCl}_4$  wieder herausgelöst wird, DUMAS (*Traité Chim.* III, 766); eine Verb. von  $\text{AgCl}$  und Platinioxychlorid, VAUQUELIN (*Ann. Chim. Phys.* 5, (1817) 268);  $\text{AgCl}$  und  $\text{Pt}(\text{NO}_3)_4$ , CAHOURS (*Traité Chim.* II, 556);  $\text{AgCl.PtCl}_2$ , COMAILLE (*Compt. rend.* 63, (1866) 553; *Bull. soc. chim.* [2] 6, (1866) 262), NORTON (*J. prakt. Chem.* [2] 2, (1870) 469);  $2\text{AgCl.PtCl}_4$ , während salzsäurefreies  $\text{PtCl}_4$  in der Lsg. bleibt und durch Verdunsten als  $\text{PtCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  gewonnen werden kann. NORTON (*J. prakt. Chem.* [2] 5, (1872) 365). Die Rk. verläuft in der Kälte nach  $2\text{HCl.PtCl}_4 + 2\text{AgNO}_3 = 2\text{AgCl.PtCl}_4 + 2\text{HNO}_3$ , in der Hitze (bei sehr langem Erhitzen geht sie noch weiter) nach  $2\text{HCl.PtCl}_4 + 4\text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (bzw.  $2\text{H}_2\text{O}$ ) =  $2\text{AgCl} + 2\text{AgCl.PtOCl}_2$  (bzw.  $2\text{AgCl.Pt}(\text{OH})_2\text{Cl}_2 + 4\text{HNO}_3$ . [Näheres im Original.] JÖRGENSEN (*a. a. O.*, 349). [Nähere Angaben siehe bei Pt + Ag.] Die Angaben von JÖRGENSEN wurden bestätigt von W. HITTORF u. H. SALKOWSKI (*Z. physik. Chem.* 28, (1899) 548) und von A. MIOLATI (*J. prakt. Chem.* [2] 77, (1908) 450).  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. (2 Mol.: 1 Mol.  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ) liefert zunächst  $\text{Ag}_2\text{PtCl}_6$ , das dann durch das W. zers. wird. [Theoretisches im Original.] PIGEON (*a. a. O.*, 485).  $\text{NH}_2\text{HgCl}$  in  $\text{NH}_3$ -Lsg. gibt mit verd.  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ -Lsg. einen gelben kristallinischen Nd. von  $\text{NH}_2\text{HgCl.PtCl}_4$ . [s. dieses.] H. SAHA u. K. N. CHOUDHURY (*Z. anorg. Chem.* 86, (1914) 228). — Die abs. alkoh. Lsg. des entwässerten  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  hinterläßt in der Leere rotgelbe Kristalle von  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2\text{Cl}_4]$ . [S. bei den Diamminplatinisalen (Platiaken).] SCHÜTZENBERGER (*Ann. Chim. Phys.* [4] 21, (1870) 362).

δ) Chloroplatinate. — Lassen sich in 3 Gruppen teilen: 1. Der Cl-Gehalt des  $\text{PtCl}_4$  ist doppelt so groß wie der des basischen Chlorids: normale Chloroplatinate der ein- und zweiwertigen Metalle  $2\text{R}^I\text{Cl.PtCl}_4$  und  $\text{R}^I\text{Cl}_2.\text{PtCl}_4$ . 2. Der Cl-Gehalt des  $\text{PtCl}_4$  ist  $\frac{1}{3}$  so groß wie der des basischen Chlorids: die  $\frac{2}{3}$ -Chloroplatinate der dreiwertigen Metalle  $\text{R}^{III}\text{Cl}_3.\text{PtCl}_4$ . 3. Der Cl-Gehalt des  $\text{PtCl}_4$  und des basischen Chlorids ist gleich groß: die  $\frac{1}{2}$ -Chloroplatinate der vierwertigen Metalle  $\text{R}^{IV}\text{Cl}_4.\text{PtCl}_4$ . L. F. NILSON



(*Nova Acta Upsal.* [3] 1877, 46; *J. prakt. Chem.* [2] 15, (1877) 191; *Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 1876, No. 7, 4). Nach Ergebnissen der Elektrolyse sind die Chloroplatinate als einfache Salze zu betrachten. Eine Trennung der Verb. in die beiden einzelnen sie zusammensetzenden Chloride in der Lsg. ist nicht anzunehmen. F. MORGES (*Gazz. chim. ital.* 8, (1878) 479). Sie sind atomistische, nicht mol. Verb. P. WALDEN (*Z. physik. Chem.* 2, (1887) 77). — K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> und Na<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> sind schon bei Zimmer-Temp. existenzfähig. MgPtCl<sub>6</sub>.6H<sub>2</sub>O krist. bei derselben Temp. aus, bei niedrigerer Temp. mit 12 Mol. H<sub>2</sub>O. BaPtCl<sub>6</sub> entsteht erst oberhalb 80°. P. ROHLAND (*Z. anal. Chem.* 49, (1910) 359 [III]). Die B. der Salze von H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> scheint von der Natur des betreffenden Alkali- oder Erdalkalihalogenids abhängig und außerdem eine Funktion der Temp. zu sein. — Unl. in Aether. Methyl- (D.<sup>15</sup> 0.790) und Aethylalkohol (D.<sup>15</sup> 0.8035) zerlegen in die Bestandteile, Halogenid und PtCl<sub>4</sub>. Sind beide Bestandteile l., so ist diese Dissoziation äußerlich nicht wahrzunehmen, so beim CaPtCl<sub>6</sub> und MgPtCl<sub>6</sub>; wohl aber beim Na<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> und BaPtCl<sub>6</sub>, bei denen NaCl und BaCl<sub>2</sub> eine geringere Löslichkeit als PtCl<sub>4</sub> besitzen. ROHLAND (III, 360; *Z. anorg. Chem.* 15, (1897) 415). Bei PbPtCl<sub>6</sub> wird die sichtbare Zers. schon durch W. herbeigeführt, wegen der Schwerlöslichkeit des PbCl<sub>2</sub>, das sich in keilförmigen Kristallen abscheidet, in diesem. ROHLAND (III; *Z. anorg. Chem.* 16, (1898) 306). Durch Aufnahme der Absorptionskurven von Chloroplatinaten ließen sich Verunreinigungen (z. B. durch Na<sub>2</sub>Pt(OH)Cl<sub>5</sub>) von selbst sehr gut krist. Handelspräparaten nachweisen. HANTZSCH (II, 365).

**III. Platin, Chlor und Sauerstoff.** A. *Platooxychlorid.* 3PtO,PtCl<sub>2</sub>. — Man kocht die Lsg. von PtCl<sub>4</sub> mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> fast zur Trockne ein, wobei viel HCl entweicht und ein schwarzes Pulver zurückbleibt, das man mit W. wäscht. Die Fl. enthält Platinisulfat und H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. — Gibt bei Rotglut Cl und O ab und hinterläßt Pt. Scheint in KOH l. zu sein. NH<sub>3</sub> verwandelt in einen explodierenden Körper. HCl löst als H<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>. — Gef. 87.14% Pt, 7.54 Cl (ber. 86.94, 7.78). KANE (*Trans. Roy. Soc.* 13<sup>2</sup>, (1842) 298).

B. *Metaplatinioxyd-Chlorwasserstoff.* Bzw. *Chlorhydratmetaplatinat.* (PtO<sub>2</sub>)<sub>5</sub>, 2HCl,9H<sub>2</sub>O. — Man sättigt allmählich, in dem Maße wie völlige Lsg. stattfindet, eine 60° w.  $\frac{1}{10}$  n. (4 g Pt enthaltende) Lsg. von H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> mit frisch gefälltem PtO<sub>2</sub>, wovon erst nach einem Monat nichts mehr aufgenommen wird. Die völlig klare sehr dunkelrote stark sauer reagierende Lsg. trübt sich weder beim Verdünnen noch beim Kochen; gibt mit Alkalisalzen einen in reinem W. l. Nd.; wird sd. (nicht k.) von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und HNO<sub>3</sub> gefällt; gibt mit AgNO<sub>3</sub> die Verb. AgCl,(PtO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>,3HCl,4H<sub>2</sub>O [siehe diese]; trocknet beim Verdunsten in der Leere zu roten fast schwarzen in W. völlig l. Schuppen ein, die beim Anfeuchten lebhaft nach allen Richtungen zersprengt werden und stets Pt:Cl im Verhältnis 1:1 (0.98, 1.00, 0.99, 0.95, 1.1) enthalten. Die gesättigte verd. Lsg. bringt man auf den Dialysator, wobei sehr schnell eine Pt-Cl-Verb. ( $\frac{1}{8}$  der Gesamtmenge des vorhandenen Pt) und HCl durchgehen, und setzt die Dialyse 6 Wochen fort, bis kein Cl mehr im Dialysen-W. nachzuweisen ist. [Näheres im Original.] Danach ist die zurückgebliebene Fl. sehr dunkelrot, reagiert sauer und ist im durchgehenden Lichte durchsichtig, im reflektierten trübe. Bisweilen koaguliert sie von selbst, immer durch geringe Temp.-Erhöhung oder Zufügung einer kleinen Menge Alkalisulfat oder -chlorid. Man trocknet bei 100°. — Rotbraune sehr dichte M. Kann allmählich auf 180° erhitzt werden, ohne HCl zu verlieren. Gegen 220° beginnt Zers. unter Cl-Entw. und B. einer merklichen Menge PtCl<sub>2</sub>. K. W. löst nicht, sd. entzieht sehr langsam HCl unter B. von (PtO<sub>2</sub>,H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub> (in 14 Tagen). [Analysen S. 259.] Langsam l. in HCl zu etwas H<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> enthaltendem H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. M. BLONDEL (*Ann. Chim. Phys.* [8] 6, (1905) 100).

		BLONDEL.	
Pt	71.12	70.95	71.80
O	11.70	11.65 (ber.)	11.81 (ber.)
HCl	5.32	5.31	5.24
H <sub>2</sub> O	11.86		
(PtO <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> , 2HCl, 9H <sub>2</sub> O		100.00	

C. *Chlorplatinsäuren*. [Besser: *Oxychlorplatinsäuren*.] C<sup>1</sup>. *Allgemeines*. — Die Acidität nimmt von Tetrachlorplatinisäure (H<sub>2</sub>PtOCl<sub>4</sub>) über die Trichlor-säure des dreiwertigen Platins (H<sub>2</sub>PtOCl<sub>3</sub>) zur Dichlorplatosäure (H<sub>2</sub>PtOCl<sub>2</sub>) ab. Die Verbb. sind so starke Säuren, daß eine konz. Lsg. von PtCl<sub>4</sub> in W. das Filter, ähnlich konz. HCl, zerstört. L. WÖHLER u. F. MARTIN (*Ber.* 42, (1909) 3961); MARTIN (*Dissert., Karlsruhe* 1909).

C<sup>2</sup>. *Des zweiwertigen Platins. Trichlorplatosäure*. H<sub>2</sub>Pt(OH)Cl<sub>3</sub>. *In Lösung*. — [S. a. HCl, PtCl<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O (S. 297).] — Man verdampft eine Lsg. von H<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> in W. (dargestellt aus Baryumplatin und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder Silberplatin und HCl) zuerst bei 50°, dann in der Leere über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und KOH bis zu konstantem Gew. des Rückstands. Verdampft man nur bei 50° bis 60° und erhitzt den Rückstand bei derselben Temp., bis kein Geruch nach HCl mehr wahrzunehmen ist, so ist zwar die Verb. HCl, PtCl<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O (die in Lsg. die Verb. H<sub>2</sub>Pt(OH)Cl<sub>3</sub> darstellt) vorhanden, doch stark mit PtCl<sub>2</sub> verunreinigt. Man filtriert die Lsg. des Rückstandes in W. mehrfach durch doppelte Filter. — Rotbraune Lsg. mit deutlich saurer Rk. Die Acetate des Pb und Ag fällen. [S. bei Ag<sub>2</sub>[Pt(OH)Cl<sub>3</sub>] und Pb[Pt(OH)Cl<sub>3</sub>].] A. MIOLATI mit U. PENDINI (*Z. anorg. Chem.* 33, (1903) 264).

C<sup>3</sup>. *Des dreiwertigen Platins*. H<sub>2</sub>PtOCl<sub>3</sub>(?). — Bildet sich, wenn man wss. PtCl<sub>4</sub> mit SO<sub>2</sub> reduziert (wobei H<sub>2</sub>PtOCl<sub>2</sub> entsteht) und die Lsg. mit wss. PtCl<sub>4</sub>-Lsg. zusammenbringt. Leicht nachweisbar durch die charakteristische grüne Fällung mit CsCl [vgl. Cs<sub>2</sub>PtCl<sub>5</sub>]. WÖHLER u. MARTIN (*a. a. O.*, 4106).

C<sup>4</sup>. *Des vierwertigen Platins*. — Die folgenden Säuren sind sämtlich als von H<sub>2</sub>PtO<sub>3</sub>, xH<sub>2</sub>O abgeleitet zu betrachten, indem mehr oder weniger O durch Cl ersetzt ist. MIOLATI (*Z. anorg. Chem.* 22, (1900) 464).

a) *Monochlorplatinsäuren*. α) H<sub>2</sub>PtO<sub>2</sub>(OH)Cl[?]. *Bzw.* Pt(OH)<sub>3</sub>Cl(?). — Wahrscheinlich erhält man diese Verb. rein oder mit Pt(OH)<sub>4</sub> gemengt als fast unl. amorphen Rückstand, wenn man die wss. Lsg. von PtCl<sub>4</sub>, 5H<sub>2</sub>O mit genau 1 Mol. NH<sub>3</sub> versetzt, auf dem Wasserbad zur Trockne dampft, mit W. auszieht, nach dem Filtrieren nochmals mit 1 Mol. NH<sub>3</sub> versetzt und auf dem Wasserbad verdunstet. S. M. JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 16, (1877) 352).

β) H<sub>2</sub>Pt(OH)<sub>5</sub>Cl. *In Lösung*. — Man zers. 1 g BaPt(OH)<sub>5</sub>Cl, H<sub>2</sub>O mit 35 ccm n/10-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in der Kälte unter häufigem Schütteln. Nach 24 Stunden ist H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nicht mehr nachzuweisen. — Rotgelbliche mehrere Tage völlig klar bleibende Lsg. mit deutlich saurer Rk. Zers. in der Kälte allmählich die Karbonate. Das Vorhandensein einer zweibasischen Säure in der Lsg. konnte titrimetrisch [Zahlen in Original] durch Neutralisation mit 0.1 n. NaOH festgestellt werden. Die Hydrate der Erdalkalien und die Acetate von Schwermetallen (Ag, Tl, Pb, Hg) liefern die entsprechenden Salze [s. bei diesen]. Bei Neutralisation mit NaOH und LiOH erhält man nur klebrige und zerfließliche Rückstände. — G.f. Pt: Cl = 1:0.987 (ber. 1:1). MIOLATI mit J. BELLUCCI (*Z. anorg. Chem.* 33, (1903) 262); BELLUCCI (*Atti dei Linc. Rend.* [5] 11, (1902) II, 274; *Gazz. chim. ital.* 33, (1903) I, 145).

b) *Dichlorplatinsäuren.*  $\alpha\text{H}_2\text{PtO}_2\text{Cl}_2$ . *Bzw.*  $\text{Pt}(\text{OH})_2\text{Cl}_2$ . — Man versetzt die wss. Lsg. von  $\text{PtCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  mit 1 Mol.  $\text{NH}_3$ , dampft ab, zieht mit k. W. aus, dampft wieder ein, zieht nochmals aus, verdampft auf dem Wasserbade und trocknet bei  $100^\circ$  im Luftbad. — Tief braunschwarz, fast schwarz, glänzend, amorph, spröde. Äußerst hygroskopisch. Sll. in W. — Enthält noch Spuren von  $\text{NH}_3$ . JÖRGENSEN (*a. a. O.*, 353).

	Berechnet	JÖRGENSEN. Gefunden.	
Pt	65.35	64.35	64.42
Cl	23.43	24.75	

$\beta$ )  $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_4\text{Cl}_2$ . *In Lösung.* — Ist in der wss. Lsg. von  $\alpha$ ) enthalten. (S. z. B. die Salze mit Ag und Pb.) MIOLATI u. PENDINI (*a. a. O.*, 254). — 1. Man behandelt reinen in konz. HCl suspendierten Platinmohr oder -schwamm mit Cl, reinigt  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  durch mehrfaches Umkristallisieren, behandelt mit 2 Mol.  $\text{AgNO}_3$  in der Kälte, sammelt, wäscht mit Eiswasser, zers. mit h. W. auf dem Wasserbade, behandelt die Tetrachlorplatinsäure mit 2 Mol.  $\text{AgNO}_3$ , wäscht und kocht 3 Stunden über offener Flamme mit dest. W. oder 8 Stunden auf dem Wasserbad. Ausbeute 80 bis 90%, während sie bei Darst. durch Behandeln von Tetrachlorplatinsäure mit  $\text{NH}_3$  theoretisch nur 50% beträgt. J. JACOBSEN (*Compt. rend.* 149, (1909) 575). — 2. Man behandelt  $\text{PtO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  bei  $0^\circ$  mit verd. HCl (1:5 Vol.), wobei sich das Oxyd nur sehr langsam löst, ohne zunächst Chlorplatinsäure zu bilden, und trennt die Lsg. zur rechten Zeit vom ungelösten  $\text{PtO}_2$ . BLONDEL (*a. a. O.*, 96). — 3. Man versetzt [vgl. JÖRGENSEN bei  $\alpha$ ] von HCl freies  $\text{PtCl}_4$  in der Kälte allmählich mit der ber. Menge von 0.1 n.  $\text{NH}_3$  (1 Mol.  $\text{NH}_3$  auf 1 Mol. Säure), dampft auf dem Wasserbade ein, nimmt den Rückstand mit möglichst wenig W. auf, filtriert das ungelöste  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  ab, dampft wieder zur Trockne ein, nimmt mit sehr wenig W. auf, wiederholt dies drei- bis viermal, bis sich kein  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  mehr bildet (bei Aufnahme mit wss. A. statt mit W. findet teilweise Reduktion zu Pt statt), und löst die fast schwarze glänzende leicht zerbrechliche sehr hygroskopische M. (sehr leicht) in W. zu einer rotbraunen deutlich sauer reagierenden Lösung. MIOLATI u. PENDINI. — Die feste Verb. ist nicht darstellbar, da sie schon bei  $0^\circ$  äußerst unbeständig ist und schnell zu  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  zers. wird. Die unzers. stark saure Lsg. läßt bei Verd. mit W. völlig chlorfreies  $\text{PtO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ausfallen. Wird durch konz. HCl gefällt und dann als  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  gelöst. BLONDEL. Überschüssiges  $\text{NH}_3$  färbt dunkel, bis sich nach einiger Zeit ein brauner flockiger Nd. (vom Aussehen des frisch gefällten Ferrihydroxyds) abscheidet, dessen B. durch mäßiges Erhitzen beschleunigt wird. [Näheres s. bei  $(\text{OH})_5\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Pt}(\text{OH})_5$  unter den Platiaken unbekannter Konstitution.] JACOBSEN. KCl gibt keinen Nd. von  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ . Andere Alkalichloride und -nitrate liefern einen gelatinösen Nd., der in viel W. l. ist. BLONDEL. — Gef. 73.53% Pt, 26.47 Cl (ber. für  $\text{PtCl}_2$  73.33, 26.67). JACOBSEN. Analysen konnten nicht ausgeführt werden. Die Zus. der Verb. wird aus der Analogie mit  $\text{Pt}(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  [s. dieses (S. 278)] geschlossen. BLONDEL.

c) *Tetrachlorplatinsäure.*  $\text{H}_2\text{PtOCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . — Aus  $\text{PtCl}_4$  beim Liegen an der Luft. — Hellgelb. — Gef. 45.36% Pt, 33.03 Cl (ber. 45.65, 33.23). A. ROSENHEIM u. W. LOEWENSTAMM (*Z. anorg. Chem.* 37, (1903) 404).

d) *Pentachlorplatinsäure.*  $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})\text{Cl}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . — Die Verb. ist die von PIGEON als  $\text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [S. 298] bezeichnete. — Man erhitzt  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  in einer flachen breiten Porzellanschale zwischen zwei mit geschm. KOH beschickten Schalen in einem Vakuumtrockenschrank (bei einem Druck, der durch eine kontinuierlich wirkende Wasserstrahlpumpe ständig unter 100 mm gehalten wird) auf  $98^\circ$

bis 99°, erneuert nach eintägigem Erhitzen das KOH und erhitzt noch 1½ Tage. — Rotbraun. Schm. auf dem Wasserbade. Aeußerst zerfließlich (nur in der trocknen Leere aufzubewahren). Die wss. Lsg. ist braungelb (weniger braun als wss. H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>) und etwas trübe, von deutlich saurer Rk. (zers. Karbonate in der Kälte). Leitfähigkeit  $\mu$  (in reciproken Ohm) für die Verd.  $\nu$  (auf 1 g-Mol.) bei 25°:

$\nu$	32	64	128	256	512	1024
$\mu_1$	282.9	304.0	329.3	359.3	392.6	430.5
$\mu_2$	292.0	313.4	338.4	366.8	400.3	442.2
$\mu_3$	296.9	321.6	343.9	375.4	404.5	437.8

Die Veränderung der Leitfähigkeit beruht wohl auf Hydrolyse. Aus den Zahlen [Vergleich mit H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>] folgt, daß die Säure zweibasisch ist, ebenso aus dem acidimetrischen Verhalten der Lsgg. bei Titration mit n/10. NaOH und Phenolphthalein als Indikator. [Zahlen im Original, ebenso für die Verfolgung der Neutralisation der Lsg. durch Messung der Leitfähigkeiten von Gemischen der Säure und NH<sub>3</sub> oder NaOH.] Von den zwei vertretbaren H-At. besitzt das eine einen starken, das andere einen schwachen Säurecharakter. NH<sub>3</sub> in geringem Ueberschuß gibt in der Kälte keinen Nd., entfärbt in der Wärme die Lsg. fast völlig, wahrscheinlich unter B. komplexer NH<sub>3</sub>-Verbb. NH<sub>4</sub>Cl und KCl scheiden schon in der Kälte die entsprechenden Hexachloroplatinate aus. Karbonate werden in der Kälte zers. — Gef. Pt:Cl 1:4.87 u. 1:4.97 (ber. 1:5). A. MIOLATI u. I. BELLUCCI (*Z. anorg. Chem.* **26**, (1901) 210 [219]; *Atti dei Linc. Rend.* [5] **9**, (1900) 52 [101]; *Gazz. chim. ital.* **30**, (1900) II, 567 [578]). [Auf den in [] stehenden Seiten allgemeine Angaben über die Salze der Säure. Näheres bei den Salzen mit Na, Ba, Tl, Pb und Ag.]

D. *Platinperchlorate*. a) *Basisch*. Pt<sub>6</sub>O<sub>9</sub>Cl<sub>15</sub>H<sub>2</sub>O. — Man verdampft die Lsg. von PtO<sub>2</sub>.xH<sub>2</sub>O in Perchlorsäure in der Leere. — Rot. Unl. in W. — Gef. 73.05 % Pt, 2.09 Cl, 16.06 H<sub>2</sub>O (ber. 75.24, 2.09, 13.35). E. PROST (*Bull. Acad. Belg.* [3] **11**, (1886) 414; *Bull. soc. chim.* [2] **46**, (1886) 157).

b) *Normal*(?). — Konnte durch Zusatz von A. zur sauren Lsg. von PtO<sub>2</sub>.xH<sub>2</sub>O in HClO<sub>4</sub> nicht erhalten werden. PROST (*a. a. O.*, 158).

**IV. Platin, Chlor und Stickstoff.** — *Uebersicht*: A. Platinchloride mit Ammoniak und Ammonium, S. 306. — B. Platinchloride mit Hydrazin, S. 311. — C. Platochlorid-Hydroxylamin, S. 311. — D. Platinchlorid-Nitrosylechlorid, S. 311. — E. Basische Platinchloride mit Ammoniak und Hydroxylamin, S. 312. — F. Platininitrit- und -nitratchloride-Ammoniak, S. 312. — G. Chlorhaltige Nitrosoplatoverbindungen mit Ammoniak, S. 313. — H. Chlor-nallplatine, S. 313.

A. *Platinchloride mit Ammoniak und mit Ammonium*. a) PtCl<sub>2</sub>.2NH<sub>3</sub>. — S. Pt<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> bei den Platiaken unbekannter Natur.

b) PtCl<sub>2</sub>.xNH<sub>3</sub>.  $\alphaMit 1 Mol. NH<sub>3</sub>. — S. [Pt(NH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> bei den Monamminplatosalzen (Platiaken).$

$\betaMit 2 Mol. NH<sub>3</sub>.  $\beta^1Wasserfrei. — S. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]PtCl<sub>4</sub> und [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][Pt(NH<sub>3</sub>)Cl<sub>3</sub>]<sub>2</sub> bei den Tetramminplatosalzen; [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl]<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> und [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl][Pt(NH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> bei den Triamminplatosalzen; trans- und cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] und  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).$$

$\beta^2Mit 1/2 Mol. H<sub>2</sub>O. — S. Pt<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O bei den Platiaken unbekannter Natur.$

$\gammaMit 3 Mol. NH<sub>3</sub>. — S. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl]Cl bei den Triamminplatosalzen (Platiaken).$

$\deltaMit 4 Mol. NH<sub>3</sub>. — S. unter PtCl<sub>2</sub> [S. 298] und die Verb. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).$

ε) *Mit 5 Mol. NH<sub>3</sub>.* — S. unter PtCl<sub>2</sub> [S. 288].

c) Pt<sub>3</sub>Cl<sub>8</sub>,6NH<sub>3</sub>. — S. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl]<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> bei den Triamminplatosalzen (Platiaken).

d) PtCl<sub>3</sub>,xNH<sub>3</sub>. α) *Mit 2 Mol. NH<sub>3</sub>.* — S. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]PtCl<sub>6</sub> bei den Tetramminplatosalzen und [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]PtCl<sub>4</sub> bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

β) *Mit 3 Mol. NH<sub>3</sub>.* — S. Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub> bei den Platiaken unbekannter Natur.

e) Pt<sub>3</sub>Cl<sub>10</sub>,6NH<sub>3</sub>. — S. [Pt(NH<sub>3</sub>)Cl<sub>5</sub>]<sub>2</sub>[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] bei den Monamminplatinisalzen (Platiaken).

f) PtCl<sub>4</sub>,xNH<sub>3</sub>. α) *Mit 2 Mol. NH<sub>3</sub>.* — S. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]PtCl<sub>6</sub> bei den Tetramminplatinisalzen und trans- und cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

β) *Mit 3 Mol. NH<sub>3</sub>.* β<sup>1</sup>) *Wasserfrei.* — S. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>]Cl bei den Triamminplatinisalzen (Platiaken).

β<sup>2</sup>) *Mit 1 Mol. H<sub>2</sub>O.* — S. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>1</sub>,PtCl<sub>1</sub>,2H<sub>2</sub>O bei den Hexamminplatinisalzen (Platiaken).

γ) *Mit 4 Mol. NH<sub>3</sub>.* *Wasserfrei und mit 1 Mol. H<sub>2</sub>O.* — S. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

δ) *Mit 6 Mol. NH<sub>3</sub>.* — S. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>4</sub> bei den Hexamminplatinisalzen (Platiaken).

g) NH<sub>4</sub>.H.PtCl<sub>2</sub>,H<sub>2</sub>O. — S. bei den Platiaken unbekannter Natur.

h) *Ammoniumplatinchloride.* α) *Ammoniumplatochlorid. Ammoniumchloroplatin.* (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>. — Bildungswärme 42500 cal. J. THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 15, (1877) 452 [II]). — 1. Man mischt die purpurrote Lsg. von [braunem, MAGNUS] PtCl<sub>2</sub> in HCl mit NH<sub>4</sub>Cl, dampft ab und trocknet bei 100°. VAUQUELIN. — 2. Man sättigt die salzsaure Lsg. des PtCl<sub>2</sub> mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, dampft ab, wäscht den rötlichen Rückstand mit [verd.?, JÖRGENSEN (*ds. Handb.*, 6. Aufl., III, 1126)] A. von NH<sub>4</sub>Cl frei, läßt den A. an der Luft verdunsten, filtriert die heiß gesättigte Lsg. in ein erwärmtes Gefäß und läßt langsam erkalten. PEYRONE (*Ann.* 55, (1845) 206). — 3. Man gibt zur Mutterlauge von andern sll. Chloroplatiniten NH<sub>4</sub>Cl und trocknet bei 100°, wobei etwa 2% W. fortgehen, die durch Abpressen zwischen Papier nicht entfernt werden können. L. F. NILSON (*Acta Upsal.* [3] 1877, 46; *Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 1876, No. 7, 13; *J. prakt. Chem.* [2] 15, (1877) 266). — 4. Man löst K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> in h. W., zers. durch konz. PtCl<sub>4</sub>-Lsg., gibt das ber. Gew. NH<sub>4</sub>Cl hinzu, konz., filtriert vom ausgeschiedenen K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> ab und läßt kristallisieren. THOMSEN (II, 298). — 5. Man reduziert wss. H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> in der Siedhitze durch Einleiten von SO<sub>2</sub> und vermischt die h., von überschüssigem SO<sub>2</sub> freie Fl. mit konz. Lsg. von NH<sub>4</sub>Cl, oder löst NH<sub>4</sub>Cl darin auf. Beim Erkalten und beim Verdampfen der Mutterlauge schießen Kristalle an, die man durch Umkristallisieren aus NH<sub>4</sub>Cl-Lsg., aus der das Salz besser krist. als aus W., reinigt. CLAUS (*Ann.* 107, (1858) 138). — 6. Man sättigt wss. SO<sub>2</sub> bei 75° mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, verdunstet die filtrierte rote Fl. auf dem Wasserbade und läßt neben H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kristallisieren. Enthält die Lsg. noch überschüssiges SO<sub>2</sub>, so ist sie gelb und liefert nur wenig (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>, gemengt mit gelbem 2NH<sub>4</sub>Cl,PtHSO<sub>3</sub>Cl [S. 315]. BIRNBAUM; SCHOTTLÄNDER (*Ann.* 140, 200; *J. B.* 1866, 268). — 7. Man behandelt (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in geringem Ueberschuß, filtriert vom ausgeschiedenen gelben cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] [s. dieses bei den Diamminplatosalzen (Platiaken)] ab, engt das Filtrat ein, läßt erkalten, zieht den Nd. mit Eiswasser aus, wodurch die Verb. allein gel. wird und die beigemengten Kristalle des cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] zurückbleiben, und engt nach dem Filtrieren ein. Ausbeute etwa 60%. E. BILMANN u. A. C. ANDERSEN (*Ber.* 36, (1903) 1570). — 8. Man löst

$\text{Cu}_2\text{O}$  in  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , versetzt vorsichtig mit  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , so lange noch Cuprioxychlorid ausfällt, filtriert und dampft ein. THOMSEN (*ds. Handb.*, 6. Aufl., III, 1126). — 9. Man reduziert  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  mit  $\text{CuCl}$  und trennt (schwierig) vom  $\text{CuCl}_2$ . Geringe Ausbeute. THOMSEN (II). — 10. Man rührt violettes  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{PtCl}_4$  mit W. an, zers. unvollständig mit  $\text{H}_2\text{S}$ , neutralisiert das alkal. Filtrat mit  $\text{HCl}$  und dampft ein:  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{PtCl}_4 + \text{H}_2\text{S} = \text{CuS} + 2\text{NH}_3 + 2\text{NH}_4\text{ClPtCl}_2$ . THOMSEN (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* 1867, 226).

Nach (1) purpurrote vierseitige Säulen, VAUQUELIN; nach (2) und (3) sehr lange, bald zugespitzte, bald abgestumpfte, PEYRONE, NILSON, völlig durchsichtige, PEYRONE, vierseitige Prismen oder dünne Tafeln, NILSON; nach (6) auch Blättchen. SCHOTTLÄNDER. Regulär. H. TOPSÖE (*Arch. phys. nat.* [2] 45, (1872) 223; *J. B.* 1873, 76). D. 2.936 (für gefälltes), H. SCHRÖDER (*Dichtigkeitsmessungen, Heidelberg* 1873; *J. B.* 1879, 32); 3.065. Mol.-Gew. 446.4, Mol.-Vol. 145.6. TOPSÖE. — Luftbeständig. NILSON. Bräunt sich nach einiger Zeit [am Licht?, JÖRGENSEN (*ds. Handb.*, 6. Aufl., III, 1126)] und überzieht sich mit einer metallischen Schicht. Ll. in W., VAUQUELIN; zwl. in k., ll. in heißem. NILSON. Lösungswärme — 8480 cal. THOMSEN (II, 452). Unl. in Alkohol. PEYRONE. Die wss. Lsg. wird durch  $\text{NaOH}$  erst in der Hitze unter Entw. von  $\text{NH}_3$  schwarz gefällt. VAUQUELIN.

			PEYRONE.	NILSON.
			nach (2)	(3)
2N	28	7.44		
8H	8	2.13	2.2	
Pt	198	52.66	52.3	
2Cl	71	18.885	} 37.4	} 71.18 71.45
2Cl	71	18.885		
$(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_4$		376	100.000	

$\beta$ ) *Ammoniumplatinchlorid. Ammoniumchloroplatinat.*  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ . *Platin-salmiak.* — Ist [s. unten die Einw. von  $\text{KOH}$ ] nicht als Doppelsalz von 1 Mol.  $\text{PtCl}_4$  mit 2 Mol.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  aufzufassen. E. VON MEYER (*J. prakt. Chem.* [2] 18, (1878) 319). — 1. Fällt aus der Lsg. von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  bei Zusatz eines  $\text{NH}_4$ -Salzes. [Aeltere Angabe.] — 2. Zur Darst. der möglichst reinen Verb. dampft man die Lsg. des Erzes bis zur Sirupdicke ab, löst in W., klärt durch Filtrieren und Absetzen, mischt die Fl. vor starkem Tageslicht geschützt, so lange mit Kalkmilch, bis sie nach längerem Stehen und öfterem Umrühren alkal. Rk. behält, wäscht den voluminösen Nd. (Oxyde des Fe, Cu, Pd, Rh, Ir mit überschüssigem  $\text{CaO}$ ), bei größeren Massen auf einem Seihetuch, mit k. W. aus, vermischt die ersten Anteile des Filtrats gleich mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , die letzten erst nach dem Konzentrieren durch Verdampfen und wäscht den Nd. gehörig aus. FR. DÖBEREINER (*Arch. Pharm.* 14, (1838) 274; *Ann.* 28, (1838) 238). — 3. Zur Darst. von ganz reinem löst man Pt [s. bei dessen Reinigung, S. 32] anodisch in  $\text{HCl}$  [Apparatur im Original] mit 8 Amp. und 110 Volt, leitet  $\text{Cl}$  durch die Lsg., verd., bis der Gehalt an Pt 1.5% beträgt, gießt die Lsg. unter fortwährendem Umrühren in verd.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg., wäscht sorgfältig mit W. und A. und trocknet möglichst vollständig. E. H. ARCHIBALD (*Proc. Edinb. Soc.* 29, (1908/09) VIII; *Z. anorg. Chem.* 60, (1910) 180). — 4. Zwecks Best. des At.-Gew. von Pt: (a) Man gießt konz. Lsg. von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in verd. Lsg. von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  [Darst. s. S. 300], wäscht den Nd. durch Dekantieren mit W., A. und wieder mit W. aus, bis das Waschwasser kaum noch merkbar sauer reagiert, filtriert auf dem Saugfilter und trocknet in der Leere über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und dann im Luftbade bei  $100^\circ$  bis  $110^\circ$ . [Näheres über die Trocknung und den verbleibenden Wassergehalt im Original.] (b) Man löst reinen Platinschwamm (erhalten aus den Lsgg. von (a) durch Reduktion mit  $\text{H}$  bei  $180^\circ$ , Dekantieren mit W. und Glühen im Platin-

tiegel; nach dem Trocknen bei 100° bis 120° erhält man ein staubiges feines Pulver [von fast kolloiden Eigenschaften]) in verd. Königswasser, dampft die Lsg. mehrfach mit konz. HCl ab, nimmt mit angesäuertem W. auf, konz. unter Einleiten von Cl, bis die Fl. beim Erkalten zu einer großstrahligen Kristall-M. erstarrt, filtriert durch Absaugen, löst die Kristalle in salzsäurehaltigem W., verd. die Lsg. auf ein bestimmtes Vol., teilt in zwei Teile, verd. jeden auf 1 l, gießt die in Eiswasser gekühlte Lsg. in ebenfalls abgekühlte von 50 g NH<sub>4</sub>Cl (bzw. KCl, s. K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>) in 1 l, gießt die reinen überstehenden Fl. ab und dekantiert mit reinem W. [Näheres darüber im Original.] (c) Aus (b) durch Reduktion mit H erhaltenen Platinschwamm löst man in konz. HCl auf dem Wasserbad unter fortwährendem Einleiten von Cl und verfährt, nachdem das anfangs gebildete PtCl<sub>2</sub> (das man durch Eindampfen der dunklen Lsg. als feines braunes Pulver erhalten kann) völlig in PtCl<sub>4</sub> übergegangen ist, wie bei (b), doch mit etwas größerem Ueberschuß an NH<sub>4</sub>Cl. (d) Man löst durch Reduktion von (c) erhaltenes Pt (78 g) in verd. Königswasser, dampft unter Einleiten von Cl wiederholt auf dem Wasserbad mit konz. HCl ab, verd. mit W. (je 34.5 g Pt auf 1200 ccm), gibt zu der in Eiswasser abgekühlten Lsg. eine ebensolche von 50 g NH<sub>4</sub>Cl in 1200 ccm und wäscht durch Dekantieren mit angesäuertem in Eiswasser gekühltem Wasser. K. SEUBERT (*Ann.* 207, (1881) 11). — 5. Man versetzt die wss. Lsg. von PtCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O mit 1 Mol. NH<sub>3</sub>, dampft ab und zieht mit k. W. aus. S. M. JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 16, (1877) 353). — 6. Man verfährt entsprechend wie bei K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> [s. dieses] (mit 3 Fraktionen:  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$ ) und trocknet bei 105°. W. HALBERSTADT (*Ber.* 17, (1884) 2965).

Nach (1) citronengelbes Kristallmehl. Eine rötlichgelbe Farbe zeigt einen Gehalt des Pt an Ir an, [Ältere Angabe], beruht meist auf einer Beimengung von Pd und Rh. [Näheres im Original.] TH. WILM (*Zur Chemie der Platinmetalle, Magister-Abh., Dorpat (St. Petersburg) 1882*, 6, Anmerkung). Aus PtCl<sub>4</sub>-Lsg. durch allmähliches Zufügen von NH<sub>4</sub>Cl bei gewöhnlicher Temp. orangegelb und körnig. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE u. J. S. STAS (*Procès verbaux des séances de 1877 du comité intern. des poids et mesures, Paris 1878*, 155). Aus h. wss. Lsg. bei sehr langsamem Abkühlen Oktaeder bis 1 cm Kantlänge mit kleinen Hexaederflächen. Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach o [111]. A. RIES (*Z. Kryst.* 36, (1902) 322). S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig 1906*, I, 489). Kommt in drei Modifikationen vor: 1. Beständig bei tiefen Temp. Regulär, wahrscheinlich hexakistetraëdrisch. Spaltbarkeit vermutlich oktaedrisch. 2. Beständig von tiefen Temp. bis wenige Grade unter 0°. Pseudooktaedrisch. Spaltbarkeit pseudooktaedrisch. 3. Beständig von etwas unter 0° bis zum Zersetzungspunkt. Hexakisoktaedrisch. Spaltbarkeit oktaedrisch. Bei sehr tiefen Temp. dürfte eine vierte pseudokubische (-hexakistetraëdrische) Modifikation bestehen. A. RIES (*Z. Kryst.* 49, (1911) 520). — D. 2.995 bis 3.009, BÖDEKER; 2.982, JÖRGENSEN (*ds. Handb.*, 6. Aufl., III, 1127); 3.065, TOPSÖE; 3.034. ARCHIBALD (*a. a. O.*, 191). Ueber das Mol.-Vol. s. R. ROMANIS (*Chem. N.* 49, (1884) 273). Magnetische Suszeptibilität, bezogen auf die Einheit der M., — 0.42 × 10<sup>-6</sup>; mol. Magnetismus 185 × 10<sup>-6</sup>. E. FEYTS (*Compt. rend.* 152, (1911) 710). — Zeigt über 185° geringe Zersetzung. ARCHIBALD (*a. a. O.*, 194). Zers. sich beim Erhitzen in Pt, HCl und NH<sub>4</sub>HCl [?], E. J. MAUMENÉ (*Bull. soc. chim.* [3] 4, (1890) 179), in Pt, HCl, N und NH<sub>4</sub>Cl. BERZELIUS; PR. CH. RÂY u. A. CH. GHOSH (*Z. anorg. Chem.* 64, (1909) 185). Dabei ist der Betrag des als HCl entweichenden Cl 40.5% (ber. 42.7), des als NH<sub>4</sub>Cl entweichenden 5.7% (ber. 5.33). Weitere durch Angriff der Alkalibestandteile des Glases und des benutzten Asbests noch mehr verfälschte Verss. ergaben 38.4 und 9.68. RÂY u. GHOSH. Bei behutsamem, nicht bis zum Glühen gehendem Erhitzen hinterbleibt ein graugrünes, in W., KOH und Säuren unl. Pulver, vielleicht eine Verb. von PtCl<sub>2</sub> mit NH<sub>4</sub>Cl. BERZELIUS.

Gibt beim Erhitzen in trockenem Zustand oder mit W. trans- und cis- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ . S. M. JÖRGENSEN (*Z. anorg. Chem.* 25, (1900) 363, 365). Die aus stark salzsaurer  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. durch  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  gefällte, ausgewaschene, 30 bis 40 Stunden bei  $100^\circ$  getrocknete und dann schnell abgekühlte Verb. dekrepitiert äußerst heftig beim Erhitzen, sodaß Platinverlust unvermeidlich wird. Solches  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  enthält auf 1 g 2 ccm N absorbiert, der beim Lösen in NaOH entweicht. KNOP (*C.-B.* 1859, 241). H. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zers. Cl zers. die wss. Suspension unter Entw. von N [und B. von Chlorstickstoff?, JÖRGENSEN (*ds. Handb.*, 6. Aufl., III, 1127)] in  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  und HCl. KNOP. Verliert bei 5 stündigem Erhitzen im Cl-Strom auf  $360^\circ$  12.23 % an Gew. (ber. für die B. von  $\text{PtCl}_4$  24.12 %). L. PIGEON (*Ann. Chim. Phys.* [7] 2, (1894) 462). Auch KOH in großem Ueberschuß setzt nur 1 At. N als  $\text{NH}_3$  in Freiheit (gef. 3.96 bzw. 4.00 %  $\text{NH}_3$ , ber. 3.81). Bei wenig KOH sinkt die Menge des entwickelten  $\text{NH}_3$  stark. Neben Chlorknallplatinen [s. diese, S. 313] als Haupt-Prod. entstehen noch andere Körper. VON MEYER. — L. in 150 T. k. W., FISCHER (*Kastn. Arch.* 14, (1828) 156); in 80 T. sd. FISCHER; W. CROOKES (*Chem. N.* 9, 37; *J. B.* 1864, 256). Schon 1 T.  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  erteilt 20000 T. W. eine gelbliche Farbe. FISCHER. Mol. Leitfähigkeit  $\mu$  von Lsgg. der Verd. v (1 auf 1 g-Aeq.) nach P. WALDEN (*Z. physik. Chem.* 2, (1887) 76):

v	64	128	256	512	1024
$\mu$	115.1	120.0	124.1	127.1	129.3

— Wl. in k. wss.  $\text{NH}_3$ , sehr reichlich l. in sd. zu einer farblosen oder blaßgelben Fl. Aus dieser Lsg. scheiden konz. Säuren, viele Alkalisalze,  $\text{FeSO}_4$  und besonders A. weiße schleimige Ndd. ab. Hat die Lsg. an der Luft das überschüssige  $\text{NH}_3$  verloren, so sind die durch Säuren erzeugten Ndd. gelb oder gelbrot und schleimig. FISCHER (*a. a. O.*, 150). Die aus der fast farblosen Lsg. in konz.  $\text{NH}_3$  durch A. gefällten weißen Flocken trocknen zum blaßgelben, in W. ll. Harz zusammen, das nach  $2\text{NH}_4\text{Cl}, \text{PtCl}_4 + 2\text{NH}_3 = 4\text{HCl} + \text{N}_4\text{H}_{10}\text{PtCl}_2$  gebildet ist. In der Lsg. bleibt viel  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Ueber  $210^\circ$  entwickelt das Harz HCl und wird unl. Seine Lsg. wird durch Alkalisulfate, -karbonate und -oxalate weiß gefällt. Die Ndd. sind amorph und von nicht konstanter Zus. LAURENT u GERHARD (*Compt. chim.* 1849, 113; *J. B.* 1849, 289). BERZELIUS erhielt beim Digerieren von  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  mit  $\text{NH}_3$ -W. ein blaßgrünelbes Pulver, das, unter Entw. von etwas N gebildet, vielleicht etwas  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{PtCl}_4$  beigemischt enthält. L. in NaOH. KNOP. Versetzt man eine Lsg. von  $\text{PtCl}_4$  mit überschüssigem  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und dann mit so viel NaOH, daß das  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  sich wieder löst, so wird die braunrote Fl. beim Kochen blaß und scheidet hierauf beim Neutralisieren mit Essigsäure Flocken ab, die auch in überschüssiger verd. Essigsäure unl., in stärkeren Säuren l. sind. KNOP (*a. a. O.*, 352). Unl. in k. HCl. Schießt aus der Lsg. in h.  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder HCl beim Erkalten wieder an. FISCHER. In der Kälte nur swl. in gesättigter Lsg. von  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Die klare Lsg. hält sich bei gewöhnlicher Temp. sehr lange, scheidet aber, sich selbst überlassen oder in Berührung mit dem Chloroplatinat, langsam das gel. Salz ab, bis sie farblos geworden ist. Dasselbe tritt nach Erwärmen auf  $100^\circ$  beim Erkalten ein, wobei sich das Salz kristallinisch, bisweilen quantitativ, abscheidet. SAINTE-CLAIRE DEVILLE u. STAS. Konz.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. fällt die Verb. aus der wss. Lsg. fast vollständig aus. BÖTTGER. — L. in salzsaurer Lsg. von  $\text{SnCl}_2$  mit dunkelbrauner Farbe. FISCHER. — Über die Einw. von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  s. die Angaben von SCHOTTLÄNDER (*Ann.* 140, 200; *J. B.* 1866, 268) bei  $3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pt}_2\text{SO}_3, 10\text{H}_2\text{O}$ . — Unl. in Ae. und A. [Aeltere Angabe.] L. bei Abwesenheit von freier HCl in 26535 T. A. von 97.5 %, 1406 T. von 76 %, 665 T. von 55 %, bei Ggw. von etwas HCl in 672 T. A. von 76 %. R. FRESSENIUS (*Anleit. zur quant. chem. Analyse, Braunschweig* 1846; *Ann.* 59, (1846) 118). — Enthält in völlig reinem Zustande 78.447 T. Pt auf 100 T.  $(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_6$  (Mittel aus 5 Best.). ARCHIBALD (*a. a. O.*, 194).



Berechnet	RÂY u. GHOSH.	SCHULZ.	SEUBERT.		JÖRGENSEN.	
	nach (1)	(3)	(4, a)	(4, b)	(4, c)	(5)
Pt	43.85	43.870	43.957	43.875	44.001	44.37
Cl	47.65					47.39

Berechnet	nach	HALBERSTADT.					
		(6, $\alpha$ )	(6, $\beta$ )	(6, $\gamma$ )			
Pt	43.85	43.951	43.934	43.895	43.910	43.987*)	43.968

Die Zahl für Pt ber. von RÂY u. GHOSH, die für Cl von JÖRGENSEN. — Die Analyse von F. SCHULZ (Üb. das At.-Gew. des Pt, Dissert., Erlangen 1912, 53) aus einem im wesentlichen nach (3) dargestellten Präparat. — Die Zahlen von SEUBERT (a. a. O., 29) sind Mittelwerte: (a) aus 6 Bestt. zwischen 43.946 und 43.963, (b) aus 6 Bestt. zwischen 43.871 und 43.881, (c) aus 9 Bestt. zwischen 43.986 und 44.026. — Für das mit \*) bezeichnete Prod. bei HALBERSTADT nach dem Umkristallisieren gef. 43.951.

i) *Ammoniumplatochloride - Ammoniak.*  $\alpha$ )  $\text{NH}_4\text{PtCl}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2] \cdot \text{NH}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  bei den Monamminplatosalzen (Platiaken).

$\beta$ )  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ . — S.  $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$  bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

B. *Platinchloride mit Hydrazin.* a) *Platochlorid-Hydrazin.*  $\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{NH}_2 \cdot \text{NH}_3$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_2 \cdot \text{NH}_2)_4] \text{Cl}_2$  bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken)

b) *Platochlorid-Ammoniak-Hydrazin.*  $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 2\text{NH}_2 \cdot \text{NH}_2$ .  $\alpha$ ) *Allein* und  $\beta$ ) *mit 2 Mol. HCl.* — S.  $\text{trans-}$  und  $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NH}_2 \cdot \text{NH}_2)_2] \text{Cl}_2$  allein und mit  $2\text{HCl}$  bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

c) *Hydraziniumplatinichlorid.*  $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{PtCl}_6$ . — Man versetzt eine abs. alkoh. Lsg. von  $\text{PtCl}_4$  mit einer sehr konz. wss. Lsg. von Hydrazinchlorhydrat, fällt mit abs. Ae., wäscht damit und trocknet in der Leere. — Gelb. Unbegrenzt haltbar. L. in W. augenblicklich unter Aufbrausen. J. THIELE (*Ann.* 270, (1892) 33).

	Berechnet	THIELE.	
		Gefunden	
N	11.75	10.24	
Pt	41.02	41.00	40.96

C. *Platochlorid-Hydroxylamine.* a) *Allein.*  $\text{PtCl}_2 \cdot x\text{NH}_2\text{OH}$ .  $\alpha$ ) *Mit 2 Mol.  $\text{NH}_2\text{OH}$ .* — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_4] \text{PtCl}_4$  bei den Tetramminplatosalzen und  $\text{trans-}$  und  $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_2\text{Cl}_2]$  bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

$\beta$ ) *Mit 4 Mol.  $\text{NH}_2\text{OH}$ .* — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_4] \text{Cl}_2$  bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

b) *Mit Ammoniak.*  $\alpha$ )  $\text{PtCl}_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_2\text{OH}$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{NH}_2\text{OH})\text{Cl}_2]$  bei den Diamminplatosalzen und  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NH}_2\text{OH})_2] \text{PtCl}_4$  bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

$\beta$ )  $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 2\text{NH}_2\text{OH}$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NH}_2\text{OH})_2] \text{Cl}_2$  bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

D. *Platinichlorid - Nitrosylchlorid.*  $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NOCl}$ . *Stickoxydplatinchlorid.* — Ist nach R. WEBER (*Pogg.* 131, (1867) 442)  $\text{PtCl}_4 \cdot \text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . — 1. Bildet sich stets, wenn in der Lsg. von Pt in Königswasser überschüssige  $\text{HNO}_3$  zugegen ist. H. PRECHT (*Z. anal. Chem.* 18, (1879) 511). — 2. Man dampft die Lsg. des Pt in Königswasser unter öfterem Zusatz von Königswasser so weit ab, daß die Fl. beim Erkalten zur Hälfte krist., sammelt auf dem Filter und preßt zwischen Papier ab. H. D. ROGERS u. M. H. BOYÉ (*Am. J. sci. (Sill.)* 38, (1840) 186; 39, (1840) 369; *Phil. Mag.* [3] 17, (1840) 397;

*J. prakt. Chem.* 26, (1842) 150). — 3. Man behandelt Pt bei 100° mehrere Tage lang mit Nitrosylchlorid. J. J. SUDBOROUGH (*J. Chem. Soc.* 59, (1891) 663). — 4. Man vermischt eine mäßig konz. möglichst wenig HCl enthaltende Lsg. von PtCl<sub>4</sub> mit rauchender HNO<sub>3</sub>, dekantiert die über dem Nd. der Verb. stehende Fl. und bringt die breiige M. auf einen mit Asbest verstopften bedeckten Trichter. WEBER. Beim Trocknen [auf Ton] im Exsikkator, wie WEBER empfiehlt, ist eine Zers. kaum zu vermeiden. S. M. JÖRGENSEN (*ds. Handb.*, 6. Aufl., III, 1114). — 5. Man leitet die Dämpfe von Königswasser in eine konz. Lsg. von H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, filtriert unter einer Glocke mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, preßt zwischen Papier ab und trocknet bei 100°. S. M. JÖRGENSEN (*Danske Vidensk. Selsk. Skr.* [5] 6, (1865). — Nach (1) braun- bis pomeranzengelbes, meist aus Würfeln bestehendes Pulver, PRECHT, nach (2) pomeranzengelbe kleine Kristalle, ROGERS u. BOYÉ, nach (3) goldbraune kristallinische M., SUDBOROUGH, nach (4) gelbbraunes Kristallpulver, WEBER, nach (5) meist Würfel, nur sehr selten andere Formen. JÖRGENSEN. Gibt an der Luft rote Dämpfe ab, in CO<sub>2</sub> farbloses NO. GMELIN (*ds. Handb.*, 4. Aufl., III, 737); JÖRGENSEN. Verliert bei 100° kein H<sub>2</sub>O. ROGERS u. BOYÉ; JÖRGENSEN. Starkes Erhitzen zers. unter Hinterlassung von Metall. SUDBOROUGH. Sehr zerfließlich. Außerst ll. in W., PRECHT, ROGERS u. BOYÉ, WEBER, JÖRGENSEN; unter Zers. in H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> und N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Letzteres zers. sich sogleich in NO und HNO<sub>3</sub>. Daher fanden ROGERS u. BOYÉ, welche die Verb. durch W. über Hg zers., zu wenig NO. JÖRGENSEN.

		ROGERS u. BOYÉ.		SUDBOROUGH.		WEBER.		JÖRGENSEN.	
		nach (2)		(3)		(4)		(5)	
2N	28	5.95	} 4.89				5.22	4.96	
2O	32	6.79							
Pt	198	42.04	41.26	41.36	40.49	40.90			42.07
6Cl	213	45.22	43.89		43.28	44.12			44.83
2NOCl <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>		471	100.00						

**E. Basische Platinchloride mit Ammoniak und mit Hydroxylamin.** E<sup>1</sup>. **Mit Ammoniak.** a) Pt(OH)Cl<sub>2</sub>·4NH<sub>3</sub>· $\frac{1}{2}$ H<sub>2</sub>O. — S. (mit 1 At. H weniger) [(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(OH)Pt(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Pt(OH)(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]Cl<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O bei den mehrkernigen Platiaken.

b) Pt(OH)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>·4NH<sub>3</sub>. — S. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

c) Pt(OH)Cl<sub>3</sub>·4NH<sub>3</sub>. **Wasserfrei und mit 1 Mol. H<sub>2</sub>O.** — S. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)Cl]Cl<sub>2</sub> und [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)(H<sub>2</sub>O)]Cl<sub>3</sub> bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

**E<sup>2</sup>. Mit Hydroxylamin.** a) 2Pt(OH)<sub>2</sub>·PtCl<sub>2</sub>·12NH<sub>2</sub>OH. — S. 2[Pt(NH<sub>2</sub>OH)<sub>4</sub>](OH)<sub>2</sub>, [Pt(NH<sub>2</sub>OH)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

b) Pt(OH)Cl<sub>4</sub>·4NH<sub>2</sub>OH·2H<sub>2</sub>O. — S. [Pt(NH<sub>2</sub>OH)<sub>4</sub>](OH)Cl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

**F. Platininitrit- und -nitratchloride-Ammoniake.** a) **Platininitritchloride-Ammoniake.** α) **Von basischem Salz.** Pt(OH)(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>·2NH<sub>3</sub>. — S. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(OH)(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl] bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

β) **Von normalem Salz.** β<sup>1</sup>) Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>·2NH<sub>3</sub>. — S. trans- und cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

β<sup>2</sup>) Pt(NO<sub>2</sub>)Cl<sub>3</sub>·2NH<sub>3</sub>. — S. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)Cl<sub>3</sub>] bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

b) **Platininitritnitratchlorid-Ammoniak.** Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>·2NH<sub>3</sub>. — S. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)Cl] bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

c) *Platininitratchloride-Ammoniak*.  $\alpha$ )  $\text{Pt}(\text{OH})(\text{NO}_3)_2\text{Cl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})\text{Cl}](\text{NO}_3)_2$  bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

$\beta$ )  $\text{Pt}(\text{NO}_3)_3\text{Cl}_2 \cdot x\text{NH}_3$ .  $\beta^1$ ) *Mit 2 Mol.  $\text{NH}_3$* . — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_3\text{Cl}]$  bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

$\beta^2$ ) *Mit 4 Mol.  $\text{NH}_3$* . — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)\text{Cl}](\text{NO}_3)_2$  bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

$\gamma$ )  $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2\text{Cl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ . *Wasserfrei und mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$* . — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2](\text{NO}_3)_2$  und  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

$\delta$ )  $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2\text{Cl}_3 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2]\text{PtCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

G. *Chlorhaltige Nitrosoplatoverbindungen mit Ammoniak*. — [Die folgenden Verb. s. sämtlich bei den Platiaken unbekannter Natur.] — a)  $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{NO} \cdot \text{HCl} \cdot 2\text{NH}_3$ . — S.  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{NO} \cdot \text{HCl}$ .

b)  $\text{PtCl}_2 \cdot \text{NO} \cdot \text{HCl} \cdot 4\text{NH}_3$ . — S.  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{NO} \cdot \text{HCl}$ .

c)  $\text{Pt}_2\text{Cl}_6 \cdot \text{NO} \cdot \text{HCl} \cdot 8\text{NH}_3$ . — S.  $\text{Cl}_2[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]_2 \cdot \text{NO} \cdot \text{HCl}$ .

d)  $\text{Pt}(\text{NO}_2)\text{Cl} \cdot \text{NO} \cdot \text{HNO}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ . — S.  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)\text{Cl} \cdot \text{NO} \cdot \text{HNO}_3$ .

e)  $\text{Pt}(\text{NO}_2)\text{Cl} \cdot \text{NO} \cdot \text{HCl} \cdot 2\text{NH}_3 \cdot \frac{3}{4}\text{H}_2\text{O}$ . — S.  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)\text{Cl} \cdot \text{NO} \cdot \text{HCl} \cdot \frac{3}{4}\text{H}_2\text{O}$ .

H. *Chlorknallplatine*. a)  $\text{Pt}_4\text{H}_{22}\text{O}_{12}(\text{OH})\text{N}_4\text{Cl}$ . *Chloroxyknallplatin*. — Man erhitzt  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  mit nur 4.7 Mol.  $\text{KOH}$ , das auf einmal zugesetzt wird, bis keine Spur  $\text{NH}_3$  mehr entweicht, und kocht mehrmals mit W. aus. — Dunkelgelbes Pulver. Verliert beim Erhitzen auf  $152^\circ$  4 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (gef. 6.63%, ber. 6.50). Die innige Mischung mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  gibt beim allmählichen Erhitzen auf  $260^\circ$  H fast völlig als  $\text{H}_2\text{O}$  ab (gef. 1.88%, ber. 2.08). Auch N geht beim Erhitzen fast völlig fort (gef. 4.15%, ber. 5.04). H macht 2 At. N als  $\text{NH}_3$  bzw.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  frei (gef. 2.28 bzw. 2.53, ber. 2.52).  $\text{HCl}$  wirkt auf die Verb. ebenso ein wie auf Trichlorknallplatin [s. dieses unter e), S. 314]. Oxalsäure greift fast nicht an. E. VON MEYER (*J. prakt. Chem.* [2] 18, (1878) 317).

				VON MEYER.
4Pt	789	71.02	71.31	71.45
23H	23	2.08		2.01
13O	208	18.67		
4N	56	5.04		
Cl	35.5	3.19	3.26	4.88

$\text{Pt}_4\text{H}_{23}\text{O}_{13}\text{N}_4\text{Cl}$  1111.5 100.00

b)  $\text{PtH}_2\text{O}_{12}(\text{OH})\text{N}_4(\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} (?)$  — Hat dieselbe Zus. wie Trichlorknallplatin, nur mit dem Unterschied, daß 2 At. Cl durch Amid ersetzt sind. — Durch mehrere Stunden andauerndes Erhitzen von Trichlorknallplatin [s. unter e)] mit überschüssigem  $\text{NH}_3$ . — Der Ausgangs-Verb. äußerlich gleich, jedoch höchst explosiv. — Gef. 68.25% Pt, 7.25 N, 2.66 Cl (ber. 67.90, 7.22, 3.05). VON MEYER (*a. a. O.*, 312).

c)  $\text{Pt}_3\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_3\text{Cl}$ . — Die bei der Darst. von Trichlorknallplatin [s. unter e)] entstehende gelbe Lsg. wird nach Zusatz von wenig  $\text{KOH}$  ( $\frac{1}{2}$  Mol. auf 1 Mol. des ursprünglich angewendeten  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ ) längere Zeit zum Sieden erhitzt. Der Nd. wird mit verd. Essigsäure und W. ausgekocht und bei  $105^\circ$  getrocknet. — Tief chokoladenbraun. VON MEYER (*a. a. O.*, 319).

				VON MEYER.	
3Pt	592	72.95	72.86	73.00	
14H	14	1.73			1.80
8O	128	15.78			
3N	42	5.17			5.02
Cl	35.5	4.37	4.26		
Pt <sub>3</sub> H <sub>14</sub> O <sub>8</sub> N <sub>3</sub> Cl	811.5	100.00			

d) Pt<sub>4</sub>H<sub>22</sub>O<sub>12</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>. *Dichlorknallplatin*. — Man erhitzt (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> mit KOH (in mäßigen Anteilen), bis bei dauernder schwach alkal. Rk. keine NH<sub>3</sub>-Entw. mehr bemerkbar ist, reinigt nach Zusatz von h. W. und wenig Essigsäure und trocknet bei 105°. — Verliert bei 145° fast 3 Mol. H<sub>2</sub>O (gef. 4.21%, ber. 4.77); explodiert leicht bei höherem Erhitzen, zers. sich jedoch dabei ruhig nach dem Mischen mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. H reduziert bei gelindem Erhitzen unter lebhafter Erwärmung und B. von H<sub>2</sub>O und NH<sub>3</sub> ( $\frac{3}{4}$  des gesamten N, gef. 3.70 u. 3.44%, ber. 3.71); naszierender die in verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> suspendierte Verb. (mit Zn) vollständig. Erwärmen mit Oxalsäure und sehr verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> reduziert unter Verlust von 3 At. O (gef. 4.28 bzw. 4.41%, ber. 4.25). Löst sich, wenn man in die wss. Suspension SO<sub>2</sub> leitet, allmählich zu einer fast farblosen Fl., die beim Verdunsten nach vorherigem Zusatz von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> die Verb. 2(3Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>,PtSO<sub>3</sub>),3H<sub>2</sub>O (bei 100°) [s. dieses] hinterläßt. HCl wirkt wie auf e). VON MEYER (*a. a. O.*, 314).

				VON MEYER.	
4Pt	789	69.83	70.00	69.73	69.95
22H	22	1.94			
12O	192	17.00			
4N	56	4.95			4.92
2Cl	71	6.28		6.52	6.57
Pt <sub>4</sub> H <sub>22</sub> O <sub>12</sub> N <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	1130	100.00			

e) Pt<sub>4</sub>H<sub>24</sub>O<sub>12</sub>(OH)N<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>. *Trichlorknallplatin*. — Bildet sich besonders leicht, wenn man (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> mit ungenügender Menge KOH (( $\alpha$ ) 4.7, ( $\beta$ ) 4.5 Mol.) ziemlich schnell, in wenigen Anteilen, zers. — Hellgelbes Pulver. Verliert beim Erhitzen auf 150° 3 Mol. H<sub>2</sub>O (gef. 4.56 bzw. 4.66%, ber. 4.56); wird bei stärkerem Erhitzen unter Explosion völlig zers. (gemäßigt durch inniges Mischen der Verb. mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) unter Entw. eines wesentlich aus N bestehenden Gases. H zers. beim Erwärmen unter heftiger Rk. und reichlicher Entw. von W., wobei 2 At. N (gef. 2.48%, ber. 2.37) abgegeben werden. NH<sub>3</sub> entzieht 2 Atome Cl; das dritte wird selbst beim Erhitzen mit konz. NH<sub>3</sub> auf 110° nicht abgegeben. [Vgl. Verb. b) (S. 313).] Oxalsäure spaltet etwas mehr als 3 At. O (gef. 4.55%, ber. 4.06) ab, wobei eine tief dunkle, einen schwarzen Nd. suspendiert enthaltende Lsg. entsteht, die beim Erwärmen mit NaOH reichlich NH<sub>3</sub> entwickelt. Konz. HCl löst, namentlich beim Erwärmen, klar zu einer dunkelgelben Fl. Ihr Rückstand nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade hinterläßt beim Behandeln mit Ae.-A. etwas gelbes kristallinisches Salz, das 52.6 bzw. 53.06% Pt (ber. für [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] 52.9) enthält. VON MEYER (*a. a. O.*, 311).

				VON MEYER.	
				( $\alpha$ )	( $\beta$ )
4Pt	789	66.64	66.86		67.20
25H	25	2.12		2.05	
13O	208	17.57			2.01
4N	56	4.74			
3Cl	106	8.97	9.00		8.72
Pt <sub>4</sub> H <sub>25</sub> O <sub>13</sub> N <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub>	1184	100.04			

f) Pt<sub>4</sub>H<sub>24</sub>O<sub>12</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>. *Tetrachlorknallplatin*. — Ist Wasserstoffchloramidoplatinanhydrosäure, H<sub>2</sub>ClNH<sub>2</sub>PtO(OH)<sub>2</sub>. KLASON (*Ber.* 28, (1895) 1483). — Außerordentlich schwer zu erhalten. — Man fügt zu 15 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> so lange KOH sehr allmählich

hinzu, bis eine schwach alkal. Rk. noch für kurze Zeit vorhanden ist (4.6 Mol. KOH), dekantiert die dann neutral gewordene FL., kocht den Nd. wiederholt mit sehr verd. Essigsäure und W. auf und trocknet bei 104°. Ausbeute 3.5 g. — Hellgelb. Verliert bei 150° 4 Mol. H<sub>2</sub>O (gef. 6.22%, ber. 6.00). Bei weiterem Steigen der Temp. erfolgt Explosion. Die Cl-Atome haben verschieden starke Bindung. Beim Digerieren mit wss. NH<sub>3</sub> werden zwei leicht, das dritte schwierig, das vierte sehr schwer abgegeben. Die entstandenen Verbb., in denen wohl Cl durch Amid ersetzt ist, explodieren beim Erhitzen sehr heftig. Oxalsäure entwickelt in Ggw. von verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> beim gelinden Erwärmen lebhaft CO. VON MEYER (*a. a. O.*, 309).

			VON MEYER		
4Pt	789	65.60	66.20	66.01	66.25
24H	24	2.00			
12O	192	15.95			1.91
4N	56	4.65			
4Cl	142	11.80	11.37		4.11
<hr/>					
Pt <sub>4</sub> H <sub>24</sub> O <sub>12</sub> N <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub>	1203	100.00			

V. Platin, Chlor und Schwefel. A. *Platinisulfidchlorid*(?) — Aus der Lsg. des Pt in Königswasser fällt H<sub>2</sub>S ein beim Erhitzen stellenweise verpuffendes Gemisch von Platinisulfid und -chlorid. BERZELIUS.

B. *Platosulfitchloride-Ammoniake*. a) *Von normalem Salz*. PtSO<sub>3</sub>·3PtCl<sub>2</sub>·8NH<sub>3</sub>. — S. 2[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>·PtSO<sub>3</sub>·PtCl<sub>2</sub> bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

b) *Von saurem Salz*. Pt(HSO<sub>3</sub>)Cl·2NH<sub>3</sub>. — S. trans- und cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(HSO<sub>3</sub>)Cl] bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

C. *Ammoniumplatosulfitchloride*. a) *Ammoniumchlorid-Platohydrosulfid*. 2NH<sub>4</sub>Cl·Pt(HSO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O(?). — Bei dem nur einmal erhaltenen Prod. dieser Zus. handelte es sich wohl um Verb. b) [s. diese]. K. BIRNBAUM (*Ann.* 152, (1869) 119, 122 [I]).

b) *Ammoniumchlorid-Ammoniumplatosulfid*. 2NH<sub>4</sub>Cl·(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Pt(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. — 1. Man löst 2NH<sub>4</sub>Cl·Pt(HSO<sub>3</sub>)Cl durch gelindes Erwärmen in wss. (NH<sub>4</sub>)HSO<sub>3</sub>, verdunstet die farblose Lsg. und trocknet neben H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder bei 100°. K. BIRNBAUM (*Ann.* 159, (1871) 121 [I]). — 2. Auch die Lsg. von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> in konz. wss. (NH<sub>4</sub>)HSO<sub>3</sub> lieferte beim Verdunsten, außer zuerst anschließendem (NH<sub>4</sub>)HSO<sub>3</sub>, einmal dieses Salz. BIRNBAUM (I, 146). [Am letzteren Ort sind die Kristalle als Verb. a) beschrieben.] — Farblose, lebhaft glänzende, sehr zerfließliche Prismen, die über 100° leicht NH<sub>3</sub> und SO<sub>2</sub> verlieren. BIRNBAUM.

		nach		BIRNBAUM.	
			(1)	(2)	(2)
4NH <sub>4</sub>	72	14.4	13.8		
Pt	198	39.5	39.5	40.0	40.6
2SO <sub>3</sub>	160	32.0	32.2	32.1	33.2
2Cl	71	14.1	14.4	14.6	14.7
<hr/>					
(NH <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> Pt(SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	501	100.0			

Nach (2) wurden ferner 3.53% H<sub>2</sub>O gefunden. BIRNBAUM.

c) *Ammoniumchlorid-Platohydrosulfidchlorid*. 2NH<sub>4</sub>Cl·Pt(HSO<sub>3</sub>)Cl. — 1. Man löst (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> in w. konz. wss. SO<sub>2</sub>. Bei geringem Ueberschuß an SO<sub>2</sub> ist die Lsg. gelb und liefert nach dem Einengen und Versetzen mit etwas wss. SO<sub>2</sub> neben H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und CaO zuerst rote Nadeln von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>, dann die Verb. Man trocknet über CaO, krist. um und trocknet in der Leere über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder bei 100°. SCHOTTLÄNDER (*Ann.* 140, 200; *J. B.* 1866, 268); BIRNBAUM (I, 140). — 2. Man löst (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> in wss. SO<sub>2</sub> und ver-

dunstet neben  $H_2SO_4$  und  $CaO$ . BIRNBAUM. — Orangegelbe lange zerfließliche Nadeln, die über  $100^\circ$  rot, dann bald unter Abscheidung von Pt grau werden. Die gelbe wss. Lsg. reagiert stark sauer, wird beim Erwärmen mit  $HCl$  rot und liefert dann beim Verdunsten  $(NH_4)_2PtCl_4$ . Mit  $NH_3$  gibt sie  $[Pt(NH_3)_4]SO_3$  [s. dieses bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken)], mit  $K_2CO_3$  die Verb.  $2NH_4Cl, KPt(SO_3)Cl$ , mit  $(NH_4)HSO_3$  das Salz  $2NH_4Cl, (NH_4)_2Pt(SO_3)_2$ . BIRNBAUM.

			SCHOTTLÄNDER.				BIRNBAUM.				
			nach				(1)				
							(2)				
$2NH_4$	36	8.55								8.6	
Pt	198	46.90	47.28	46.52	46.26	46.26	46.52	46.6	47.28		46.6
H	1	0.25									
$SO_3$	80	19.00			19.12	19.05					
$3Cl$	106.5	25.30	25.34		25.15	25.42	25.34				

$(NH_4)_2PtHSO_3Cl_3$  421.5 100.00

SCHOTTLÄNDER bei BIRNBAUM (I, 140).

d) *Ammoniumplatosulfitchlorid-Ammoniak.*  $(NH_4)Pt(SO_3)Cl, 2NH_3$ . Wasserfrei und mit 1 Mol.  $H_2O$ . — S. cis- und trans- $[Pt(NH_3)_2Cl(NH_4SO_3)]$  bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

e) *Ammoniumsulfid-Ammoniumplatosulfitchlorid.*  $(NH_4)_2SO_3, (NH_4)Pt(SO_3)Cl, 3H_2O$ . — Man trägt  $(NH_4)_2PtCl_4$  in konz.  $(NH_4)_2SO_3$ -Lsg. (dargestellt durch gleichzeitiges Einleiten von feuchtem  $SO_2$  und  $NH_3$  in gewöhnlichen A.) ein, wobei die roten Kristalle sich leicht zu einer fast farblosen Fl. lösen, und verdunstet neben  $H_2SO_4$ . — Schwach gelbe, anscheinend monokline Kristalle mit eigentümlich gekrümmten Flächen. Luftbeständig. Verwittert neben  $H_2SO_4$ . Verliert bei  $100^\circ$  bis  $110^\circ$  ohne weitere Zers.  $10.4\%$   $H_2O$ . BIRNBAUM (I, 144).

			BIRNBAUM.			
$3NH_4$		54	10.78			
Pt		198	39.36	39.2	39.2	11.0
$2SO_3$		160	31.98	31.9		
Cl		35.5	7.10	7.1		
$3H_2O$		54	10.78		10.4	

$(NH_4)_3Pt(SO_3)_2Cl, 3H_2O$

501.5

100.00

f) *Ammoniumplatosulfid - Ammoniumplatosulfitchlorid - Ammoniak.*

$(NH_4)_2PtSO_3, (NH_4)Pt(SO_3)Cl, 4NH_3, 2H_2O$ . — S.  $[Pt(NH_3)_2(NH_4SO_3)Cl], [Pt(NH_3)_2(SO_3)]$ ,  $(NH_4)_2SO_3, 2H_2O$  bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

D. Verbindungen mit Platinsulfaten. a) *Platinisulfatchloride-Ammoniake.*

$\alpha$ ) *Von basischem Salz.*  $\alpha^1$   $Pt(OH)(SO_4)Cl, 4NH_3, 2H_2O$ . — S.  $[Pt(NH_3)_4(OH)(SO_4)]Cl$ ,  $2H_2O$  bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

$\alpha^2$   $Pt_3(OH)_2(SO_4)_2Cl_6, 8NH_3, 2H_2O$ . — S.  $[Pt(NH_3)_4(OH)(SO_4)]_2PtCl_6, 2H_2O$  bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

$\beta$ ) *Von normalem Salz.*  $\beta^1$   $Pt(SO_4)Cl_2, 4NH_3$ . Wasserfrei und mit 2 Mol.  $H_2O$ . — S.  $[Pt(NH_3)_4Cl_2]SO_4$  bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

$\beta^2$   $Pt(SO_4)_2, Pt(SO_4)Cl_2, 8NH_3$ . — S.  $[Pt(NH_3)_4(SO_4)Cl_2]SO_4$  bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

b) *Platininitratsulfatchlorid-Ammoniak.*  $Pt(NO_3)(SO_4)Cl, 4NH_3, H_2O$ . — S.  $[Pt(NH_3)_4(NO_3)Cl]SO_4, H_2O$  bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

c) *Saures Nitrosoplato-sulfat-Chlorwasserstoff-Ammoniak.*  $Pt_2(SO_4)(HSO_4)_2, 2NO, H_2SO_4, HCl, 6NH_3$ . — S.  $Pt_2(NH_3)_6(HSO_4)_2(SO_4), 2NO, H_2SO_4, HCl$  bei den Platiaken unbekannter Natur.

**VI. Platin, Chlor und Selen.** — Eine Verb. von PtCl<sub>4</sub> mit SeCl<sub>2</sub> wird erhalten beim Erhitzen von Pt mit Se in sd. AsCl<sub>3</sub> unter Durchleiten eines Cl-Stroms. [Näheres s. bei PtCl<sub>4</sub> (S. 289).] — Orangegelbe kristallinische M. Gibt beim Erhitzen auf 360° SeCl<sub>2</sub> völlig ab unter B. von PtCl<sub>4</sub>. L. in h. AsCl<sub>3</sub>. [Analysen fehlen.] L. PIGEON (*Ann. Chim. Phys.* [7] 2, (1894) 460; s. a. *Compt. rend.* 108, (189) 1009).

### Platin und Brom.

*Uebersicht:* I. Platinbromide, S. 317. — II. Platin, Brom und Wasserstoff, S. 319. — III. Platin, Brom und Sauerstoff, S. 320. — IV. Platin, Brom und Stickstoff, S. 321. — V. Platin, Brom und Schwefel, S. 323. — VI. Platin, Brom und Chlor, S. 323.

**I. Platinbromide.** A. PtBr<sub>2</sub>. *Platobromid.* — 1. Kann, ähnlich wie PtCl<sub>2</sub>, aus Pt und Br nicht erhalten werden. W. PULLINGER (*J. Chem. Soc.* 59, (1891) 598; *Ber.* 24, (1891) 2294). — 2. Bildet sich beim Erhitzen von PtBr<sub>4</sub> auf 180° und darüber, A. GUTBIER u. F. HEINRICH mit M. BLUMER (*Z. anorg. Chem.* 81, (1913) 382); bei der Darst. von PtBr<sub>4</sub> nach MEYER u. ZÜBLIN [(1) unter B.] beim Erhitzen des zuerst erhaltenen H<sub>2</sub>PtBr<sub>6</sub>. W. HALBERSTADT (*Ber.* 17, (1884) 2963). [Näheres bei (2) unter B.]. — 3. H<sub>2</sub>PtBr<sub>6</sub> verliert langsam bei 100°, schneller bei 200° Br und HBr und hinterläßt einen hellbraunen Rückstand von PtBr<sub>2</sub> und unzers. H<sub>2</sub>PtBr<sub>6</sub>. Letzteres wird mit sd. W. ausgezogen. H. TOPSÖE (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* 1868, 125; *J. B.* 1868, 274). Bestätigt von PULLINGER. [S. a. (2).] — 4. Bildet sich bei der Elektrolyse einer konz. wss. Lsg. von PtBr<sub>4</sub> durch einigermaßen starke Ströme (2 bis 4 Bunsenelemente). HALBERSTADT (*a. a. O.*, 2964). — 5. In einer Kette Pb | festes PbBr<sub>2</sub> | Br (an Pt) bildet sich schon bei geringer Erwärmung PtBr<sub>2</sub>. M. KATAYAMA (*Z. physik. Chem.* 61, 566; *C.-B.* 1908 I, 1513). — Nach (2) grünbraun, HALBERSTADT; nach (3) grünbraune pulvrige M. (die meist etwas freies Pt enthält, da sie, noch bevor sämtliches H<sub>2</sub>PtBr<sub>6</sub> zers. ist, Br abgibt), TOPSÖE; kohlschwarz, wenn man nicht über 180° erhitzt hat, dunkelbraun, wenn die Temp. bei der Darst. 250° oder noch mehr betrug. PULLINGER. Verliert bei 100° nicht an Gew., wird bei längerem Erhitzen auf 200° ein wenig zers., verträgt kurzes Erhitzen selbst auf 240° ohne Zers. Unl. in W.; l. mit braunroter Farbe in wss. Br; wl. mit gelber Farbe in KBr-Lsg. TOPSÖE.

			TOPSÖE.
Pt	198	55.31	55.52
2Br	160	44.69	44.27
PtBr <sub>2</sub>	358	100.00	99.79

B. PtBr<sub>4</sub>. *Platinibromid.* — Bildungswärme: Pt + 4Br (fl. bzw. gasförmig) = PtBr<sub>4</sub> (fest) + 42.43 bzw. 56.83 Kal. L. PIGEON (*Ann. Chim. Phys.* [7] 2, (1894) 484; s. a. *Compt. rend.* 113, (1891) 476; *Bull. soc. chim.* [3] 7, (1892) 118). — 1. Man erhitzt Platinschwamm mit Br und HBr im zugeschm. Rohr auf 180°, filtriert, dampft ein, trocknet bei 180°, zieht PtBr<sub>4</sub> mit W. aus, filtriert von dem geringen Rückstand von PtBr<sub>2</sub> ab, dampft ein und trocknet wiederum bei 180°. V. MEYER u. H. ZÜBLIN (*Ber.* 13, (1880) 404). — 2. Man gewinnt wie nach (1) eine Lsg. von H<sub>2</sub>PtBr<sub>6</sub>, verdampft sie zur Vertreibung des überschüssigen Br in einer Porzellanschale zur Trockne, löst den Rückstand in W., verdampft nochmals zur Trockne, erhitzt den braunroten in W. ll. Rückstand unter fleißigem Umrühren so lange auf 180° bis 200°, bis keine Dämpfe von HBr mehr bemerkbar sind, kocht den Rückstand mit W. aus (wobei PtBr<sub>2</sub> ungel. bleibt), verdampft die Lsg. zur Trockne, erhitzt den Rückstand auf 180° und wiederholt die letztere Operation nach Lösen in W., Filtrieren und Eindampfen. HALBERSTADT (*a. a. O.*, 2963). Dabei ist die Dauer des Trocknens von Einfluß, L. VON MÜLLER (*Zur Kenntnis der Platinmetalle, Dissert., Erlangen 1912*,

11), da bei zu langem Trocknen (man setzt es zweckmäßig nur höchstens 2 Stunden fort) Dissoziation in  $\text{PtBr}_2$  und Br erfolgt. GUTBIER u. HEINRICH mit BLUMER. Es läßt sich so kein reines  $\text{PtBr}_4$  gewinnen. Vielmehr enthielten die Prodd. nach dem Trocknen bei

t°	100°	110°	120°		120° bis 130°								
%Pt	26.75	27.59	31.13	32.96	33.05	34.23	35.11	36.44	36.14	36.41	34.12		
t°	130° bis 140°		140° bis 150°		150° bis 175°				180°				
%Pt	36.59	37.12	37.89	37.14	39.19	39.33	39.88	39.42	40.50	39.45	39.85	40.31	41.34

In anderen Proben nach der gleichen Darst.-Methode wurde gef. nach 3 bis 4 Stunden langem Trocknen bei 180° 44.23, 42.91, 43.28 u. 43.08% Pt, nach 1 Stunde langem 40.41 Pt, 59.28 Br, nach 1/2 Stunde langem 39.55 Pt, 58.92 Br (ber. für  $\text{PtBr}_4$  37.91 Pt, 62.09 Br).

VON MÜLLER (*Dissert.*, 13, 12, 16). — 3. Man verfährt wie nach (2), trocknet aber nicht an der Luft, sondern in Br bei 180°. [Apparatur im Original.]

VON MÜLLER (*Dissert.*, 14); GUTBIER u. HEINRICH mit BLUMER (*a. a. O.*, 383). — 4. Man verfährt mit  $\text{H}_2\text{PtBr}_6$ , das durch sehr konz. HBr gewonnen ist, wie bei der Darst. von  $\text{PtCl}_4$  mit  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (mehrfaches Eindunsten und Lösen in W.). Doch ist die Darst. hier schwieriger, da bei der Behandlung eine ziemlich schwache Erwärmung stattfindet. PIGEON (*a. a. O.*, 483). — 5. Man löst Pt in einem Gemisch von HBr und  $\text{HNO}_3$  und dampft [bei 70°, VON BONSDORFF (*Pogg.* 19, (1830) 343)] ab. A. J. BALARD (*Ann. Chim. Phys.* 32, (1826) 362; *Schw.* 48, (1826) 87). Dabei bildet sich  $\text{PtBr}_4 \cdot 2\text{NOBr}$  bei überschüssiger  $\text{HNO}_3$ , dagegen  $\text{H}_2\text{PtBr}_6$  bei überschüssigem HBr. TOPSÖE. — 6. Man fällt Platinisulfat mit  $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$ , filtriert und läßt das gelbe Filtrat auf dem Wasserbade verdunsten, wobei es bald O und Br-Dampf entwickelt und schließlich die Verb. liefert. C. RAMMELSBURG (*Ber. Berl. Akad.* 1841, 326; *Pogg.* 55, (1842) 86). Kaum verständliche Bildungsweise. S. M. JÖRGENSEN (*ds. Handb.*, 6. Aufl., III, 1081).

Nach (1), (2), (3) schwarzbraun, amorph, luftbeständig. MEYER u. ZÜBLIN; HALBERSTADT; GUTBIER u. HEINRICH mit BLUMER; VON MÜLLER. Nach (6) braun, kristallinisch. RAMMELSBURG. Konnte auf keine Weise im krist. Zustande erhalten werden. HALBERSTADT. Bleibt nach dem Trocknen in der Leere noch etwas feucht. W. PETERS (*Z. anorg. Chem.* 77, (1912) 174). Beginnt schon bei 180° sich in  $\text{PtBr}_2$  und Br zu zers. Nach dem Trocknen bei 190° wurden gef. 40.40 u. 39.66% Pt, bei 200° 40.55 u. 41.03%. GUTBIER u. HEINRICH mit BLUMER (*a. a. O.*, 383). S. a. die obigen Angaben von VON MÜLLER. Wird selbst bei 4 Stunden langem Erhitzen im Luftstrom auf 310° noch nicht vollständig zu  $\text{PtBr}_2$  und Br zersetzt. PULLINGER. H reduziert schon bei gewöhnlicher Temp. unter B. von HBr. GUTBIER u. HEINRICH mit BLUMER. — Nimmt in  $\text{NH}_3$  schnell 6 Mol. (gef. 6.761) davon auf, indem es tief gelb wird, behält davon in der Leere 5 Mol. (gef. 5.059) (grangelbe Farbe) und nimmt dann in  $\text{NH}_3$  wieder 1 Mol.  $\text{NH}_3$  (gef. 1.121) auf. PETERS. — Zll. in W., MEYER u. ZÜBLIN, VON MÜLLER; wl. (bei 20° nur 0.41 g in 100 g), HALBERSTADT; swl. (bei gewöhnlicher Temp. etwa 4 g in 1 l). PIGEON. Lösungswärme + 9.86 Kal. (Mittel aus 2 Best.), Bildungswärme der Lsg. aus Pt, 4Br(A.),  $\text{H}_2\text{O}$  + 52.29 Kal. PIGEON. — Leichter l. in wss. A., HALBERSTADT; viel leichter l. in A. und in Aether. MEYER u. ZÜBLIN; VON MÜLLER. Sll. in abs. A. und Ae., darin (und ebenso in Glycerin) beim Erwärmen unter Abscheidung von Pt zers. Wl. in konz. Essigsäure; reichlich l. in HBr mit schön roter Farbe, in  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$  und in  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ . HALBERSTADT. — Aus der wss. Lsg. fällt verd. wss.  $\text{NH}_3$  in der Kälte und beim Erwärmen einen rehfärbigen, in W. kaum l. Nd, wobei die zunächst gelbrote Lsg. fast farblos wird; überschüssiges NaOH einen gelbroten Nd.;  $\text{NH}_4\text{Br}$ , KBr, NaBr,  $\text{CaBr}_2$  hochrote Ndd., die sich aus konz. Lsgg. meist pulvrig, aus verd. in deutlich kristallinischem Zustand abscheiden;  $\text{AgNO}_3$  einen braunroten Nd. HALBERSTADT.



	MEYER u. ZÜBLIN.		HALBERSTADT.		GUTBIER u. HEINRICH mit BLUMER.					
	nach	(1)	(2)	(2)	(3)					
Pt	37.91	37.84	37.88	37.85	37.83	38.62	38.65	38.49	38.83	38.73
Br	62.09	62.00								
PtBr <sub>4</sub>	100.00	99.84								

	GUTBIER u. HEINRICH mit BLUMER.					VON MÜLLER.			MIOLATI u. BELLUCCI.	
	(3)					(3)				
Pt	39.11	38.97	39.19	38.72	38.61	37.97	37.89	37.79	37.88	37.62
Br							61.67	62.61	61.77	

A. MIOLATI u. I. BELLUCCI (*Atti dei Linc. Rend.* [5] 9, (1900) II, 140; *Gazz. chim. ital.* 30, (1900) II, 580; *Z. anorg. Chem.* 26, (1901) 222).

**II. Platin, Brom und Wasserstoff.** *Platinibromidbromwasserstoff.* *Wasserstoffplatinibromid.* (*Hexa*-)Bromoplatinisäure.  $H_2PtBr_6 \cdot 9H_2O$ . a) *Die Säure.* — 1. Man erhitzt iridiumfreies Pt mit HBr und Br im Kolben am Rückflußkühler auf dem Wasserbad (so wurden beispielsweise 24.2 g Platinschwamm von 80 g 48% ig. mit dem gleichen Vol. W. verd. HBr und 30 ccm Br in 10 Stunden gel.) und verdampft die Lsg. zur Trockne. E. BILLMANN u. A. C. ANDERSEN (*Ber.* 36, (1903) 1565). Die Ausbeute ist nicht günstig. VON MÜLLER (*Dissert.*, 25). — 2. Man schm. Platinschwamm mit nicht zuviel Br und wenig konz. HBr (Sdp. 126°, Gehalt 67.8% HBr) ein, erhitzt auf 180°, MEYER u. ZÜBLIN, HALBERSTADT, und wäscht mit CS<sub>2</sub> auf einem Asbestfilter. HALBERSTADT. Man kann auch im offenen Gefäß arbeiten. PULLINGER. — 3. Man löst Pt in einem Gemisch von HBr und HNO<sub>3</sub>, dampft die Lsg. mehrmals mit überschüssiger HBr, jedoch nicht zur Trockne, ein, läßt die jetzt nicht mehr rotgelbe, sondern schön karmoisinrote Fl. neben CaO verdunsten und trocknet die Kristalle neben H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. H. TOPSÖE (*Danske Vidensk. Selsk. Förh.* 1868, 123; *Arch. phys. nat.* [2] 35, 58; *J. B.* 1868, 273). Nur äußerst fein verteiltes gefälltes Pt wird von dem Säuregemisch befriedigend angegriffen. Noch so dünnes und möglichst fein zerschnittenes Blech wird selbst bei tagelangem Digrieren bei höherer Temp. nicht vollständig gel. Auch erfolgt die Einw. bei größeren Mengen Mohr nur sehr langsam. A. GUTBIER u. F. BAURIEDEL (*Ber.* 42, (1909) 4244); VON MÜLLER (*Dissert.*, 25); F. BAURIEDEL (*Unterss. über das Platin, Dissert., Erlangen (Nürnberg)* 1910, 12). — 4. Man übergießt reines  $H_2PtCl_6$  mit höchst konz. HBr, raucht den Überschuß des Lösungsmittels auf dem Wasserbade ab, wiederholt dies etwa sechsmal, fügt Br enthaltendes HBr hinzu, behandelt das Rk.-Prod. in gleicher Weise drei- bis viermal, nimmt den Rückstand mit mäßig verd. HBr auf, filtriert und läßt über BaO verdunsten. GUTBIER u. BAURIEDEL (*a. a. O.*, 4246); VON MÜLLER (*Dissert.*, 28); BAURIEDEL (*Dissert.*, 13). — 5. Zur Darst. einer Lsg. löst man wasser- und salzsäurefreies PtCl<sub>4</sub> in der 20- bis 30fachen Menge konz. HBr (D. 1.49) und dampft auf etwa die Hälfte ein. A. GUTBIER u. A. RAUSCH (*J. prakt. Chem.* [2] 88, (1913) 410).

Karmoisinrote klare [auch HALBERSTADT] Kristalle. Monoklin. Gewöhnlich treten nur Flächen eines Prismas und des basischen Pinakoids auf. Neben CaCl<sub>2</sub> werden die blanken Flächen allmählich durch Verlust von HBr matt. Schm. unter 100° unter Abgabe von HBr, Br und H<sub>2</sub>O, wird dann bei 100° allmählich zu einem festen Gemenge von PtBr<sub>2</sub> mit  $H_2PtBr_6$ . Zerfließt augenblicklich an der Luft. Außerordentlich ll. in W., A. und Aether. TOPSÖE. L. in W., A., Ae., Chloroform und Essigsäure. HALBERSTADT. Bildungswärme der wss. Lsg. aus PtBr<sub>4</sub> und 2HBr, aq. + 18.27; aus Pt, Br<sub>4</sub> und 2HBr-Lsg. + 60.70 Kal., L. PIGEON (*Compt. rend.* 113, (1891) 476; *Bull. soc. chim.* [3] 7, (1892) 118; *Ann. Chim. Phys.* [7] 2, (1894) 484); für die letztere Bildungsweise + 57.64 Kal. THOMSEN bei PIGEON. — Die Lsg. (1 Mol.) gibt mit AgNO<sub>3</sub>-Lsg. (2 Mol.) Ag<sub>2</sub>PtBr<sub>6</sub>, das farblos in Lsg. bleibt, selbst bei mehrstündigem Kochen. PIGEON (*a. a. O.*, 487).

		Topsöz (Mittel)	
Pt	198	23.51	23.55
6Br	480	57.00	57.23
$H_2, 9H_2O$	164	19.49	
$H_2PtBr_6, 9H_2O$	842	100.00	

b) *Bromoplatinate*. — Zur Darst. tropft man die Lsg. des betreffenden Bromids zu der der Säure und krist. die erhaltenen Ndd. aus verd. HBr um. GUTBIER u. BAURIEDEL (*a. a. O.*, 4245); BAURIEDEL (*Dissert.*, 15). — Die Salze des  $NH_4$ , K, Rb, Cs sind in größeren Aggregaten nicht darstellbar, jedoch deutlich ausgebildete einander isomorphe reguläre Oktaeder. H. LENK bei VON MÜLLER (*Dissert.*, 27). Die Verbb. mit Alkylammoniumbromiden kristallisieren ausgezeichnet. Die mit den Bromiden des Monomethyl-, Trimethyl- und Monoäthylammoniums sind regulär; des Diaethyl- und n-Propylammoniums deutlich monoklin; des n-Butylammoniums, Äthylen- und Propylendiammoniums mit tafelförmigen prismatischen Formen und grader Auslöschung sind eher rhombisch als monoklin; des Triäthyl-, i-Propyl- und i-Butylammoniums, sowie zweite Kristallisationen des Diaethylammoniums mit mehr monoklinem als rhombischem Habitus und grader oder wenig schiefer Auslöschung sind meist flach prismatisch entwickelt. H. LENK bei GUTBIER u. BAURIEDEL (*a. a. O.*, 4245). Kristallographisch undefinierbare schuppige oder filzige Aggregate bilden die Verbb. mit Anilin-, Dimethyl- und Äthylanilin-, sowie  $\beta$ -Naphthylammoniumbromid. Monoklin sind die o- und p-Phenylendiamin-Verbb. Mehr monoklin als rhombisch erscheinen die o- und p-Toluidin-,  $\alpha$ -Naphthyl- und Benzyläthylammonium-, sowie Chinolin-Verbb. Sie sind meist flach prismatisch entwickelt und zeigen grade oder wenig schiefe Auslöschung. Eher rhombisch als monoklin (mit tafelförmigen oder prismatischen Formen und grader Auslöschung) sind die Derivate des m-Toluidins, 1.2.4-, 1.3.4- und 1.4.5-Xylidins, des Pyridins,  $\alpha$ -Pikolins und Benzylammoniums. LENK bei GUTBIER (*Ber.* 43, (1910) 3229). Bei sämtlichen nicht regulären Salzen findet sich fast durchweg kräftige Lichtbrechung und starke Doppelbrechung. Glasglanz, bisweilen auch Diamantglanz. LENK. Die Schmpp. der Verbb. mit anorganischen Radikalen liegen hoch, nachdem bereits lange vorher unter Dunkelfärbung Zusammensintern erfolgt ist. — Meist nur wl. in k. W., besser in w., ebenso besser in w. als k. HBr. Kochen mit W. zers. die Salze der aromatischen Basen fast ausnahmslos. Unl. in k. abs. A., l. in sd. Besser l. in wss. A. In verd. Lsgg. schwach, in konz. stärker gelbrot gefärbt. Hydrazinhydrat entfärbt schon in der Kälte unter Abscheidung von Pt und Entw. von  $N$ , Hydrazinsulfat wirkt ebenso erst beim Erwärmen.  $NH_3$  gibt bei gewöhnlicher Temp. gelbe, sich beim Erhitzen völlig entfärbende Lsgg. Konz. NaOH zers. beim Erhitzen. GUTBIER u. BAURIEDEL (*a. a. O.*, 4245); GUTBIER (*a. a. O.*, 3230); VON MÜLLER (*Dissert.*, 27); BAURIEDEL (*Dissert.*, 15). Die Derivate aliphatischer Ammonium-Verbb. werden von W. im allgemeinen schon bei gewöhnlicher Temp. zu prächtig roten Fll. gelöst, während die aromatischen Derivate in k. W. mit gelber Farbe meist nur swl., in w. etwas mehr mit gelbroter bis roter Farbe l. sind. Durch Kochen mit viel W. werden sie fast ausnahmslos zers. In verd. HBr sind die Anlagerungs-Verbb. bei gewöhnlicher Temp. unter B. gelber Fll. verhältnismäßig wl., beim Erhitzen mit roter Farbe so gut l., daß sie aus diesem Mittel sehr gut umkrist. werden können. Swl. in k. und sd. A., l. in mit W. oder verd. HBr versetztem. Sämtliche Lsgg. werden beim Verdünnen rein gelb. So gut wie unl. in Toluol. Konz. Laugen machen die Basen frei und geben beim Erhitzen farblose bis gelbe Lsgg.  $NH_3$  bildet bei gewöhnlicher Temp. rein gelbe, beim Erwärmen farblose Fll. Hydrazinhydrat entfärbt in der Kälte, schneller bei höherer Temp. unter Abscheidung von Pt und Entw. von  $N$ . Ebenso verhält sich Hydrazinsulfat oder -chlorid bei Ggw. von Alkali. GUTBIER u. RAUSCH (*a. a. O.*, 412).

III. Platin, Brom und Sauerstoff. [*Oxy-*]Tetrabromplatinsäure.  $H_2Pt(OH)_2Br_4$ . — Ist in der wss. Lsg. von  $PtBr_4$  vorhanden. Die Leitfähigkeit  $\mu$  bei 25° (in reziproken Ohm) ist für die Verdd. v (1 auf 1 g-Mol.  $PtBr_4$ ):

v	128	256	512	1024
$\mu$	344.4	348.9	353.6	359.4

Aus diesen Zahlen und den spez. Leitfähigkeiten von Gemischen von  $\text{PtBr}_4$  mit  $\text{NH}_3$  bzw.  $\text{NaOH}$  (Neutralisationsgemische) [Zahlen und Kurven im Original] geht hervor, daß in der Lsg. von  $\text{PtBr}_4$  in W. eine zweibasische Säure enthalten ist. [Vgl. a. die Salze der Säure, z. B. mit  $\text{Ti}$  oder  $\text{Ag}$ .] A. MIOLATI u. I. BELLUCCI. (*Atti dei Linc.* [5] 9, (1900) II, 143, 146; *Gazz. chim. ital.* 30, (1900) II, 584, 587; *Z. anorg. Chem.* 26, (1901), 225, 227, 229).

**IV. Platin, Brom und Stickstoff.** A. *Platinbromide mit Ammoniak und mit Ammonium.* a)  $\text{PtBr}_{2,x}\text{NH}_3$ .  $\alphaMit 2 Mol.  $\text{NH}_3$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2]\text{PtBr}_4$  bei den Tetrammin- und trans- und cis- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2]$  bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).$

$\beta$ ) *Mit 4 Mol.  $\text{NH}_3$  und  $x$  Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .* — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Br}_2$  bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

b)  $\text{PtBr}_{4,x}\text{NH}_3$ .  $\alphaMit 2 Mol.  $\text{NH}_3$ . — S. trans- und cis-  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_4]$  bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).$

$\beta$ ) *Mit 4 Mol.  $\text{NH}_3$ .* — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Br}_2$  bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

$\gamma$ ) *Mit 5 Mol.  $\text{NH}_3$ .* — S. unter  $\text{PtBr}_4$  [S. 318].

$\delta$ ) *Mit 6 Mol.  $\text{NH}_3$ .* — S. unter  $\text{PtBr}_4$  [S. 318].

c) *Ammoniumplatinibromid. Ammoniumhexabromoplatinat.*  $(\text{NH}_4)_2\text{PtBr}_6$ . — 1. Man löst Pt elektrolytisch in  $\text{HBr}$  [ähnlich wie in  $\text{HCl}$ , s. S. 308] und gibt die Lsg. zu der sehr verd. von  $\text{NH}_4\text{Br}$  langsam unter fortwährendem Rühren hinzu. E. H. ARCHIBALD (*Proc. Edinb. Soc.* 29, (1908/09) VIII; *Z. anorg. Chem.* 66, (1910) 181). — 2. Man schm. in einem Porzellengefäß allmählich 6 T.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  und fügt bei etwa  $300^\circ$  unter Umrühren 1 T.  $\text{NH}_4\text{Br}$  oder einfacher pulverisiertes  $\text{KBr}$ , das mit Platinschwarz oder dünnen Platinblättchen vermischt ist, hinzu. Indem man mit einem Thermometer umrührt und auf  $330^\circ$  hält, wird die M. lebhaft rot und schäumt ziemlich stark, während sich gleichzeitig weiße Dämpfe von  $\text{NH}_4\text{Br}$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  entwickeln. Nach 10 bis 15 Minuten langem Erhitzen nimmt man mit möglichst wenig W. auf, filtriert, wäscht mit wenig k. W., bis dieses gefärbt durchzulaufen beginnt, löst den Nd. auf dem Filter mit sd. W. (wobei ein kleiner Rückstand von nicht angegriffenem Pt hinterbleibt), konz. die Lsg. und läßt allmählich erkalten. Ausbeute bei Anwendung von Platinschwamm oder sehr feinem Schwarz gleich  $\frac{2}{3}$  des angewandten. G. MÉKER (*Compt. rend.* 125, (1897) 1029). — 3. [Benutzt zur Best. des At.-Gew.] Man versetzt die wss. Lsg. von  $\text{PtBr}_4$  mit  $\text{NH}_4\text{Br}$  und verfährt wie nach (5). W. HALBERSTADT (*Ber.* 17, (1884) 2964). — 4. Man fällt  $\text{H}_2\text{PtBr}_6$ -Lsg. mit  $\text{NH}_4\text{Br}$ , H. TOPSÖE (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* 1868, 127), L. VON MÜLLER (*Dissert.*, 29), C. J. OBERMAYER (*Ueber die Einw. von Co. . . . u. zur Kenntnis von Platin u. Gold, Dissert., Erlangen 1910*, 47) [s. a. A. GUTBIER, F. KRAUSS u. L. VON MÜLLER (*Ber. Erl.* 45, (1914) 25)], und trocknet bei  $100^\circ$ . TOPSÖE. — 5. [Benutzt zur Best. des At.-Gew.] Man versetzt eine stark verd. wss. Lsg. von  $\text{H}_2\text{PtBr}_6$  mit der ber. Menge  $\text{NH}_4\text{Br}$ , konz. durch Eindampfen und läßt zur Kristallisation stehen. Die zuerst erhaltenen Kristalle krist. man aus W. um ( $\alpha$ ) und konz. die Mutterlauge der ersten Abscheidung ( $\beta$ ) und die vom Umkristallisieren ( $\gamma$ ) nochmals. Man wäscht sorgfältig aus, trocknet bei  $100^\circ$ , zerreibt zu feinem Pulver und trocknet nochmals. HALBERSTADT.

Nach (2) karmoisinrote glänzende Kristalle. Aus h. Lsg. durch Erkalten Kubooktaeder mit sehr entwickelten Oktaederflächen, aus k. Lsg. durch freiwilliges Verdunsten viel mehr würfelförmlich. Durch Verdunsten an freier Luft nach einigen Monaten bis zu 2 bis 2.5 mm lange kubische Kristalle mit bisweilen schwachen oktaedrischen Modifikationen. MÉKER. Nach (3) und (5) karmoisinrote kleine Oktaeder. HALBERSTADT. Nach (4) orangerotes

Kristallpulver von der Farbe des Goldschwefels, TOPSÖE, dunkelbraunroter Nd. VON MÜLLER; OBERMAIER. Durch langsames Erkalten der sd. oder langsames Verdunsten der k. Lsg. karmoisinrote große reguläre Kuboktaeder mit vorherrschendem Oktaeder, TOPSÖE; nach dem Umkristallisieren aus k. W. tief dunkelbraune reguläre Oktaeder. VON MÜLLER; OBERMAIER. D. 4.20, H. TOPSÖE (*Arch. phys. nat.* [2] 45, (1872) 223; *J.-B.* 1873, 76), 4.265. ARCHIBALD (*a. a. O.*, 191). Mol.-Gew. 713.4, Mol.-Vol. 169.9. TOPSÖE. — Oberhalb 185° etwas zersetzt. ARCHIBALD (*a. a. O.*, 194). Zers. sich beim Erhitzen zu etwa 70% in Pt,  $\text{NH}_4\text{Br}$  und Br (gef. 31.93 u. 30.92% freies Br, 0.79 u. 0.80 freien N, ber. 45.02 Br), bei möglichst sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit zum größeren Teile in Pt, HBr,  $\text{NH}_4\text{Br}$  und N (gef. 1.28 u. 1.58% N, ber. 2.62). PR. CH. RÂY u. A. CH. GHOSH (*Z. anorg. Chem.* 64, (1909) 187). Wl. in W., 0.59 T. in 100 T. Lsg. bei 20°, HALBERSTADT, 1 T. in 200 T. W. von 15° mit tief orangeroter Farbe. TOPSÖE. — Völlig reines zur Best. des At.-Gew. von Pt benutztes enthält 37.862 T. Pt auf 100 T.  $(\text{NH}_4)_2\text{Br}_2$  (Mittel aus 3 Bestt.). ARCHIBALD (*a. a. O.*, 195).

Berechnet	MÉKER.				HALBERSTADT.			
	nach	(2)	(3, α)	Gefunden	(3, β)	(5, α)		
Pt 27.32	27.24	27.68	27.436	27.418	27.458	27.392	27.430	27.419
Br 67.60		66.96						
N 3.94		3.85						
	HALBERSTADT.				TOPSÖE. VON MÜLLER.		OBERMAIER.	
	(5, β)	(5, γ)	(4)	(4)	(4)			
Pt	27.402	27.386	27.446	27.432	27.73	27.42	27.37	27.36

B. *Platobromid-Hydroxylamin*.  $\text{PtBr}_2 \cdot 4\text{NH}_2\text{OH}$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_4]\text{Br}_2$  bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

C. *Platinibromid-Nitrosylbromid*.  $\text{PtBr}_2 \cdot 2\text{NOBr}$ . *Stickoxydplatinbromid*. — Bildet sich beim Lösen des Pt in einem Gemisch von HBr und überschüssiger  $\text{HNO}_3$ . — Dunkelbraunes, aus mkr. Würfeln bestehendes Pulver. Feuchtigkeit zers. unter Entw. von  $\text{N}_2\text{O}_3$  augenblicklich. Selbst neben  $\text{CaCl}_2$  schnell unter Abgabe von NOBr zers. — Die schnell zwischen Papier gepreßte Verb. hinterläßt beim Glühen 26.65 bis 28.1% Pt (ber. 27.35). H. TOPSÖE (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* 1868, 2; *J. B.* 1868, 274).

D. *Basische Platinibromide-Ammoniake*. a)  $\text{Pt}(\text{OH})_2\text{Br}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]\text{Br}_2$  bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

b)  $\text{Pt}(\text{OH})\text{Br}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})\text{Br}]\text{Br}_2$  bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

E. *Platininitritbromid-Ammoniak*.  $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{Br}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ . — S. trans- und cis- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Br}_2]$  bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

F. *Platininitratbromide-Ammoniake*. a) *Platoplatininitratbromid-Ammoniak*.  $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2\text{Br}_2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . — S. [mit 1 At. H weniger] die Verb.  $[\text{Br}(\text{NH}_3)_3\text{Pt}(\text{NH}_2)_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Br}](\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  bei den mehrkernigen Platiaken.

b) *Platininitratbromide-Ammoniake*. b<sup>1</sup>) *Von normalem Salz*. α)  $\text{Pt}(\text{NO}_3)_3\text{Br} \cdot 4\text{NH}_3$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)\text{Br}](\text{NO}_3)_2$  bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

β)  $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2\text{Br}_2 \cdot x\text{NH}_3$ . β<sup>1</sup>) *Mit 3 Mol. NH<sub>3</sub> und 1 Mol. H<sub>2</sub>O*. — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_3)_2\text{Br}]\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$  bei den Triaminplatinisalzen (Platiaken).

β<sup>2</sup>) *Mit 4 Mol. NH<sub>3</sub>*. — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2](\text{NO}_3)_2$  bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

b<sup>2</sup>) *Von basischem Salz*.  $\text{Pt}(\text{OH})(\text{NO}_3)_2\text{Br} \cdot x\text{NH}_3$ . α) *Mit 3 Mol. NH<sub>3</sub> und 1 Mol. H<sub>2</sub>O*. — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_3)_2(\text{OH})\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}]$  bei den Triaminplatinisalzen (Platiaken).

$\beta$ ) *Mit 4 Mol. NH<sub>3</sub>.* — S. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)Br](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

G. *Platoamid-Platininitratbromid-Ammoniak.* Pt(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>,Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>,6NH<sub>3</sub>. — S. [mit 2 At. H weniger] [Br(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Pt(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Br](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bei den mehrkernigen Platiaken.

V. **Platin, Brom und Schwefel.** A. *Platinsulfatbromide-Ammoniake.* a) *Platoplatinisulfatbromid-Ammoniak.* Pt(SO<sub>4</sub>)Br,4NH<sub>3</sub>,H<sub>2</sub>O. — S. [mit 1 At. H weniger] [Br(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Pt(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Br](SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>,2H<sub>2</sub>O bei den mehrkernigen Platiaken.

b) *Platinisulfatbromide-Ammoniake.* b<sup>1</sup>) *Von normalem Salz.*  $\alpha$ ) Pt<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>,8NH<sub>3</sub>,H<sub>2</sub>O. — S. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)Br]<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,H<sub>2</sub>O bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

$\beta$ ) Pt(SO<sub>4</sub>)Br<sub>2</sub>,xNH<sub>3</sub>.  $\beta$ <sup>1</sup>) *Mit 3 Mol. NH<sub>3</sub> und 1 Mol. H<sub>2</sub>O.* — S. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)Br]Br,H<sub>2</sub>O bei den Triamminplatinisalzen (Platiaken).

$\beta$ <sup>2</sup>) *Mit 4 Mol. NH<sub>3</sub>.* — S. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Br]<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

b<sup>2</sup>) *Von basischem Salz.* Pt(OH)(SO<sub>4</sub>)Br,4NH<sub>3</sub>,2H<sub>2</sub>O. — S. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)(SO<sub>4</sub>)]Br,2H<sub>2</sub>O bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

B. *Platininitratsulfatbromid-Ammoniak.* Pt(NO<sub>3</sub>)(SO<sub>4</sub>)Br,4NH<sub>3</sub>,H<sub>2</sub>O. — S. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)Br]SO<sub>4</sub>,H<sub>2</sub>O bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

VI. **Platin, Brom und Chlor.** *Platinchloridbromide-Ammoniake.* a) *Platoplatinchloridbromid-Ammoniak.* PtCl<sub>2</sub>Br,4NH<sub>3</sub>. — S. [mit 1 At. H weniger] [Br(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Pt(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Br]Cl<sub>4</sub> bei den mehrkernigen Platiaken.

b) *Platinchloridbromide-Ammoniake.* b<sup>1</sup>) *Von normalem Salz.*  $\alpha$ ) PtCl<sub>3</sub>Br,4NH<sub>3</sub>. — S. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>ClBr]Cl<sub>2</sub> bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

$\beta$ ) PtCl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>,4NH<sub>3</sub>. — S. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]Br<sub>2</sub> und [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

b<sup>2</sup>) *Von basischem Salz.*  $\alpha$ ) Pt(OH)Cl<sub>2</sub>Br,4NH<sub>3</sub>. — S. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)Br]Cl<sub>2</sub> bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

$\beta$ ) Pt(OH)ClBr<sub>2</sub>,4NH<sub>3</sub>. — S. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)Cl]Br<sub>2</sub> bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

## Platin und Jod.

*Uebersicht:* I. Platinjodide, S. 323. — II. Platin, Jod und Wasserstoff, S. 326. — III. Platin, Jod und Sauerstoff, S. 326. — IV. Platin, Jod und Stickstoff, S. 326. — V. Platin, Jod und Schwefel, S. 328. — VI. Platin, Jod und Chlor, S. 328. — VII. Platin, Jod und Brom, S. 329.

I. **Platinjodide.** A. PtJ<sub>2</sub>. *Platojodid.* — Ist kaum darstellbar. G. CLEMENTI (*N. Cimento* 2, 192; *J. B.* 1855, 420). — 1. Man übergießt PtCl<sub>2</sub> mit HJ der D. 1.96 und trocknet bei 100°. So viel reiner als nach (2). W. PETERS (*Z. anorg. Chem.* 77, (1912) 167). — 2. Man erwärmt (in der Kälte erfolgt keine Einw.) durch Erhitzen von H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> erhaltenes und mit A. ausgewaschenes PtCl<sub>2</sub> mit wss. KJ  $\frac{1}{4}$  Stunde, wäscht und trocknet. J. L. LASSAIGNE (*J. Chim. méd.* 8, (1832) 708; *Ann. Chim. Phys.* 51, (1832) 113). So kaum völlig rein, weil bei zu kurzem Erhitzen das PtCl<sub>2</sub> nicht völlig zers. wird, bei zu langem aber das gebildete PtJ<sub>2</sub> teilweise in Pt und PtJ<sub>4</sub> zerfällt. H. TOPSÖE (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* 1869, 74). — 3. Man löst K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> (1 Mol.) im etwa 5-fachen Gew. sd. W., gibt eine Lsg. (1:4) der ber. Menge KJ (2 Mol.) hinzu, erwärmt kurze Zeit auf

dem sd. Wasserbade, läßt über Nacht stehen, saugt ab, wäscht mit W. und trocknet bei 90°. Ausbeute 98 bis 99%. L. RAMBERG (*Z. anorg. Chem.* 83, (1913) 36). — Nach (1) schwarz, PETERS; nach (2) zartes schwarzes, sich wie Kienruß an die Finger hängendes, geruchloses, geschmackloses, luftbeständiges, LASSAIGNE; nach (3) tiefbraunviolett, nach dem Trocknen fast schwarzes Pulver. RAMBERG. Verliert ungefähr beim Sdp. des Hg das J unter Hinterlassung von Platinschwamm. LASSAIGNE. Nimmt in NH<sub>3</sub>, indem es zuerst rot, dann orangefarbig wird, 6 Mol. davon (gef. 5.847, 6.159) auf, behält davon in der Leere 4 Mol. (gef. 4.091, 4.035), indem es dunkelbraun wird, und nimmt in NH<sub>3</sub> dann wieder 2 Mol. (gef. 2.086, 2.135) auf. PETERS. Wird durch KOH oder NaOH in PtO verwandelt, von dem sich ein Teil als schwarzes Pulver abscheidet, der andere gelöst bleibt. NH<sub>3</sub> liefert beim Digerieren ein dunkelgelbgrünes Pulver, das beim Erhitzen W., NH<sub>3</sub>, J und NH<sub>4</sub>J entwickelt. K. wss. HJ der D. 1.038 nimmt allmählich PtJ<sub>4</sub> auf, während Pt ungel. bleibt. Aehnlich, doch schwächer wirkt h. wss. KJ. Ohne Wrkg. sind W., A., konz. HNO<sub>3</sub>, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. LASSAIGNE. Wl. in wss. Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. TOPSÖE.

			LASSAIGNE (Mittel).	TOPSÖE.	RAMBERG.
		nach	(2)	(2)	(3)
Pt	198	43.81	43.95	44.63	43.43
2J	254	56.19	56.05	54.50	56.45
PtJ <sub>2</sub>	452	100.00	100.00	99.13	99.88

B. PtJ<sub>3</sub>. *Platintrijodid. Platoplatinijodid.* (?) — Man fällt überschüssige verd. H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> (unter Erwärmen, CLEMENTI) durch KJ, befreit vom beigemengten K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> durch Waschen mit viel h. W. [hierbei tritt teilweise Zers. unter Abscheidung von Pt ein, TOPSÖE] und trocknet. — Entwickelt bei 121° viel J, bei Glühhitze quantitativ. L. in Königswasser unter Freiwerden des J. Tritt an sd. W. wenig J ab. Färbt sich unter NH<sub>3</sub> erst grünlich, dann braun, schließlich rot. Die darüber stehende Fl. gibt beim Abdampfen kleine Kristalle. L. in KOH zu einer gelben Fl., die beim Neutralisieren mit HNO<sub>3</sub> blaßrot und beim Ueber-sättigen damit entfärbt wird. Ll. mit weinroter Farbe in wss. KJ [unter B. von K<sub>2</sub>PtJ<sub>3</sub> und K<sub>2</sub>PtJ<sub>4</sub>, CLEMENTI], sowie in HJ. Ohne Wrk. sind W., A., Ae., k. HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und HCl. KANE (*Phil. Mag.* [3] 2, (1833) 197). — KANE fand 35% Pt (ber. 34.2). TOPSÖE konnte, obwohl er auch NaJ anwandte, nie ein Prod. mit mehr als 28.82% Pt erhalten. Er vermutet daher, daß KANE's H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>-Lsg. PtCl<sub>2</sub> enthielt.

C. PtJ<sub>4</sub>. *Platinijodid.* — 1. Man erhitzt fein verteiltes Pt mit J im zugeschm. Rohr bis zur Rk., nicht aber bis zur Zers. des Jodids. CLEMENTI. Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Luftdruck verbindet sich Platinschwamm nur unvollkommen mit J, durch Erwärmen mit J und W. oder mit HJ und HNO<sub>3</sub> wird kein PtJ<sub>4</sub> gebildet. LASSAIGNE (*J. Chim. méd.* 5, (1829) 334; 8, (1832) 712). Bildungswärme aus Pt und festem bzw. gasförmigem J +17.4 bzw. 39.0 Kal. L. PIGEON (*Ann. Chim. Phys.* [7] 2, (1894) 496). — 2. Man löst Pt in J- und HJ-Lsg., verdampft die dunkelrote Lsg. zur Trockne, erhitzt den Rückstand im Luftbad auf 180° und wäscht mit W. aus. W. PULLINGER (*J. Chem. Soc.* 59, (1891) 598; *Ber.* 24, (1891) 2294). — 3. Durch Einw. von HJ auf PtO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O. CLEMENTI. — 4. Man mischt verd. möglichst säurefreie PtCl<sub>4</sub>- und KJ-Lsg., erhitzt zum Kochen, wäscht die ausgefallene Verb. und trocknet. LASSAIGNE (*Ann.* 8, (1833) 186). Die Fällung aus 1 Mol. PtCl<sub>4</sub> und 4 Mol. KJ ist zwar quantitativ, geht aber nur beim Erhitzen schnell vor sich. Die zuerst gelbe Fl. wird (bei Anwendung verd. Lsgg.) völlig dunkel granatrot, bleibt aber klar, trübt sich erst nach längerer Zeit (in der Kälte) und scheidet an den Wänden und auf dem Boden des Gefäßes schwarzes PtJ<sub>4</sub> ab, indem sie gleichzeitig viel heller, gelb, wird. Bei gewöhnlicher Temp. ist der Nd. erst nach mindestens 24 Stunden vollständig; bei 50° ist die Rk. viel schneller. Man sammelt den Nd., wäscht auf dem Filter und trocknet in der Leere bei gewöhnlicher

Temperatur. PIGEON (*a. a. O.*, 491). — 5. Man gießt in  $H_2PtCl_6$ -Lsg. die ber. Menge KJ, wäscht aus und trocknet. PIGEON (*a. a. O.*, 448).  $H_2PtCl_6$  bildet mit wss. KJ ein tief rotes klares Gemisch, das beim Verdünnen oder Erwärmen braun und trübe wird und  $PtJ_4$  absetzt, doch stets unvollständig. Der Nd. wird mit sd. W. gewaschen und getrocknet. Enthält die Lsg. des Pt freie HCl, so entwickelt sich beim Erwärmen des Gemisches Joddampf. LASSAIGNE. Beim Kochen scheint ein kleiner Teil des  $K_2PtJ_6$  sich so zu zers., daß sich dem  $PtJ_4$  etwas Pt beimischt, daher beim Schlämmen Metallblättchen zurückbleiben. Das  $PtJ_4$  selbst wird durch W. selbst bei mehrstündigem Destillieren durchaus nicht zersetzt. H. TOPSÖE (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* 1869, 77; *J. B.* 1870, 388). — 6. Beim Vermischen von überschüssigem  $H_2PtCl_6$  oder  $MgPtCl_6$  mit HJ, letzteres in geringem Ueberschuß, I. BELLUCCI (*Atti dei Linc. Rend.* [5] 11, (1902) I, 8; *Gazz. chim. ital.* 33, (1903) I, 147), bildet sich ein kräftig purpurfarbenes Gemisch, das bei gewöhnlicher Temp. nach kurzer Zeit [nach halbstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad, BELLUCCI] reichliche Mengen der reinen verhältnismäßig leicht mit sd. W. zu waschenden Verb. absetzt. TOPSÖE. Man dekantiert die überstehende Fl., wäscht wiederholt mit sd. W., dekantiert, sammelt auf dem Filter und trocknet bei  $100^\circ$ . BELLUCCI.

Nach (4) schwarz und flockig oder kristallinisch, LASSAIGNE; nach (5) schwarz kristallinisch, PIGEON; nach (6) schwarzes sehr schweres amorphes Pulver. TOPSÖE; BELLUCCI. Geruch- und geschmacklos. LASSAIGNE. Gibt bei gewöhnlicher Temp. J-Dämpfe ab (in 24 Stunden 1.4% [Näheres im Original]), wodurch sich der in sämtlichen Analysen zu gering gef. J-Gehalt erklärt. PIGEON (*a. a. O.*, 493). Verliert beim längeren Erhitzen auf  $100^\circ$  sehr wenig J, TOPSÖE, fängt bei  $131^\circ$  an Joddampf zu entwickeln und hinterläßt endlich Pt. Auch bei vorsichtigem teilweisen Austreiben des J hinterbleibt kein  $PtJ_2$ , sondern ein Gemenge von  $PtJ_4$  und Platin. LASSAIGNE. Bemerkenswert beständig, gibt selbst an schm.  $Na_2CO_3$  das J nicht völlig ab. PULLINGER. — Unl. in W., beim Kochen damit nicht zers. LASSAIGNE. Ll. mit schwach gelblicher Farbe in NaOH oder  $Na_2CO_3$ . Die zur Trockne verdampften Lsgg. geben beim Glühen den größeren Teil des J als solches ab. TOPSÖE.  $NH_3$  erzeugt zinnoberrotes  $PtOJ_2 \cdot 2NH_3 \cdot H_2O$  [S. 327]. KANE (*Phil. Trans.* 132, (1842) 299). L. in  $NH_3$  unter B. des Jodids einer Platinbase, in  $H_2SO_3$  oder Alkalisulfiten unter B. von Platosulfid, TOPSÖE, in wss. Cl allmählich zu  $H_2PtCl_6$ , entweder unter Freiwerden des J oder bei mehr Cl unter B. von Jodchlorid. K. konz.  $H_2SO_4$  zers. nicht, entwickelt beim Erhitzen J. Verbindet sich mit anderen Jodiden zu kristallisierbaren Doppelsalzen. LASSAIGNE. Nur die Alkalijodide lösen leicht, andere Jodide ziemlich spärlich. TOPSÖE. Die rote Farbe, die beim Lösen in KJ entsteht, wird zerstört durch Harn, Eiweiß, Gerbsäure, Gallussäure, Pyrogallussäure, KCN, Rhodanide und Fl., in denen Fleisch oder vegetabilische Substanzen gekocht worden sind; nicht durch Stärke, Zucker, Gummi, Dextrin, Gelatine, Glycerin,  $HNO_2$ , Oxalsäure, Harnstoff, Harnsäure. [Anwendung zur Wasseruntersuchung im Original.] F. FIELD (*Chem. N.* 43, (1881) 180; *Ber.* 14, (1881) 1296). [S. a. S. 242.] L. in A. mit gelbgrüner Farbe und unter einiger Zers., [ältere Angabe], in 95grädigem A. völlig l. bei gewöhnlicher Temp. ohne Zers., die erst im Licht nach einiger Zeit erfolgt. BELLUCCI. Die mol. Leitfähigkeit von alkoh.  $PtJ_4$ -Lsg. wächst mit der Verd. und erreicht bei Verd. von etwa 600 l den konstanten Wert 24.6. (Die Leitfähigkeit alkoh. J-Lsgg., die mit der Zeit wächst, erreicht bei Ggw. von Platinschwarz in etwa 25 Stunden ein Maximum.) E. H. ARCHIBALD u. W. A. PATRICK (*J. Am. Chem. Soc.* 34, 369; *C.-B.* 1912 II, 97).

	PULLINGER.	LASSAIGNE.	PIGEON.		BELLUCCI.	
	nach (2)	(4)	(4)	(5)	(6)	
Pt	27.74	28.60	28.33	28.50	27.84	27.64
J	72.26	71.91		71.47		28.48
$PtJ_4$	100.00	100.00	99.97			

**II. Platin, Jod und Wasserstoff.** *Platinjodid-Jodwasserstoff. Hexajodoplatinisäure.*  $H_2PtJ_6, 9H_2O$ . a) *Die Säure.* — Ist nach LASSAIGNE wasserfrei. Doch scheint dieser die Verb. nicht analysiert zu haben. — K. verd. HJ, die man längere Zeit mit  $PtJ_4$  digeriert, bildet eine schön purpurrote Lsg., die beim Verdunsten in der Leere, LASSAIGNE, oder bei gelindem Abdampfen, TOPSÖE, Kristalle liefert. — Rotschwarze, federförmig vereinigte Nadeln, LASSAIGNE; braune metallglänzende sechsseitige Tafeln. Monokline Kombinationen  $a\{100\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $o\{111\}$ ; tafelförmig nach  $a$ ; häufig nach derselben Fläche Zwillinge. [Angenäherte Winkel im Original.] [Nach GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig 1906, I, 606).] Zerfließt an der Luft sogleich oberflächlich unter Verlust von HJ und B. eines matten schwarzen Ueberzuges von  $PtJ_4$ . TOPSÖE. Geruchlos, von etwas schrumpfendem, nicht saurem Geschmack. LASSAIGNE. Entwickelt in der trockenen Leere langsam etwas HJ, LASSAIGNE; verliert bei  $100^\circ$  vollständig  $H_2O$  und HJ, zusammen 36.65 % (ber. 37.21), und hinterläßt  $PtJ_4$ . TOPSÖE. Sll. in W. mit karmoisinroter Farbe. Die Lsg. setzt allmählich  $PtJ_4$  ab, schneller im Sonnenlicht und beim Verdünnen, LASSAIGNE; schneller beim Erwärmen. TOPSÖE. Cl fällt J und  $PtJ_4$ . Alkalien bilden sogleich Doppelsalze. LASSAIGNE.

		TOPSÖE (Mittel).			
				( $\alpha$ )	( $\beta$ )
Pt	198	17.57	} 67.82 } 37.22	17.35	17.43
4J	508	45.21		67.85	
2J	254	22.61		36.65	
$2H_2, 9H_2O$	164	14.61			
$H_2PtJ_6, 9H_2O$		1124	100.00		

( $\alpha$ ) war durch Abdampfen bei gelinder Wärme, ( $\beta$ ) bei gewöhnlicher Temp. neben CaO dargestellt. TOPSÖE.

b) *Jodoplatinate.* — Braun, metallglänzend. Zuweilen etwas zerfließlich, gewöhnlich jedoch luftbeständig. Außerst ll. Die Lsgg. sind karmoisinrot und zers. sich teilweise, die der Alkalisalze in geringerem Grade. Sie verlieren schon weit unter  $100^\circ$  J.  $SO_2$  und Alkalisulfite zers. augenblicklich unter B. von Platosulfit und Entfärbung. TOPSÖE.

**III. Platin, Jod und Sauerstoff.** A. *Tetraiodoplatinisäure.*  $H_2Pt(OH)_2J_4$ . — Daß eine solche Säure besteht, zeigt sich an ihren Salzen mit Ag, Pb, Tl und Hg [s. diese], die aus der Lsg. von  $PtJ_4$  in A. mit den Salzen der erwähnten Metalle erhalten werden. BELLUCCI.

B. *Platinjodat* [?] —  $HJO_3$  gibt mit der Lsg. von  $PtCl_4$  einen gelben in W. etwas l. Niederschlag. PLEISCHL.

**IV. Platin, Jod und Stickstoff.** A. *Platinjodide mit Ammoniak und mit Ammonium.* — [Verbb. von basischen Platinjodiden mit  $NH_3$  s. unter D. (S. 327).]

a) *Platojodid-Ammoniak.*  $PtJ_2, xNH_3$ .  $\alphaMit 2 Mol.  $NH_3$ . — S. trans- und cis- $[Pt(NH_3)_2J_2]$  bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).$

$\betaMit 4 Mol.  $NH_3$ . — S. unter  $PtJ_2$  [S. 324] und  $[Pt(NH_3)_4]J_2$  bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).$

$\gammaMit 6 Mol.  $NH_3$ . — S. unter  $PtJ_2$  [S. 324].$

b) *Platoplatinjodide-Ammoniak.*  $\alpha7PtJ_2, PtJ_4, 16NH_3$ . — S.  $Pt_2(NH_3)_4J_4^{1/2}$  bei den Platiaken unbekannter Natur.

$\beta3PtJ_2, PtJ_4, 8NH_3$ . — S.  $Pt_2(NH_3)_4J_5$  bei den Platiaken unbekannter Natur.



$\gamma$ )  $\text{PtJ}_2, \text{PtJ}_4, x\text{NH}_3$ .  $\gamma^1$ ) *Mit 4 Mol. NH<sub>3</sub>*. — S.  $\text{Pt}_2(\text{NH}_3)_4\text{J}_6$  bei den Platiaken unbekannter Natur.

$\gamma^2$ ) *Mit 8 Mol. NH<sub>3</sub>*. — S. [mit 2 At. H weniger]  $[\text{J}(\text{NH}_3)_3\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{J}]_4$  bei den mehrkernigen Platiaken.

c) *Platinijodid-Ammoniake*.  $\text{PtJ}_4, x\text{NH}_3$ .  $\alpha$ ) *Mit 2 Mol. NH<sub>3</sub>*. — S. trans- und cis- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{J}_4]$  bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

$\beta$ ) *Mit 4 Mol. NH<sub>3</sub>*. — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{J}_2]_2$  bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

d) *Platiniperjodid-Ammoniak*.  $\text{PtJ}_4\text{J}_2, 2\text{NH}_3$ . — S. cis- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{J}_4\text{J}_2]$  bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

e) *Ammoniumplatinijodide*.  $\alpha$ )  $\text{NH}_4\text{J}, \text{PtJ}_4$  (?). — [S. die Angabe von TOPSÖE bei  $\beta$ .] — Darst. wie bei  $\beta$ . — Kleine metallglänzende schwärzliche quadratische Tafeln. Wasserfrei, luftbeständig, wl. in Wasser, unl. in A. — Hinterläßt beim Glühen 23% Pt (ber. 23.25). LASSAIGNE (*J. Chim. méd.* 8, (1832) 715).

$\beta$ )  $2\text{NH}_4\text{J}, \text{PtJ}_4$ . Bzw.  $(\text{NH}_4)_2\text{PtJ}_6$ . — 1. Man digeriert  $\text{PtJ}_4$  mit  $\text{NH}_4\text{J}$ -Lsg. und verdunstet die rote Fl. vorsichtig. LASSAIGNE. — 2. Man löst  $\text{PtJ}_4$  in  $\text{NH}_4\text{J}$  und verdunstet neben  $\text{CaO}$ . TOPSÖE (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* 1869, 84 [I]). — 3. Man gibt zu überschüssiger mäßig konz.  $\text{NH}_4\text{J}$ -Lsg. allmählich 10% ige  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ -Lsg. unter Schütteln, wäscht mit wenig W. und verd. A. und trocknet im Exsikkator. R. L. DATTA (*J. Am. Chem. Soc.* 35, (1913) 1187). — Nach (1) kleine vierseitige luftbeständige Blättchen. LASSAIGNE. Schwarze metallglänzende spröde Würfeloctaeder mit vorherrschenden Oktaederflächen, kleiner als die des K-Salzes. Ueberschüssiges  $\text{NH}_4\text{J}$  verändert diese Form nicht. [S. die K-Verb.] TOPSÖE (I). Nach (3) schwarzes Pulver. DATTA. Regulär. TOPSÖE (*Arch. phys. nat.* [2] 45, (1872) 223; *J. B.* 1873, 76 [II]). D. 4.61. TOPSÖE (I; II). Mol.-Vol. 216.0. TOPSÖE (II). Erhitzen zers. unter Entw. von J-Dämpfen, dann von weißen Wolken von  $\text{NH}_4\text{J}$  und Hinterlassung von Platin. DATTA. Wl., LASSAIGNE, l. (weniger als das K-Salz), DATTA, ll., TOPSÖE, in W. zu einer dunkelroten Lsg. DATTA. Die Lsg. zers. sich allmählich unter Abscheidung von fein verteiltem  $\text{PtJ}_4$ , das man durch Schlämmen mit A., der das Salz nicht löst, entfernen kann. Vielleicht rührte also der hohe Platingehalt in  $\alpha$ ) von beigemengtem  $\text{PtJ}_4$  her. TOPSÖE (I). Praktisch unl. in einer gesättigten Lsg. von  $\text{NH}_4\text{J}$ . DATTA. Unl. in Alkohol. LASSAIGNE. — Enthält auf 17.01 T.  $\text{NH}_4\text{J}$  82.99 T.  $\text{PtJ}_4$ . LASSAIGNE.

			TOPSÖE. nach (2)	DATTA. (3)
$2\text{NH}_4$	36	3.61		
Pt	198	19.83	19.66	19.77
6J	762	76.55	76.24	76.50
$(\text{NH}_4)_2\text{PtJ}_6$	996	100.00		

B. *Platojodid-Hydrasin*.  $\text{PtJ}_2, 4\text{NH}_2, \text{NH}_2$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_2, \text{NH}_2)_4\text{J}_2]$  bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken),

C. *Platoamid-Platinijodid-Ammoniak*.  $\text{Pt}(\text{NH}_2)_2, \text{PtJ}_4, 6\text{NH}_3$ . — S. [mit 2 At. H weniger]  $[\text{J}(\text{NH}_3)_3\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{J}]_2$  bei den mehrkernigen Platiaken.

D. *Basische Platinijodide-Ammoniake*. a)  $\text{PtOJ}_2, 2\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$ . — S.  $\text{Pt}_2(\text{NH}_3)_4\text{O}_2\text{J}_4$  bei den Platiaken unbekannter Natur.

b)  $\text{Pt}_2(\text{OH})\text{J}_7, 8\text{NH}_3$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{J}_2]_2, [\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})\text{J}]_2$  bei Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

c)  $\text{Pt}(\text{OH})_2\text{J}_3, 4\text{NH}_3$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]_2$  bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

E. *Nitroso-Jodhydrat-Verbindung von Platohydroxojodid-Ammoniak.*  $\text{Pt}_2(\text{OH})\text{J}_3, 4\text{NH}_3, 2\text{NO}, 2\text{H}_2\text{O}, 6\text{H}_2\text{O}$ . — S.  $\text{Pt}_2(\text{NH}_3)_4(\text{OH})\text{J}_3, 2\text{NO}, 2\text{H}_2\text{O}, 6\text{H}_2\text{O}$  bei den Platiaken unbekannter Natur.

F. *Nitrit und Nitrat enthaltende Jodverbindungen.* a) *Platonitritjodwasserstoff.*  $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2, 2\text{H}_2\text{J}$ . Bzw.  $\text{H}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{J}_2$ . — Die Säure [vgl. die Salze des K, Na, Ba, Fe usw.] ist eine zweibasische Säure von der Konstitution  $(\text{H.O.NO : J})_2\text{Pt}$ . [Näheres im Original, wo auch allgemeine Angaben über die Salze der Säure; vgl. dazu bei den einzelnen Verbh.] L. F. NILSON (*Nova Acta Upsal.* [3] 10, (1879) No. 16; *Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 35, (1878) No. 3, 51; *J. prakt. Chem.* [2] 21, (1880) 172).

b) *Platininitritnitratjodid-Ammoniak.*  $\text{Pt}(\text{NO}_2)(\text{NO}_3)_2\text{J}, 4\text{NH}_3$ . — Siehe  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)\text{J}](\text{NO}_3)_2$  bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

c) *Platininitratjodide-Ammoniake.* α) *Platoplatininitratjodid-Ammoniak.*  $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2\text{J}, 4\text{NH}_3$ . — S. [mit 1 At. H weniger]  $[\text{J}(\text{NH}_3)_3\text{Pt}(\text{NH}_2)_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{J}](\text{NO}_3)_4$  bei den mehrkernigen Platiaken.

β) *Platininitratjodid-Ammoniak.*  $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2\text{J}_2, 4\text{NH}_3$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{J}_2](\text{NO}_3)_2$  bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

d) *Ammoniumplatonitritjodid.*  $(\text{NH}_4)_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{J}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ . — Man verdunstet eine aus  $\text{BaPt}(\text{NO}_2)_2\text{J}_2, 4\text{H}_2\text{O}$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  bei gewöhnlicher Temp. bereite Lsg. in der Leere über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bis zu sehr starker Konz. und trocken durch Abpressen. — Gelbe große glänzende Tafeln, die nicht ohne teilweise Zers. umkristallisierbar sind. Trocken luftbeständig. Zers. sich langsam bei  $70^\circ$ , schneller bei höherer Temp., völlig bei  $100^\circ$  in  $\text{H}_2\text{O}$ , N, J und Pt. — Gef. 32.02% Pt (ber. 32.14). NILSON (*a. a. O.*, 181).

e) *Platoamid-Platininitratjodid-Ammoniak.*  $\text{Pt}(\text{NH}_2)_2, \text{Pt}(\text{NO}_3)_2\text{J}_2, 6\text{NH}_3$ . — S. [mit 2 At. H weniger]  $[\text{J}(\text{NH}_3)_3\text{Pt}(\text{NH})_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{J}](\text{NO}_3)_2$  bei den mehrkernigen Platiaken.

V. *Platin, Jod und Schwefel.* A. *Platinsulfatjodide-Ammoniake.* a) *Platoplatinisulfatjodid-Ammoniak.*  $\text{Pt}(\text{SO}_4)\text{J}, 4\text{NH}_3$ . — S. [mit 1 At. H weniger]  $[\text{J}(\text{NH}_3)_3\text{Pt}(\text{NH}_2)_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{J}](\text{SO}_4)_2$  bei den mehrkernigen Platiaken.

b) *Platinisulfatjodide-Ammoniake.* α) *Von basischem Salz.*  $\text{Pt}(\text{OH})(\text{SO}_4)\text{J}, 4\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})\text{J}]\text{SO}_4, \text{H}_2\text{O}$  bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

β) *Von normalem Salz.*  $\text{Pt}(\text{SO}_4)\text{J}_2, 4\text{NH}_3$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{J}_2]\text{SO}_4$  bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

B. *Platoamid-Platinsulfatjodide-Ammoniake.* a) *Platoamid-Platinisulfatjodid-Ammoniak.*  $\text{Pt}(\text{NH}_2)_2, \text{Pt}(\text{SO}_4)\text{J}_2, 6\text{NH}_3$ . — S. [mit 2 At. H weniger]  $[\text{J}(\text{NH}_3)_3\text{Pt}(\text{NH})_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{J}]\text{SO}_4$  bei den mehrkernigen Platiaken.

b) *Platoamid-Platosulfat-Platinisulfatjodid-Ammoniak.*  $\text{Pt}(\text{NH}_2)_2, \text{PtSO}_4, \text{Pt}(\text{SO}_4)\text{J}_2, 10\text{NH}_3$ . — S. [mit 2 At. H weniger]  $[\text{J}(\text{NH}_3)_3\text{Pt}(\text{NH}_2)_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{J}]\text{SO}_4, [\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$  bei den mehrkernigen Platiaken.

VI. *Platin, Jod und Chlor.* *Platinichloridjodide.* a) *Allein.* α)  $\text{PtCl}_2\text{J}_2(?)$ . — Es sind auch andere Formeln möglich, da Cl und J [s. unten die Analyse] zusammen als Ag-Verb. gewogen wurden, ihr gegenseitiges Verhältnis aber nicht bestimmt wurde, und da außerdem nicht dargetan zu sein scheint, daß die Verb. wasserfrei ist. S. M. JÖRGENSEN (*ds. Handb.*, 6. Aufl., III, 1088). — Man löst Pt zugleich mit 4 At. J in Königswasser, verdampft vorsichtig im Wasserbade, bis keine sauren Dämpfe mehr entweichen, und läßt neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erkalten. — Große ziegelrote sehr zerfließliche Säulen. Schmilzt schon unter  $100^\circ$  zu leicht beweglichen roten, bei längerem Erwärmen nach JCl riechenden Fl. KCl und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  fällen  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ , während KJ und  $\text{NH}_4\text{J}$  in Lsg. bleiben. Wss. KJ färbt die Lsg. tiefrot. JCl zers. sie nach  $\text{PtCl}_2\text{J}_2 + 2\text{JCl} = \text{PtCl}_4 + 4\text{J}$ . K. KÄMMERER (*Ann.* 148, 329; *J. B.* 1868, 272).

			KÄMMERER.
Pt	197	37.74	37.74
Cl <sub>2</sub> J <sub>2</sub>	325	62.26	61.64
PtCl <sub>2</sub> J <sub>2</sub>	522	100.00	99.38

β) PtClJ<sub>3</sub>. — Man verdampft H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> mit einem Ueberschuß von HJ zur Trockne, erhitzt den Rückstand auf 149°, wobei HCl, dann überschüssiges HJ nebst etwas JCl entweichen, MATHER (*Am. J. sci. (Sill.)* 27, (1834) 258), und wäscht mit W. Ein zu großer Ueberschuß von HJ würde H<sub>2</sub>PtJ<sub>4</sub> bilden. TOPSÖE (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* 1869, 79; *J. B.* 1870, 388). — Schwarzes Pulver, MATHER, dem PtJ<sub>4</sub> durchaus ähnlich. TOPSÖE. Entwickelt zwischen 205° und 315° Dämpfe von JCl und J und hinterläßt Platinschwamm. L. mit roter Farbe in KOH, daraus durch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unverändert fällbar. Unl. in W., wl. in Alkohol. MATHER. Verhält sich gegen NH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub> und Alkalisulfite wie PtJ<sub>4</sub>. TOPSÖE.

			MATHER. (Mittel.)	TOPSÖE. (Mittel.)
Pt	198	32.22	31.76	31.38
Cl	35.5	5.78	7.03	6.80
3J	381	62.00	59.61	60.62
PtClJ <sub>3</sub>	614.5	100.00	98.40	98.80

b) Mit Ammoniak. PtCl<sub>3</sub>J<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>. — S. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>ClJ]Cl<sub>2</sub> bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

VII. Platin, Jod und Brom. *Platininitratbromidjodid - Ammoniak.*  
Pt(NO<sub>3</sub>)Br<sub>2</sub>J<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>. — S. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)]J bei den Triamminplatinisalzen (Platiaken).

## Platin und Phosphor.

I. Platinphosphide. A. *Allgemeines.* — Bei der Einw. von P-Dampf auf fein verteiltes Pt bildet sich bei 500° PtP<sub>2</sub>, bei 600° Pt<sub>3</sub>P<sub>5</sub> und bei noch höheren Temp. das Subphosphid Pt<sub>2</sub>P. Ferner gibt aber Pt mit P Legierungen in sämtlichen möglichen Verhältnissen. A. GRANGER (*Compt. rend.* 123, (1896) 1284; *Ann. Chim. Phys.* [7] 14, (1898) 86 [hiernach die folgenden Seitenangaben]; *Arch. phys. nat.* [4] 6, (1898) 391). Beim Zusammenschmelzen von Pt bzw. von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> mit P in der Leere bildet sich weit unter Glühhitze unter Feuererscheinung ein bleigraues, unvollkommen geschm. und zum Teil in Würfeln kristallisierendes Phosphid mit 82.5% Pt u. 17.5 P, bzw. 70 Pt u. 30 P, E. DAVY, beim Zusammenschmelzen von Pt mit Phosphorglas und Kohle weiße sehr spröde Würfel, die leicht schmelzen und 78.21% Pt und 21.88 P enthalten. PELLETIER. — Bei der Elektrolyse von H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> an Platinkathoden entsteht Platinphosphid. DAVY (*Phil. Trans.* 1807, 36; *Gilb.* 28, (1808) 169). Auf der B. von Platinphosphid beruht die Zerstörung von Platintiegeln beim Glühen von Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in ihnen, infolge der Reduktion des Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> zu Phosphor. W. C. HERAEUS (*Z. angew. Chem.* 1902, 917). [S. a. die Angaben auf S. 228.]

B. *Einzelne Verbindungen.* a) Pt<sub>3</sub>P. — 1. Man erhitzt Pt in P-Dampf auf 700°. GRANGER (*a. a. O.*, 88). — 2. Bildet sich beim langen Erhitzen von Pt<sub>3</sub>P<sub>5</sub> in der Muffel. F. W. CLARKE u. O. T. JOSLIN (*Am. Chem. J.* 5, (1883) 231; *Chem. N.* 48, (1883) 286). — Nach (1) grau, metallisch glänzend, hart, zerbrechlich, GRANGER; nach (2) hämmerbar. CLARKE u. JOSLIN. Wl., GRANGER, ll., CLARKE u. JOSLIN, in Königswasser. Schm. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> greift leicht an. GRANGER.

b) PtP. — Neben PtP<sub>2</sub> beim Erhitzen von Pt<sub>3</sub>P<sub>5</sub> mit Königswasser. [S. dagegen die Angaben von GRANGER bei c).] — Unl. in Königswasser. CLARKE u. JOSLIN.

		GRANGER. CLARKE u. JOSLIN.		CLARKE u. JOSLIN.	
		(1)	(2)		
a)				b)	
Pt	92.74	91.93		Pt	86.28
P	7.26		7.36	P	13.72
Pt <sub>2</sub> P	100.00			PtP	100.00
					100.19

c) Pt<sub>3</sub>P<sub>5</sub>. — 1. Man läßt P-Dampf bei 600° auf Platinschwamm wirken. GRANGER (*a. a. O.*, 87). — 2. Man erhitzt 15.4200 g Pt (mit 97.22% Pt, 2.49 Ir, 0.46 Cu, Spuren Pd) im hessischen Tiegel auf Weißglut, gibt 20 g P hinzu, wobei die M. sofort schm., und läßt, wenn der überschüssige P verbrannt ist, erkalten. Ausbeute 19.4663 g. CLARKE u. JOSLIN (*a. a. O.*, 285). — Nach (1) metallisch, vom Aussehen und chemischen Verhalten des PtP<sub>2</sub>. GRANGER. Nach (2) silberweiß, brüchig. Verliert beim langen Erhitzen in der Muffel 14.08 und 13.78% an Gew. (ber. 14.66) unter B. von Pt<sub>2</sub>P. Wird beim langen Kochen mit Königswasser in unl. PtP und l. PtP<sub>2</sub> zers. (gef. 28.79 und 71.21%, ber. 30.54 und 69.46). CLARKE u. JOSLIN. Wird dabei völlig gelöst. GRANGER.

		GRANGER.		CLARKE u. JOSLIN.	
		(1)		(2)	
	Pt	79.05	78.84	79.21*	79.39
	P	20.95	21.02	20.79*	20.87
Pt <sub>3</sub> P <sub>5</sub>	100.00	99.86	100.00	100.26	

\*) Diese Werte erhalten durch Umrechnung der Gew.-Zunahme auf die Verb.

d) PtP<sub>2</sub>. — 1. Man erhitzt fein verteiltes Pt in P-Dampf bis zu beginnender Rotglut. Feuererscheinung. SCHRÖTTER (*Ber. Wien. Akad.* 1849, 303; *J. B.* 1849, 246). — 2. Man erhitzt Platinschwamm in P-Dampf auf 500°. GRANGER (*a. a. O.*, 86). — 3. Neben PtP beim langen Erhitzen von Pt<sub>3</sub>P<sub>5</sub> in Königswasser. CLARKE u. JOSLIN (*a. a. O.*, 286). — Nach (1) grau, metallglänzend. D. 8.77. SCHRÖTTER. Nach (2) kleine harte schmelzbare zerbrechliche Körner, ohne deutliche Spuren von Kristallisation. Zers. sich beim Erhitzen in Pt<sub>3</sub>P<sub>5</sub> und P, sodaß es in völlig reinem Zustand nicht erhalten werden konnte. Säuren wirken nicht ein. GRANGER. Unl. in HCl; in Königswasser ll., SCHRÖTTER, l., CLARKE u. JOSLIN, wl. Geschm. Alkalien zersetzen. GRANGER.

		SCHRÖTTER.		GRANGER.	CLARKE u. JOSLIN.
		nach	(1)	(2)	(3)
	Pt	76.15	75.37	77.51	76.62
	P	23.85	24.63	22.15	23.68
PtP <sub>2</sub>	100.00	100.00	99.66	100.30	

II. Platin, Phosphor und Wasserstoff. A. Verbindung von fraglicher Zusammensetzung. — PH<sub>3</sub> erzeugt in PtCl<sub>4</sub>-Lsg. einen zitronengelben Nd., der in der Fl. schnell dunkelgelb, gelbbraun und schließlich schwarzbraun wird. Er ist nach dem Abfiltrieren und Auswaschen ll. in verd. HNO<sub>3</sub> zu einer Pt und H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> enthaltenden Lsg.; Cl ist meist nur in Spuren vorhanden. Verd. HCl und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sind fast ohne Einw. Beim Kochen mit konz. Säuren entwickelt sich PH<sub>3</sub> in nicht selbstentzündlichem Zustand. Wird beim Trocknen über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> schwarz und ist dann nur unvollständig l. in HNO<sub>3</sub> unter Hinterlassung von metallischem Pt als graues Pulver. Der getrocknete Nd. zers. sich beim Glühen unter Entweichen von H<sub>2</sub>O, P und PH<sub>3</sub>. Die Lsg., aus der der Nd. gefällt wurde, enthält stets bedeutende Mengen H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. In zwei Proben des getrockneten Nd. wurden gef. 65.50 u. 62.75% Pt, 21.09 u. 18.55 P, 1.53 u. Spuren Cl. Eine Regelmäßigkeit im Verhältnis Pt:P ist in diesen und zwei andern Analysen nicht vorhanden (Pt:P = 1:2.04, 1.88, 2.24, 2.26). [Erwägungen über die Zus. des gebildeten Körpers im Original.] P. KULISCH (*Dissert., Berlin* 1885; *Ann.* 231, (1885) 355).

B.  $PtP_2H_2$ . — [Diese Formel ist wohl nach der angeführten Gleichung für die Rk. gemeint, und nicht, wie zweimal im Original gedruckt,  $PtP_2H$ .] — Man läßt einen starken Ueberschuß von gasförmigem  $PH_3$  auf wss. neutrale  $PtCl_4$ -Lsg. wirken.  $PtCl_4 + PH_3 = 2PtCl_2 + 2HCl + P_2H_4$ ;  $PtCl_2 + P_2H_4 = PtP_2H_2 + 2HCl$ . — Ocker-gelb. Entzündet an der Luft zwischen  $100^0$  und  $110^0$ ; ebenfalls durch rauchende  $HNO_3$ . Unl. in W. und HCl. A. GAVAZZI (*Accad. Bologna*, 14. Juni 1882; *Gazz. chim. ital.* 13, (1883) 324). [Analysen fehlen.]

III. Platin, Phosphor und Sauerstoff. A. *Platohypophosphit*.  $Pt(H_2PO_2)_2$ . — [Auf diese Formel führen die von ENGEL, der keine Formel angibt, ber. Zahlen.] — Man läßt  $PH_3$  auf eine alkoh. (90%ig. A.) mit einigen Tropfen HCl versetzte  $0^0$  w. Lsg. von  $PtCl_4$  wirken, wäscht mit A. und mit sd. W. und trocknet in der Kälte, dann bei  $130^0$ . In wss. Lsg. erhält man ein mit Cl verunreinigtes Prod. mit 63.5, 63.4 u. 62.4% Pt, 21.6, 21.2 u. 20.8 P, 2.3, 0.9 u. 0.2 Cl, 12.6, 14.5 u. 16.6 (aus der Differenz) H und O. — Gelb. Bei  $100^0$  unverändert. Zers. sich bei höheren Temp. unter Entw. von selbstentzündlichem  $PH_3$ . Unl. in W., A., HCl,  $H_2SO_4$ , Essigsäure; l. unter Oxydation in  $HNO_3$  und in Chlorwasser. Sd. konz. KOH-Lsg. zers. unter Entw. von H und Hinterlassung von Pt. Die Aufschwemmung in W. reduziert sofort schon in der Kälte Salze des Ag, Au, Hg, Pd, ja selbst  $CuSO_4$ . Die Reduktion ist nach 4 bis 5 Minuten vollständig. Die Verb. reduziert sich dabei zum Teil auch selbst. R. ENGEL (*Compt. rend.* 91, (1880) 1068; *Bull. soc. chim.* [2] 35, (1881) 100).

	ENGEL.		
Pt	60.4	61	60.9
P	18.9	19	19.2
OH	20.7		
$PtP_2(OH)_4$	100.0		

B. *Platiniphosphat*. — [Formelangabe fehlt.] — In Lsg. erhalten, wenn man  $PtO_2$ ,  $xH_2O$  in w. wss.  $H_3PO_4$  löst. In der Kälte ist die Löslichkeit gering. Es löst sich um so mehr, je konzentrierter die Lsg. ist. — Je nach der Konz. weingelbe bis kirschrote Lösung. WM. H. WAHL (*J. Franklin Inst.* [3] 100, (1890) 70; *Chem. N.* 62, (1890) 33, 40).

C. *Platinipyrophosphat*.  $PtP_2O_7$ . — Man leitet die Dämpfe von käuflichem  $P_2O_5$  über Platinschwamm, löst die fest gehaltene Metaphosphorsäure durch W., behandelt mit Königswasser, wobei die Verb. zurückbleibt, wäscht und trocknet. — Blaß grünlichgelbes, anscheinend amorphes Pulver. D. 4.856. Beständig bei Rotglut. Wird dabei zwar etwas dunkler, nimmt aber beim Erkalten wieder die ursprüngliche Farbe an. Die Flamme reduziert leicht unter Entw. weißer Dämpfe. Cl und Br sind anscheinend ohne Einw. Lsgg. von  $H_2S$  oder Alkalisulfiden zers. allmählich. Schm.  $KNaCO_3$  zers. leicht. Unl. in W. Wss. Säuren oder Alkalien greifen nicht an. Unl. in  $Na_4P_2O_7$ -Lsg. R. E. BARNETT (*Proc. Chem. Soc.* 1895, 89; *J. Chem. Soc.* 67, (1895) 513; *Chem. N.* 71, (1895) 256).

	Berechnet.	BARNETT. Gefunden.	
Pt	52.82	52.80	52.89
P	16.82	17.11	17.09

D. *Platoultraphosphat*.  $PtO_3P_2O_5$  (?). — Durch Einw. der Dämpfe von  $P_2O_5$  auf Pt. [Näheres im Original.] — Braunes Pulver oder irisierende Haut. Färbt sich durch Einw. von W., in dem es ll. ist, tief indigoblau. Beim Erhitzen verschwindet die blaue Farbe wieder, und es hinterbleibt ein gelbes Pulver. Bei sehr starkem Erhitzen wird  $P_2O_5$  abgegeben. — Zur Analyse genügende Mengen wurden nicht erhalten. Auf die Formel wird aus der Ähnlichkeit mit  $Ag_2O_3P_2O_5$  geschlossen. A. V. KROLL (*Z. anorg. Chem.* 76, (1912) 400).

**IV. Platin, Phosphor und Stickstoff.** A. *Platinphosphate-Ammoniak*. a) *Platophosphat-Ammoniak*.  $\text{PtHPO}_4, 4\text{NH}_3, \frac{4}{5}\text{H}_2\text{O}$ . — S.  $4[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{HPO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$  bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

b) *Basisches Platoplatinphosphat-Ammoniak*.  $\text{Pt}(\text{OH})(\text{HPO}_4), 4\text{NH}_3$ . — S. [mit 1 At. H weniger]  $[(\text{OH})(\text{NH}_3)_3\text{Pt}(\text{NH}_2)_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_3(\text{OH})](\text{HPO}_4)_2$  bei den mehrkernigen Platiaken.

B. *Ammoniumplatinphosphate*. a) *Ammoniumplatinphosphat*. — [Formelangebe fehlt.] — Wird als gelbliche bis bräunliche Lsg. erhalten, wenn man zur Lsg. von  $\text{PtO}_2, x\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{H}_3\text{PO}_4$  wss.  $\text{NH}_3$  bis zur alkal. Rk. gibt und zur Lsg. des entstandenen grauen Nd. überschüssige  $\text{H}_3\text{PO}_4$  fügt. W<sub>AHL</sub>.

b) *Ammoniumplatophosphate-Ammoniak*.  $\alpha(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4, 4(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4, (\text{NH}_4)\text{PtPO}_4, 4\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{NH}_4\text{PO}_4, (\text{NH}_4)_3\text{PO}_4, 4(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4, \text{H}_2\text{O}$  bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

$\beta$ )  $2(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4, 2\text{PtHPO}_4, 2\text{H}_3\text{PO}_4, 8\text{NH}_3, 9\text{H}_2\text{O}$ . — S.  $2[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{HPO}_4, 2\text{H}_3\text{PO}_4, 2(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4, 9\text{H}_2\text{O}$  bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

C. *Platophosphate mit Hydroxylamin*. a)  $\text{Pt}_3(\text{PO}_4)_2, 12\text{NH}_2\text{OH}, 3\text{H}_2\text{O}$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_4]_3(\text{PO}_4)_2, 3\text{H}_2\text{O}$  bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

b)  $\text{Pt}(\text{HPO}_4), 2\text{NH}_3, 2\text{NH}_2\text{OH}, \text{H}_2\text{O}$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NH}_2\text{OH})_2]\text{HPO}_4, \text{H}_2\text{O}$  bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

D. *Platotriamidopyrophosphat*.  $\text{Pt}_2(\text{NH}_3)_3\text{OP}_2\text{O}_3$ . — *Bzw.*  $\text{P}_2[\text{NH}_2, \text{N}_2\text{Pt}_2]\text{HO}_4$ . — Man behandelt Triamidopyrophosphorsäure,  $\text{P}_2\text{O}_3(\text{OH})(\text{NH}_2)_3$ , mit konz. wss.  $\text{PtCl}_4$ -Lsg. und wäscht mit A. und mit W. Wäscht man mit W. vor dem Waschen mit A., so erfolgt völlige Zers. — Gef. 54.1% Pt (ber. 53.7). J. H. GLADSTONE (*J. Chem. Soc.* 19, (1866) 12).

E. *Platininitratphosphate-Ammoniak*. a) *Platininitratphosphat-Ammoniak*.  $\text{Pt}(\text{NO}_3)(\text{PO}_4), 4\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{PO}_4)]\text{NO}_3, \text{H}_2\text{O}$  bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

b) *Basisches Platininitratpyrophosphat-Ammoniak*.  $\text{Pt}_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2(\text{P}_2\text{O}_7), 8\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})(\text{NO}_3)]_2\text{P}_2\text{O}_7, \text{H}_2\text{O}$  bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

**V. Platin, Phosphor und Chlor.** A. *Platinchloride-Phosphorchloride*. a) *Platochlorid-Phosphortrichlorid*.  $\text{PtCl}_2, x\text{PCL}_3$ .  $\alphaMit  $\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{PCL}_3$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{PCL}_3)\text{Cl}_2]$ ,  $\text{PtCl}_2$  bei den Monamminplatosalzen (Platiaken).$

$\beta$ ) *Mit 1 Mol.  $\text{PCL}_3$* . — S.  $[\text{Pt}(\text{PCL}_3)\text{Cl}_2]$  bei den Monamminplatosalzen (Platiaken).

$\gamma$ ) *Mit 2 Mol.  $\text{PCL}_3$* . — S.  $[\text{Pt}(\text{PCL}_3)_2\text{Cl}_2]$  bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

b) *Platinichlorid-Phosphortrichlorid*.  $\text{PtCl}_4, \text{PCL}_3$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{PCL}_3)\text{Cl}_4]$  bei den Monamminplatinisalzen (Platiaken).

c) *Platinichlorid-Phosphorpentachlorid*.  $\text{PtCl}_4, 2\text{PCL}_5$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{PCL}_5)_2\text{Cl}_4]$  bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

B. *Verbindungen mit phosphoriger Säure*. a) *Von Platochlorid*.  $\text{PtCl}_2, x\text{H}_3\text{PO}_3$ .  $\alphaMit 1 Mol.  $\text{H}_3\text{PO}_3$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{P}(\text{OH})_3)\text{Cl}_2]$  bei den Monamminplatosalzen (Platiaken).$

$\beta$ ) *Mit 2 Mol.  $\text{H}_3\text{PO}_3$* . — S.  $[\text{Pt}(\text{P}(\text{OH})_3)_2\text{Cl}_2]$  bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

b) *Von Platochloridmetaphosphit*.  $\text{PtCl}(\text{PO}_2), \text{H}_3\text{PO}_3$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{P}(\text{OH})_3)\text{Cl}(\text{PO}_2)]$  bei den Monamminplatosalzen (Platiaken).

c) *Von Platochloridphosphit.*  $\text{PtCl}(\text{H}_2\text{PO}_3)_2\text{H}_3\text{PO}_3$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{P}(\text{OH})_3)\text{Cl}(\text{H}_2\text{PO}_3)]$  bei den Monamminplatosalzen (Platiaken).

C. *Platinichloridphosphat-Ammoniak.*  $\text{PtCl}(\text{PO}_4)_2\text{4NH}_3\text{,2H}_2\text{O}$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{PO}_4)_2]\text{Cl,2H}_2\text{O}$  bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

VI. Platin, Phosphor und Brom. A. *Platobromid-Phosphortribromid.*  $\text{PtBr}_2\text{,xPBr}_3$ . a) *Mit 1 Mol. PBr<sub>3</sub>.* — S.  $[\text{Pt}(\text{PBr}_3)_2\text{Br}_2]$  bei den Monamminplatosalzen (Platiaken).

β) *Mit 2 Mol. PBr<sub>3</sub>.* — S.  $[\text{Pt}(\text{PBr}_3)_2\text{Br}_2]$  bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

B. *Platinbromidphosphate-Ammoniak.* a)  $\text{PtBr}(\text{PO}_4)_2\text{4NH}_3\text{,2H}_2\text{O}$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{PO}_4)_2]\text{Br,2H}_2\text{O}$  bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

b)  $\text{PtBr}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{4NH}_3\text{,2H}_2\text{O}$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2](\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{,2H}_2\text{O}$  bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

VII. Platin, Phosphor und Jod. *Platoplatingodidphosphat-Ammoniak.*  $\text{PtJ}(\text{HPO}_4)_2\text{4NH}_3$ . — S. [mit 1 At. H weniger]  $[\text{J}(\text{NH}_3)_3\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{J}](\text{HPO}_4)_2$  bei den mehrkernigen Platiaken.

## Platin und Bor.

**Platinboride.** — Bor nimmt bei seiner B. aus fein gepulverter Borsäure und K in Platingefäßen eine beträchtliche Menge Pt auf. H. MOISSAN (*Compt. rend.* 114, (1892) 320; *Ann. Chim. Phys.* [7] 6, (1895) 296). — Die beiden Modifikationen des B lassen sich mit Pt vor dem Lötrohr zu silberweißem Platinborid zusammenschmelzen. Auch durch Schmelzen eines Gemenges von Platinschwamm und amorphem B unter Borax erhält man kleine Kugeln von Platinborid, die sich bei nochmaligem Zusatz von B und Borax im Kohlentiegel bei stärkerem Kohlenfeuer zu einer gut geflossenen M. zusammenschmelzen lassen. WÖHLER u. DEVILLE (*Compt. rend.* 43, (1856) 1086). — Hat nach dieser Darst. die Farbe des Pt und die D. 17.32. In einer Vertiefung fand sich eine deutlich treppenförmige Würfelkristallisation. Zerspringt durch einen einzigen Schlag und zeigt dann blättrig-kristallinischen Bruch. Leicht zu feinem Pulver zerreiblich. Sehr langsam l. in Königswasser. Aus der Lsg. scheidet sich reichlich Borsäure ab. — Gef. 91.8 Pt (ber. für  $\text{Pt}_2\text{B}_2$  94.74 [für  $\text{Pt}_4\text{B}_6$  91.84, S. M. JÖRGENSEN (*ds. Handb.*, 6. Aufl., III, 1073)]. C. A. MARTIUS (*Ann.* 109, (1859) 79; *J. prakt. Chem.* 77, (1859) 125). — Das von J. G. ROSE (*Chem. N.* 98, (1908) 104) angezeigte V. von Pt im Borax führt E. G. BRYANT (*Chem. N.* 98, 210; *C.-B.* 1908 II 1829) auf Verunreinigungen zurück.

## Platin und Kohlenstoff.

*Uebersicht:* I. Platincarbide, S. 333. — II. Platin, Kohlenstoff und Sauerstoff, S. 334. — III. Platin, Kohlenstoff und Stickstoff, S. 337. — IV. Platin, Kohlenstoff und Schwefel, S. 344. — V. Platin, Kohlenstoff und Selen, S. 346. — VI. Platin, Kohlenstoff und Chlor, S. 346. — VII. Platin, Kohlenstoff und Brom, S. 347. — VIII. Platin, Kohlenstoff und Jod, S. 348. — IX. Platin, Kohlenstoff und Phosphor, S. 348. — X. Verbb. von Oxyden und Salzen des Platins mit organischen Stoffen, S. 348. — Sonderübersichten, soweit nötig, im Text.

I. **Platincarbide.** A. *Von nicht angegebener Formel.* — Pt verbindet sich mit Kohlenstoff, A. RÉMONT (*Bull. soc. chim.* [2] 35, (1881) 486), BERZELIUS, nicht, A. COLSON (*Compt. rend.* 93, (1881) 1074; 94, (1882) 26; *C.-B.* 1882, 137), J. B. BOUSSINGAULT (*Compt. rend.* 82, (1876) 591; *Ann. Chim. Phys.* [5] 8, (1876) 175); läßt sich in Berührung mit C im Essen-

feuer schmelzen. CHENEVIX u. DESCOTILS (*Ann. Chim.* 67, (1808) 89). [Näheres s. S. 176, 177 und S. 227 unten.] Stückerchen von Platinblech schm. in einem mit Kohle gefüllten tönernen Schmelztiegel im Anthracitfeuer ohne Anwendung des Gebläses. Dabei nehmen die Stücke an Gew. zu von 3,520 auf 3,554, 6,592 auf 6,670, 3,520 auf 3,560, 6,592 auf 6,668. Beim Lösen in Königswasser hinterbleibt unl. Graphit. Im geschm. Zustande ist die Affinität zu C größer als im kalten. A. B. GRIFFITHS (*Chem. N.* 51, (1885) 97). In Pt kann bis 1.2% C hineingebracht werden, wodurch es spröde und brüchig wird. RUCKTÄSCHEL (*Dissert.*, 1892). Mischt man 6 bzw. 9 g Platinschwamm mit 0.2 bzw. 0.7 g Ruß, preßt das Gemenge zu einem Zylinder und schm. im elektrischen Ofen 5 bzw. 10 Minuten, so erhält man entweder ein ziemlich großes, äußerlich wie Pt aussehendes, äußerst sprödes Metallkorn, dessen Bruch dunkler als der des reinen Pt ist, das sich beim Zerschlagen in dünne Lamellen spaltet und 0.66% C enthält, oder nur äußerst kleine Metallkugeln und nach mechanischer Entfernung des überschüssigen C und weiterem 10 Minuten langem Schmelzen nur schwierig Metallkugeln, die groß genug zur Analyse sind, blättrigen Bruch zeigen und 1.2% C enthalten. W. HEMPEL (*Z. angew. Chem.* 1904, 322). In dem Carbid ist der C in graphitischer Modifikation vorhanden. RUCKTÄSCHEL; HEMPEL; GRIFFITHS.

B. PtC<sub>2</sub>. — Bildet sich, wenn man CN auf stark erhitztes Pt leitet, indem der N sich verflüchtigt. [Weitere Angaben fehlen.] P. SCHÜTZENBERGER (*Bull. soc. chim.* [2] 35, (1881) 355). Erhitzt man [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>10</sub>O)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> [s. bei den Monaminplatosalzen (Platiaken)] in einer Retorte allmählich bis zum Glühen und läßt bei abgehaltener Luft erkalten, so erhält man einen schwarzen Rückstand, der unter der Lupe kein freies Pt zeigt und beim Erhitzen an der Luft nur langsam unter Hinterlassung des Pt verbrennt. Erwärmtes Königswasser löst daraus das meiste Pt und hinterläßt 12.29% C, der noch etwas Pt enthält. ZEISE (*J. prakt. Chem.* 20, (1841) 209).

		ZEISE.	
Pt	198	89.19	88.88
2C	24	10.81	11.12
PtC <sub>2</sub>	222	100.00	100.00

II. Platin, Kohlenstoff und Sauerstoff. A. *Platinkohlenoxyd*. Pt(CO)<sub>x</sub>. — Pt(CO) konnte nicht isoliert werden. [Näheres s. bei den Monaminplatosalzen (Platiaken).] F. MEYLUS u. F. FOERSTER (*Ber.* 24, (1891) 2441). Eine ähnliche Verb. wie Ni(CO)<sub>4</sub> (durch Leiten von CO über Ni bei 100°) konnte beim Pt nicht erhalten werden. MOND, LANGER u. QUINCKE (*Chem. N.* 62, 97; *C.-B.* 1890 II, 544). — Die Aufnahmefähigkeit von Platinmohr für CO beträgt 0.353, 0.331, 0.316% oder 60.4, 56.7, 54.2 Vol., nach anderen Verss. 0.345, 0.322% oder 59.05, 55.03 Vol. Wahrscheinlich handelt es sich dabei um die B. einer Verb. des Pt mit dem CO, die wenigstens oberflächlich erfolgt. Es gelingt nicht, das gesamte Pt in Verb. mit CO überzuführen oder das Prod. in analysenreinem Zustand zu gewinnen. Wegen der Unmöglichkeit, das CO durch H oder andere Gase zu verdrängen, ist aber eine nur mechanische Absorption unwahrscheinlich. Auch ist die völlige Hemmung der Wrkg. des mit CO behandelten Pt auf die Rk. zwischen Aethylen und H nur durch B. einer Verb. erklärbar. Die Verb. kann nicht durch Lösungsmittel (W., A., Ae., Chloroform, Aceton, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und NaOH) von dem unangegriffenen Metall entfernt werden. Beim Ueberleiten von Cl über das mit CO behandelte Pt bilden sich Additionsprodukte zwischen PtCl<sub>2</sub> und CO. [Näheres S. 346.] Z. B. erhält man bei 230° ein in gelben Nadeln anschließendes Sublimat, das die Rk. der Schützenberger'schen Verb. zeigt. Bei 250° wird das gesamte aufgenommene CO plötzlich frei gemacht. E. HARBECK u. G. LUNGE (*Z. anorg. Chem.* 16, (1897) 60, 63).

B. *Platoxyd-Kohlenoxyd*. PtO,CO. — S. [Pt(CO)O]<sub>2</sub> bei den Monaminplatosalzen (Platiaken).

C. *Platinacetate*. a) *Platoacetat*. — Man löst noch feuchtes PtO<sub>x</sub>H<sub>2</sub>O in Essigsäure. — Die grünliche Lsg. trocknet zu einer dunkelgrünbraunen M. ein, die sich unter Zurücklassen von etwas PtO wieder in W. löst. BERZELIUS (*Lehrb.*).

b) *Platinacetat* (?). — Aus Na<sub>2</sub>O, 3PtO<sub>2</sub>, 6H<sub>2</sub>O nimmt Essigsäure Na<sub>2</sub>O mit nur wenig PtO<sub>2</sub> auf, ohne sich zu färben. Aus dem wss. Gemisch von PtCl<sub>4</sub> und NaC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub> reduziert A. schnell das gesamte Pt zu Mohr, sodaß also Platinacetat gebildet gewesen zu sein scheint, da PtCl<sub>4</sub> durch A. nicht so vollständig und schnell reduziert wird. DÖBEREINER (*Pogg.* 28, (1833), 181; *Ann.* 8, (1833) 189).



D. *Platinoxalate*. a) *Platooxalate*. a<sup>1</sup>) *Ohne Formelangabe*. — 1. Man löst  $\text{PtO}_x \cdot x\text{H}_2\text{O}$  in der Kälte oder besser in der Wärme in Oxalsäure und läßt die h. gesättigte Lsg. verdunsten. Wm. H. WAHL (*J. Franklin Inst.* [3] 100, (1890) 69). — 2. W. wss. Oxalsäure löst  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{PtO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  unter Entw. von CO zu einer dunklen Fl., die beim Erkalten zunächst grün, dann dunkelblau wird und schließlich die Verb. absetzt. Die blaßblaue Mutterlauge wird beim Verd. mit W. gelb und beim Abdampfen wieder dunkelblau. DÖBEREINER (*a. a. O.*, 182). — Nach (1) rötlichbraune glänzende Schuppen, WAHL, nach (2) dunkel kupferrote kleine Nadeln. DÖBEREINER. Ein von SCHNEIDER [nähere Angaben fehlen] dargestelltes Prod. zeigt an den dünnsten Stellen deutlich dunkelblaue Körperfarbe, kupferrote Oberflächenfarbe. [Ausführliche optische Angaben im Original.] W. HAIDINGER (*Ber. Wien. Akad.* [II] 8, (1852) 118). S. ferner HAIDINGER (*Naturwiss. Abhandl.* I, 153); BERZELIUS (*Lehrb. Chem.*, 5. Aufl., III, 988). Verpufft beim Erhitzen ohne Feuererscheinung unter B. von W. und  $\text{CO}_2$ . DÖBEREINER.

a<sup>2</sup>)  $\text{H}_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . *Platooxalylsäure*. *Saures Platooxalat*. α) *Die Säure*. — Hat die Formel  $(\text{HO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{O})_2\text{Pt}$ , H. G. SÖDERBAUM (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 42, (1885) No. 10, 27);  $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OCO})_4$  und ist *Wasserstoffplatinoxalylsäureanhydrid*. [S. die Theorie bei den Diamminplato-Verb.,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{X}_2]$ , Allgemeines.] P. KLASON (*Ber* 28, (1895) 1483).

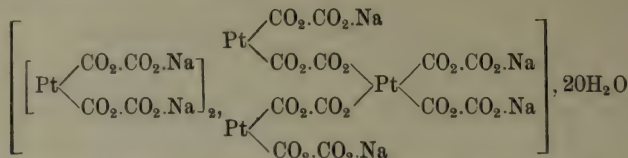
α<sup>1</sup>) *Helle Modifikation*. — Konnte in festem Zustand nicht erhalten werden, besteht aber in gelöstem. SÖDERBAUM (*a. a. O.*, 28).

α<sup>2</sup>) *Dunkle Modifikation*. — Man versetzt  $\text{Ag}_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  mit der ber. Menge HCl, verdunstet die stark indigoblaue Lsg. in der Leere und trocknet bis zum unveränderten Gew. über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder bei  $100^\circ$ . — Kupferfarbige stark metallglänzende M. von deutlich kristallinischer Struktur. Außerst ll. in W. zu einer blauen Lsg., die durch Erwärmen oder Verd. hellgelb, beim Verdunsten oder Konzentrieren wieder blau wird. Mit KOH erhält man aus der konz. blauen Lsg. die dunkle, aus der verd. gelben Lsg. die helle Modifikation von  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [s. dieses]. SÖDERBAUM (*a. a. O.*, 31).

	Berechnet	SÖDERBAUM. Gefunden
H	1.46	1.63
Pt	47.68	47.67
C	11.73	11.42

β) *Die Salze*. β<sup>1</sup>) *Charakter und Konstitution*. — Auf dem verschiedenen Gehalt von  $\text{H}_2\text{O}$  kann die Verschiedenheit der beiden Modifikationen, der hellen und dunklen Isomeren, nicht beruhen, da gewisse Salze in beiden Modifikationen den gleichen  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt haben, und da auch wasserfreie Salze in beiden Modifikationen bestehen können. SÖDERBAUM (*a. a. O.*, 28). Die Modifikationen der Platooxalate der allgemeinen Formel  $\text{R}_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  unterscheiden sich dadurch, daß die helle gelbe Modifikation reines Platooxalat der Formel  $\text{R}_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ist, die dunkle kupferfarbene jedoch eine Additions-Verb. von Plato- und Platinisalz darstellt, mit der allgemeinen Formel  $[\text{R}_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_x[\text{R}_2\text{PtO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ . (Daß Pt derartige Additions-Prod. bildet, zeigen, außer  $[\text{K}_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_x[\text{K}_2\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ , die Verb.  $[\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4]_x[\text{K}_2\text{PtCl}_2(\text{CN})_4]$  und  $x[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]\text{K}$ . Es läßt sich nämlich die dunkle Modifikation durch Reduktion mit Alkali in die helle, und diese wiederum durch Oxydation mit Cl in die dunkle überführen. Diese Additions-Prod. der Plato- und Platinoxalate sind die beständigsten bisher bekannten Additions-Verb. von  $\text{Pt}^{++}$ - und  $\text{Pt}^{+++}$ -Salzen. Sie zeigen nämlich auch in Lsg. dunkelbraune Farbe, wenigstens in h. ganz konz. (in weniger konz. werden sie in die Bestandteile zers.), während die andern oben erwähnten Salze in ihren k. konz. Lsgg. wegen deren Farbe völlig gespalten sind. A. WERNER (*Z. anorg. Chem.* 12, (1896) 53, 51). Dabei handelt es sich hier nicht um eine einfache Anlagerung beider Bestandteile, vielmehr ist diese bei der Darst.

der Platoplatini-Verb. aus dem Chlorierungs-Prod.  $4R_2Pt(C_2O_4)_2, R_2PtCl_2(C_2O_4)_2, xH_2O$  begleitet von einer Abspaltung von  $RCl$ . Demnach kommt der dunklen Modifikation des Na-Salzes die folgende Konstitutionsformel zu:



E. GREBE (*Über eine eigentümliche Klasse von Verb. der Platoso- und Platinioxalsäure, Dissert., Zürich (München) 1898, 12*); WERNER mit GREBE (*Z. anorg. Chem.* 21, (1899) 378). Die B. der kupferroten statt der gelben Platooxalate (K-Salz) hängt nicht von der Einführung einer kleinen Menge einer Peroxyd-Verb. ab, sondern von dem Zustand der Acidität oder Neutralität des Mittels, aus dem die Kristalle anschießen: Das kupferrote Kaliumplatooxalat entsteht nur aus sauren Lsgg.; alle kupferroten Platooxalate enthalten einen schwachen oder starken Ueberschuß an Säure. [Einzelheiten und Verss. im Original.]

M. BLONDEL (*Ann. Chim. Phys.* [8] 6, (1905) 136). Früher hatte A. WERNER (*Z. anorg. Chem.* 3, (1893) 317) die Verschiedenheit beider Modifikationen durch trans- und

cis-Isomerie mit den Formeln  $\begin{array}{c} H_2O \\ \diagup \\ RC_2O_4 \\ \diagdown \\ Pt \\ \diagup \\ C_2O_4R \\ \diagdown \\ H_2O \end{array}$  und  $\begin{array}{c} H_2O \\ \diagdown \\ C_2O_4R \\ \diagup \\ Pt \\ \diagdown \\ C_2O_4R \\ \diagup \\ H_2O \end{array}$  zu erklären ver-

sucht, welche Auffassung SÖDERBAUM (*Z. anorg. Chem.* 6, (1894) 47) widerlegte, indem er zeigte, daß die Isomerie auch zwischen den wasserfreien Verb. bestehen bleibt. Er glaubte, wegen der Aehnlichkeit mit dem von ihm dargestellten sauren Kaliumplatooxalat (dem nach seiner empirischen Formel ein hohes Mol.-Gew. zukommt) die dunklen Modifikationen als Polymere der hellen auffassen zu können.

$\beta^2$ ) *Darstellung.* — Die meisten wl. Salze der Säure (mit Ba, Sr, Ca, Cd, Pb, Hg, Ag, Ce, Di, La, Y, Th) erhält man aus der wss. Lsg. des Na-Salzes durch Fällung mit einem ll. neutralen Metallsalz, gewöhnlich dem Nitrat, doch bisweilen auch mit dem Chlorid, und zwar die dunklen (kupferfarbigen, braunen, grünen oder blauen) Modifikationen aus dem dunklen, die hellen (gelben oder orangefarbenen) aus dem gelben Na-Salz. Die leichter l. Salze (die des  $NH_4$ , K, Na, Mg, Mn, Fe, Zn, Ni, Co, Cu) werden aus der Lsg. der freien Säure dargestellt, teils durch Neutralisation mit dem betreffenden Hydroxyd oder Karbonat, teils durch Fällung mit einem l. Metallsalz. Dabei entstehen vorzugsweise die dunklen Modifikationen, von denen jedoch etliche durch Umkristallisieren teilweise in die hellen übergeführt werden können. Gewisse Metalle (so die der Zn-Gruppe) bilden hauptsächlich die dunkle, andere (so Ag) die helle, wieder andere gleich leicht die helle und dunkle Modifikation. Die drei- und vierwertigen Metalle geben zwei verschiedene Modifikationen von verschiedener Zus. SÖDERBAUM (*a. a. O.*, 28).

$\beta^3$ ) *Eigenschaften.* — Die dunkle Modifikation enthält oft weniger  $H_2O$ , hat eine geringere D. und ist schwerer in W. l. als die helle. Die Salze geben das  $H_2O$  ganz oder zum Teil bei  $100^\circ$  ab. Können ohne Zers. bei  $110^\circ$  bis  $115^\circ$  getrocknet werden (nur das  $NH_4$ -Salz wird schon bei  $100^\circ$  zers.), beginnen aber bei etwas höheren Temp. sich zu zers. Verpuffen beim schnellen Erhitzen. Im allgemeinen zwl. in k. W. und k. verd. Säuren, in w. W. teils ll., teils wl. Meist l. in w. verd.  $HNO_3$  und  $HCl$  mit gelber bis brauner Farbe. SÖDERBAUM (*a. a. O.*, 28, 29).  $NH_3$  reagiert nach:  $nNH_3 + R_2Pt(C_2O_4)_2 = R_2C_2O_4 + Pt(NH_3)_n(C_2O_4)_2$ , wo  $n=2, (3)$  oder 4 sein kann: Aus hellem oder dunklem  $CaPt(C_2O_4)_2$  erhält man beim Kochen mit Ammoniak  $[Pt(NH_3)_4]C_2O_4$ , in der Kälte ein Gemenge von  $[Pt(NH_3)_4]C_2O_4$ ,  $[Pt(NH_3)_4]Pt(C_2O_4)_2, H_2O$  und cis- $[Pt(NH_3)_2(C_2O_4)]$ . Eine 50% ige Lsg. von

$\text{KNO}_3$  fällt eine w. konz. Lsg. des hellen Na- oder K-Salzes unverändert aus (in einem Fall 95% des angewandten Alkaliplatooxalats), während sie aus den dunklen Isomeren  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  niederschlägt. [Näheres bei den einzelnen Verbb.] H. G. SÖDERBAUM (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **45**, (1888) 123).

b) *Platoplatiniooxalate*. — S. oben die Erklärung von WERNER für die Konstitution der dunklen Modifikation der Platooxalate.

c) *Platiniooxalate*.  $\alphaOhne Angabe der Formel. — Der durch NaOH in  $\text{PtCl}_4$  erzeugte Nd. löst sich in Oxalsäure mit gelber Farbe und liefert beim Verdunsten gelbe Kristalle. BERGMAN (*Opuscula* I, 251; III, 364).$

$\beta$ )  $\text{H}_2\text{PtO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . *Platiniooxalsäure*. — Man reibt ein bekanntes Gew. von Silberplatiniooxalat mit W. im kleinen Glasmörser zu einem festen Brei an, fügt allmählich unter Zerreiben genau das zur Zers. notwendige Vol. titrierter HCl zu, läßt unter zeitweiligem Schütteln bis zum nächsten Tage stehen, trennt die Fl. vom  $\text{AgCl}$ , läßt vor Licht geschützt in der Leere über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  möglichst schnell verdunsten, trennt (sehr mühsam) von dem braunen zwischen den Ausscheidungen befindlichen Sirup, wäscht und saugt an der Pumpe unter Auftropfen von sehr wenig Eiswasser ab, preßt stark ab und trocknet auf Filtrierpapier. — Hell ambrafarbige große Tafeln. Beim Aufbewahren in verschlossenem Gefäß, selbst im Dunkeln, schnell reduziert unter Annahme einer metallischen dunkelgrauen Farbe. Verliert in der trocknen Leere 3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . Sil. in Wasser. M. BLONDEL (*Ann. Chim. Phys.* [8] **6**, (1905) 134).

	BLONDEL.		
Pt	40.58	40.26	41.57
$\text{C}_2\text{O}_4$	36.82	36.17	36.56
$\text{H}_2\text{O}$	22.60		
<hr/> $\text{H}_2\text{PtO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ <hr/>	100.00		

**III. Platin, Kohlenstoff und Stickstoff.** — *Uebersicht*: A. Platincyane, S. 337. — B. Platincyaneidcyanwasserstoffe, S. 338. — C. Platincyane mit Ammoniak und mit Ammonium, S. 340. — D. Hydrazincyanehydrat-Platocyaneid, S. 341. — E. Hydroxylamincyanehydrat-Platocyaneid, S. 342. — F. Platocyaneid-Kohlenoxyd, S. 342. — G. Salze von Kohlenstoffsauerstoffsäuren des Platins mit Ammoniak und mit Ammoniumsalzen, S. 342. — H. Platooxalat-Hydroxylamin, S. 343. — J. Verbindungen mit Nitrit und mit Nitrat, S. 344.

A. *Platincyaneide*. a)  $\text{Pt}(\text{CN})_2$ . *Platocyaneid*.  $\alphaWasserfrei. — Das Bestehen ist fraglich. Nach Darst. (2) und (3) erhält man Prodd., deren Analysen eher auf  $\text{Pt}(\text{CN})_2$  [S. 338] stimmen. B. QUADRAT (*Ann.* **63**, (1847) 186). — 1. Man erhitzt  $(\text{NH}_4)_2\text{Pt}(\text{CN})_4$  auf  $200^\circ$ . A. SCHAFARIK (*Ber. Wien. Akad.* [II] **17**, (1855) 57; *J. prakt. Chem.* **66**, (1855) 385). — 2. Man löst über konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gut getrocknetes  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$  in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und fügt zur Lsg. wenig W. Die starke Erhitzung scheidet die Verb. ab. Zu viel W. fällt wegen zu geringer Erhitzung nichts. Um das dem Nd. noch anhängende KCN zu entfernen, glüht man mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , wobei  $\text{NH}_4\text{CN}$  sublimiert, und befreit den Rückstand durch W. vom KCl. W. KNOP u. G. H. E. SCHNEDERMANN (*J. prakt. Chem.* **37**, (1846) 461). — 3. Man erhitzt trocknes  $\text{Hg}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$  (erhalten durch Fällung von  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$  mit  $\text{HgNO}_3$ ), nachdem es durch Auskochen mit W. vom  $\text{HgNO}_3$  befreit ist und damit seine blaue Farbe verloren hat, in einer kleinen Retorte bis zum Glühen. DÖBEREINER (*Pogg.* **37**, (1836) 546; *Ann.* **17**,$

(1836) 250). Diese Angaben werden bestätigt von RAMMELSBURG (*Pogg.* 42, (1837) 111). Bei Abschluß von Luft kann man bis zum schwachen Glühen erhitzen. KNOP u. SCHNEDERMANN. Durch Auswaschen lassen sich die beigemengten kleinen Mengen von  $K_2SO_4$  und den Zers.-Prodd. des KCN nicht entfernen. QUADRAT. — 4. Man erhitzt über  $H_2SO_4$  getrocknetes  $K_2Pt(CN)_4$  mit  $HgCl_2$  in einer Retorte, bis keine Rk. mehr bemerkbar ist, befreit den Rückstand durch h. W. vom KCl und dann, nach dem Trocknen, durch Sublimation vom  $HgCl$ . KNOP u. SCHNEDERMANN. — Nach (1) olivengelbe Pseudomorphosen nach  $(NH_4)_2Pt(CN)_4$ . SCHAFARIK. Nach (2) in frischem Zustande schwefelgelb [gelb, gelatinös, QUADRAT]; nach dem Trocknen dunkelrostbraun, von muschligem Bruch, in Splittern mit rotbrauner Farbe durchscheinend; beim Zerreiben wieder schwefelgelb. DÖBEREINER. Nach (3) grüngelb. DÖBEREINER; RAMMELSBURG. Nach (4) gelbgrün. KNOP u. SCHNEDERMANN. Schwindet beim Trocknen sehr stark und wird dabei bräunlich. QUADRAT. Verbrennt beim Erhitzen an der Luft unter Hinterlassung von Platin. DÖBEREINER.  $NH_3$  schwärzt unter Zers. W. PETERS (*Z. anorg. Chem.* 77, (1912) 183). Unl. in W., Säuren und Alkalien. DÖBEREINER. L. in wenig W. mit gelber Farbe. QUADRAT. Das nach (2) erhaltene frisch gefällte, nicht mit  $NH_4Cl$  geglühte, löst sich in  $NH_3$  und  $(NH_4)CN$ , das nach (4) erhaltene nicht. KNOP u. SCHNEDERMANN.

		SCHAFARIK.	MARTIUS.	KNOP u. SCHNEDERMANN.	DÖBEREINER.
	nach	(1)	(1)	(2)	(3)
Pt	79.20	75.24 bis 77.18	78.69 bis 78.90	76	78 bis 79
CN	20.80				
$Pt(CN)_2$	100.00				

C. A. MARTIUS (*Ueber die Cyanverbb. der Platinmetalle, Dissert., Göttingen 1860, 36*).

β) *Mit x Mol.  $H_2O$  (?)*. — Ein, wahrscheinlich ein Hydrat von  $Pt(CN)_2$  darstellender, gelblich weißer amorpher Nd. wird oft als Beimengung bei der Darst. von  $3[K_2Pt(CN)_4 \cdot 5H_2O] \cdot HCl$  [s. dieses] erhalten. TH. WILM (*J. russ. phys. Ges.* 18, (1886) 181, 402; *Ber.* 19, (1886) 962).

b)  $Pt(CN)_3$ . *Platintricyanid*. — Auf diese Formel stimmen die Analysen der von KNOP u. SCHNEDERMANN und von DÖBEREINER erhaltenen Prodd., denen sie die Zus.  $Pt(CN)_2$  [s. dieses, Darst. (2) und (3)] erteilten. — Gef. nach DÖBEREINER's Darst. 71.68, nach KNOP u. SCHNEDERMANN's 72.84% Pt (ber. 71.54). QUADRAT.

c)  $Pt(CN)_4$ . *Platincyamid*. (?) — Für sich nicht bekannt, jedoch in Verb. mit Halogeniden und Cyaniden. [Aeltere Angabe.]

B. *Platincyamidcyanwasserstoffe. Cyanoplatinsäuren*. — Geschichtliche Zusammenstellung der verschiedenen Ansichten über die Formeln der Platindoppelcyanide: N. O. HOLST (*Lunds Årsskr.* [II] 10, (1873) No. 6, 1).

a) *Cyanoplatosäure*.  $H_2Pt(CN)_4$ . a<sup>1</sup>) *Allein*. α) *Wassersfrei*. — 1. Man zers. die Aufschwemmung von  $CuPt(CN)_4$  in W. mit  $H_2S$ , erwärmt, läßt tagelang stehen, filtriert, verdampft das Filtrat schnell zur Trockne, zieht mit A.-Ae. aus und läßt verdunsten. B. QUADRAT (*Ann.* 63, (1847) 164 [I]). Durch Schwefel verunreinigt. QUADRAT (*Ann.* 65, (1848) 250). — 2. Man löst die aus der Lsg. von  $PtCl_4$  in KCN erhaltenen Kristalle in W., fügt  $CuSO_4$  hinzu, wäscht das Cu-Salz sorgfältig, kocht mit überschüssigem  $Ba(OH)_2$ , filtriert vom  $CuO$  ab, erhitzt zum Sieden, leitet  $CO_2$  ein, filtriert vom  $BaCO_3$  ab, läßt  $BaPt(CN)_4$  auskristallisieren, löst in W., gibt zur sd. Lsg. so lange vorsichtig  $H_2SO_4$  hinzu, wie noch  $BaSO_4$  gebildet wird, verdampft das Filtrat zur Trockne, nimmt mit Ae. auf und verdampft zur Trockne. R. J. FRISWELL u. A. J. GREENAWAY (*J. Chem. Soc.* 32, (1877) 251; *Ber.* 10,

(1877) 1858). — 3. Man verteilt den aus  $K_2Pt(CN)_4$  und  $HgNO_3$  erhaltenen Nd. in W., leitet  $H_2S$  durch und läßt das Filtrat zur Kristallisation langsam verdunsten. DÖBEREINER (*Pogg.* 37, (1836) 545; *Ann.* 17, (1836) 250). Bestätigt von RAMMELSBERG (*Pogg.* 42, (1837) 111). — Nach (1) beim langsamen Kristallisieren blauschwarze  $H_2O$  enthaltende Prismen, beim schnellen Kristallisieren grüngelbe feine Kristalle mit tombakfarbigem Schiller. Aus A. und Ae. erhält man die Verb. oft als bräunliche amorphe M. mit einem Stich ins Bläuliche. QUADRAT. Nach (2) orangerote Kristalle. FRISWELL u. GREENAWAY. Nach (3) sternförmig vereinigte, bald golden-, bald kupferglänzende Nadeln. Bei schnellem Verdunsten hinterbleibt ein grüngelbes Prod., das auf der Oberfläche ebenfalls die zwei Metallfarben zeigt. Beim freiwilligen Verdunsten der abs. alkoh. Lsg. in schönen chameleonartig wechselnden Farben spielende Kristalle. DÖBEREINER. Bläulichschwarze Körperfarbe, schwach kupferrote Oberflächenfarbe. Kurze längliche rhombische Prismen. [Weitere optische Angaben im Original.] W. HÄNDINGER (*Ber. Wien. Akad.* 8, (1852) 117). S. a. REDTENBACHER u. HÄNDINGER (*Haidingers Ber.* II, 190). Zieht an feuchter Luft schnell W. an, wird gelb und zerfließt. Wird bei  $100^\circ$  gelb, rotgelb, weiß. Bei  $140^\circ$  noch unzersetzt. QUADRAT. Zers. sich nicht am Licht oder beim Erhitzen auf  $100^\circ$ . Zerfällt oberhalb  $100^\circ$  in  $HCN$  und  $Pt(CN)_2$ . Zerfließt an feuchter Luft. Sll. in W. und Alkohol. DÖBEREINER. L. in W., A. und Aether. QUADRAT. Mol. Leitfähigkeit  $\mu$  von Lsgg. der Verd. v (1 auf 1 g-Aeq.) nach P. WALDEN (*Z. physik. Chem.* 2, (1887) 75):

v	32	64	128	256	512	1024
$\mu$	705.8	724.5	741.9	753.6	761.8	760.0

Zeigt (auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen) in den Salzen gut ausgeprägt das Verhalten zweibasischer Säuren. Die Salze sind atomistische Verb. WALDEN (*a. a. O.*, 77). Alkalien geben mit der Lsg. der Säure die Komplexsalze. DÖBEREINER. Dampft man die alkoh. Lsg. der Verb. mit wenig  $HNO_3$  auf einer Glasfläche ab und erhitzt stark, so erhält man einen sehr schönen Platinspiegel. DÖBEREINER; QUADRAT. — Empfindliches Reagens auf  $NH_3$ : Absorbiert dieses unter B. eines  $NH_4$ -Salzes und färbt sich dabei gelb. —  $H_2SO_4$  zers. in der Wärme in  $Pt(CN)_2$  und  $HCN$ . QUADRAT. — Analyse von Platocyaniden: L. A. LEVY (*J. Chem. Soc.* 101, (1912) 1083).

QUADRAT.			
2H	2	0.65	0.63
Pt	198	65.13	65.07
4CN	104	34.22	34.30
$H_2Pt(CN)_4$	304	100.00	100.00

$\beta$ ) Mit 5 Mol.  $H_2O$ . — Man fällt  $BaPt(CN)_4$  mit verd.  $H_2SO_4$ , zieht mit A.-Ae. aus und läßt im Exsikkator verdunsten. — Zinnoberrote, blau schillernde Prismen. Wird an der Luft wasserfrei. P. WESELSKY (*Ber. Wien. Akad.* [II] 20, (1856) 282; *J. prakt. Chem.* 69, (1856) 276). [S. a. QUADRAT unter  $\alpha$ .]

WESELSKY.				
H	2	0.50		
Pt	198	50.26	50.04	50.04
4CN	104	26.40		
$5H_2O$	90	22.84	22.89	23.73
$H_2Pt(CN)_4 \cdot 5H_2O$	394	100.00		

a<sup>2</sup>) *Mit Cyanwasserstoff.*  $5\text{H}_2\text{Pt}(\text{CN})_4, 2\text{HCN}$ . — Zahlreiche Verbb., die sich von dieser Säure ableiten, wurden dargestellt von QUADRAT (I; s. a. *Ber. Wien. Akad.* [II] 3, (1849) 10; *Ann.* 70, (1849) 300). — Diese Verbb. QUADRAT'S konnten nicht erhalten werden von LAURENT (*J. B.* 1847/48, 484); GERHARDT (*Compt. chim.* 1850, 146; *J. B.* 1849, 303); A. SCHAFARIK (*Ber. Wien. Akad.* [II] 17, (1855) 57; *J. prakt. Chem.* 66, (1855) 385); A. SCHRÖTTER (*Ber. Wien. Akad.* [II] 2, (1849) 316).

b) *Cyanoplatoplatinisäuren.* α)  $\text{HPt}(\text{CN})_4, x\text{H}_2\text{O}$ . — Man gibt 20 Vol.  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu einer stark konz. Lsg. von  $\text{H}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$  und verdampft sorgfältig auf dem Wasserbad. — Weißes etwas viskoses Prod., das beim weiteren Verdampfen blaßrot, braun und endlich dunkelolivengrün wird. Beim Verdunsten der Lsg. von  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{H}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$  im Exsikkator über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erhält man einen farblosen durchsichtigen Gummi, der allmählich blaßrot und dann braun wird und dabei gleichzeitig seine gummiartige Konsistenz verliert, aber nicht die auf dem Wasserbad erreichbare grüne Farbe annimmt. Das grüne Prod. hinterläßt bei  $120^\circ$  einen hellgelben Rückstand. Dieser ist unl. in W., l. in sd. KCN-Lsg. (zu einer Lsg. mit oxydierenden Eigenschaften). Enthält 73.3% Pt (ber. für  $\text{Pt}(\text{CN})_3$  71.4, für  $\text{Pt}(\text{CN})_2$  78.9%); etwa 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (gef. 10%, ber. 10.7). Das braune und das olivengrüne Prod. lösen sich nach vorheriger Wiederaufnahme von  $\text{H}_2\text{O}$  (auf dessen allmählicher Abgabe beruht der Farbwechsel), indem sie vorher braun und weiß bzw. nur weiß werden. Die wss. Lsg. ist beständig. Sie setzt J aus KJ in Freiheit, fällt aus einer konz. (nicht aus verd.)  $\text{CuCl}_2$ -Lsg. einen dunkelgrünen körnigen Nd., aus  $\text{ZnSO}_4$  keinen Nd., aus  $\text{AgNO}_3$  hellbraunes  $\text{AgPt}(\text{CN})_4$  [s. dieses], aus  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$  (in konz. Lsgg.) bronzefarbige Nadeln von  $3\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4, \text{KPt}(\text{CN})_4, 6\text{H}_2\text{O}$ .  $\text{SO}_2$  reduziert die Lsg. beim Kochen unter B. von  $\text{Pt}(\text{CN})_2$ . Die oxydierenden Eigenschaften der Verb. sind nicht etwa durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  bedingt. — Aus den Werten 58% Pt und 28 CN folgt  $\text{Pt}:\text{CN}=1:4$ , aus dem Gew. des mit  $\text{AgNO}_3$  erhaltenen Ag-Salzes (0.6563 statt 0.644 g)  $\text{H}:\text{Pt}=1:1$ . L. A. LEVY (*J. Chem. Soc.* 101, (1912) 1093).

β)  $\text{H}_2\text{Pt}(\text{CN})_5$  [?]. — Verbb. dieser Säure mit  $\text{NH}_4$ , K, Li und Mg stellte dar [Näheres bei den einzelnen Verbb.] WESELSKY.

C. *Platincyanide mit Ammoniak und mit Ammonium.* a) *Platocyanid-Ammoniake.*  $\text{Pt}(\text{CN})_2, x\text{NH}_3$ . α) *Mit 1 Mol.  $\text{NH}_3$ .* α<sup>1</sup>) *Wasserfrei.* — S.  $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{CN})_2], \text{Pt}(\text{CN})_2$  bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

α<sup>2</sup>) *Mit 3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .* — S.  $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{CN})_2], \text{Pt}(\text{CN})_2, 3\text{H}_2\text{O}$  bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

β) *Mit 2 Mol.  $\text{NH}_3$ .* — S.  $\text{trans-}$  und  $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{CN})_2]$  bei den Diamminplatosalzen und  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Pt}(\text{CN})_4$  bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

b) *Platincyanid-Ammoniak.*  $\text{Pt}(\text{CN})_4, 2\text{NH}_3$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{CN})_4]$  bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

c) *Ammoniumplatocyanid.* α)  $(\text{NH}_4)_2\text{Pt}(\text{CN})_4, x\text{H}_2\text{O}$ . — 1. Man dampft die Lsg. des nach Darst. (2) [s. 337] frisch gefällten  $\text{Pt}(\text{CN})_2$  in wss.  $\text{NH}_4\text{CN}$  zur Kristallisation. Da das benutzte  $\text{Pt}(\text{CN})_2$  etwas KCN enthält, ist den Kristallen auch etwas  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$  beigemengt. KNOP u. SCHNEIDERMANN (*J. prakt. Chem.* 37, (1846) 461; *Ann.* 64, (1847) 300). — 2. Man verdampft ein Gemenge der Lsgg. von  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  zur Trockne und zieht den Rückstand mit A. aus. B. QUADRAT (*Ann.* 63, (1847) 164). — 3. Man kocht  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$ -Lsg. mit  $\text{NH}_2\text{HgCl}$ , wobei sich allmählich  $\text{NH}_2(\text{HgOHg})\text{Cl}$  abscheidet, filtriert davon ab und läßt verdunsten. SCHWARZENBACH (*Pharm. Vierteljahrsschr.* 11, 26; *J. B.* 1862, 219). — 4. Man zers. (so besser als nach 2.)  $\text{BaPt}(\text{CN})_4$  mit einem Gemisch von  $\text{NH}_3$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , SCHAFARIK (*Ber. Wien. Akad.* [II] 17, (1855) 57), oder  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,

MARTIUS (*Ueber die Cyanverbb. der Platinmetalle, Dissert., Göttingen 1860*, 36), filtriert und läßt verdunsten. — 5. Man leitet über trocknes  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN})_2(\text{CN})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [s. dieses bei den Diamminplatosalzen (Platiaken)] überschüssiges trocknes  $\text{NH}_3$  und trocknet den weißen Rückstand über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . C. VON THANN (*Ber. Wien. Akad. [II] 31*, (1856) 13; *Ann. 107*, (1858) 323).

Nach (1) farblose lange, stahlblau schillernde Nadeln. KNOP u. SCHNEDERMANN. Nach (4) citronengelbe strahlig gruppierte Prismen mit prächtig blauem Flächenschiller, die 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  aufweisen. Beim vorsichtigen Verdunsten sehr konz., freies  $\text{NH}_3$  enthaltender Lsgg. in abs. A. entstehen farblose durchsichtige blau schillernde Nadeln mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , die sich an feuchter Luft unter Aufnahme von 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  in die gelbe Verb. umwandeln. SCHAFARIK. Zeigt nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade in der Porzellanschale an den dieser anliegenden Stellen sehr sonderbare braunrote Farbennuancen. J. SCHORAS (*Ber. 3*, (1870) 15). Das auf Papier aufgetragene fluoresziert an den noch feuchten Stellen rötlich, an den trocknen gelb. E. HAGENBACH (*Pogg. Jubelbd. 1874*, 311). Spektroskopische Unters. der Fluoreszenz: L. A. LEVY (*J. Chem. Soc. 93*, (1908) 1460). Magnetische Suszeptibilität (bezogen auf die Einheit der M.)  $-0.44 \times 10^{-6}$ ; mol. Magnetismus  $-147.44 \times 10^{-9}$ . E. FEYTS (*Compt. rend. 152*, (1911) 710). Nach (1) dargestelltes verliert an der Luft sogleich  $\text{H}_2\text{O}$  unter pomeranzengelber Färbung, in der Kälte über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  das gesamte  $\text{H}_2\text{O}$ , bis auf 1%, das bei 100° bis 120° entweicht. KNOP u. SCHNEDERMANN. Nach (4) erhaltenes wird über  $\text{CaCl}_2$  oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  meist unter Verlust von 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  weiß. Bei 100° bis 150° wird das gesamte  $\text{H}_2\text{O}$  abgegeben, bei 300° erfolgt Zers. zu  $\text{Pt}(\text{CN})_2$ . SCHAFARIK. — Gef. (nach (5)) 58.18% Pt (ber. 58.58). VON THANN.

β)  $2(\text{NH}_4)\text{CN}, 5(\text{NH}_4)_2\text{Pt}(\text{CN})_4$ . — [S. B, a<sup>2</sup>) auf S. 340.] — Man versetzt die K-Verb. mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , verdampft zur Trockne, nimmt mit A. auf, verdunstet die Lsg. und trocknet bei 100°. — Citronengelbe feine nadel-förmige Kristalle von starkem diamantähnlichem Glanz mit lavendelblauem, violett, selbst rosenrotem Stich. — Gef. 11.68%  $\text{NH}_4$ , 56.21 Pt, 32.11 CN (ber. 12.2, 55.6, 32.2). B. QUADRAT (*Ann. 63*, (1847) 171).

d) Ammoniumplatoplatinicyanid.  $(\text{NH}_4)_2\text{Pt}(\text{CN})_5$  [?]. α) Wasserfrei. — Goldgelbe metallglänzende dünne Nadeln. Bei 150° unter teilweiser Zers. stahlgrün, bei 180° citronengelb. — Hinterläßt 54.4 bis 54.6% Pt (ber. 54.4). P. WESELSKY (*Ber. Wien. Akad. [II] 20*, (1856) 282; *J. prakt. Chem. 69*, (1856) 276).

β) Mit 5 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . — Man behandelt  $(\text{NH}_4)_2\text{Pt}(\text{CN})_4$  mit Cl, auf dieselbe Weise, wie man  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$  in  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_6$  überführt, und läßt die Lsg. verdunsten. — Kupferglänzende Nadeln mit einem Stich ins Grünbraune. KNOP u. SCHNEDERMANN.

D. Hydrazincyanhydrat-Platocyanid.  $\text{NH}_2 \cdot \text{NH}_2 \cdot 2\text{HCN}, \text{Pt}(\text{CN})_2$ , 2, 3, und  $4\text{H}_2\text{O}$ . — Durch doppelte Umsetzung aeq. Mengen von Hydrazinsulfat und  $\text{BaPt}(\text{CN})_4$  und freiwilliges Verdunsten der Lsg. Man trocknet an der Luft. Bei überschüssigem  $\text{BaPt}(\text{CN})_4$  erhält man neben der Verb. rote luftbeständige Kristalle, die Ba enthalten und bei 60° oder im Vakuumexikkator opak werden und eine glänzend käfergrüne Farbe annehmen. — Gelbe, in feuchtem Zustand rote Kristalle, die im reflektierten Licht blaue und purpurne Farben zeigen. Unter gewöhnlichen atmosphärischen Bedingungen unbeständig. Das lufttrockne wird teilweise oder völlig hellgelb und undurchsichtig, je nach dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft. Durch Ueberleiten von trockenem N kann diese Umwandlung stets vollständig gemacht werden. Das gelbe Prod. hat [s. Ana-

lysen unten] 3 Mol.  $H_2O$ . Beim schwachen Erwärmen (schon mit der bloßen Hand, bei etwa  $28^{\circ}$ ) werden die roten Kristalle weiß, beim Abkühlen wieder rot infolge Abgabe und Wiederaufnahme von  $H_2O$ . [Einzelheiten im Original.] Beim Leiten von trockenem N über das rote Salz wird die Farbe nacheinander weiß, hellgelb, dunkelgelb, braun und olivgrün. Das rote Prod. enthält wahrscheinlich 4 Mol.  $H_2O$ . Lichtempfindlich. Ein mit der Methylalkoh. Lsg. getränktes Papier gibt unter einem Negativ ein gelbes und graues Positiv, das noch nicht fixiert werden konnte. Sämtliche Modifikationen sind ll. in Methylalkohol, aus dem sie durch Ae. quantitativ wieder ausgefällt werden. Die Farbe des Nd. wechselt je nach der Menge des vorhandenen W. und ist rot, purpurn, orangefarbig, gelb oder weiß. Beim ein- oder zweimaligen Wiederholen der Fällung kann man stets ein rein weißes kristallinisches Salz erhalten, das aber noch unbeständiger ist als das durch gelindes Erwärmen der roten Kristalle entstehende Prod. L. A. LEVY u. H. A. SISSON (*J. Chem. Soc.* 89, (1906) 125; *Proc. Chem. Soc.* 21, (1905) 305).

	Berechnet	LEVY u. SISSON. Gefunden	
H	3.12		3.07
C	12.40		12.39
N	21.77	21.56	
Pt	50.34	50.42	
$H_2O$	13.9		13.6

E. *Hydroxylamincyanhydrat-Platocyanid*. a) *Allein*.  $2NH_2OH.HCN.Pt(CN)_2.2H_2O$ . — Aus Hydroxylaminsulfat und  $BaPt(CN)_4$ . R. SCHOLZ (*Ber. Wien. Akad.* [II] 82, (1880) 1233); LEVY u. SISSON (*a. a. O.*, 127). — Krist. erst aus der sirupdick gewordenen Lsg. in dunkelorange-farbigen, blau fluoreszierenden prismatischen Kristallen. SCHOLZ. Rote Kristalle, an der Luft bei gewöhnlicher Temp. beständig. LEVY u. SISSON. An der Luft leicht zerfließlich. SCHOLZ. Wird bei gelindem Erwärmen unter Gew.-Verlust glänzend gelb, beim Abkühlen wieder rot. LEVY u. SISSON. Verliert unter Gelbfärbung das  $H_2O$  völlig bei  $55^{\circ}$ . Wird bei weiterem Erhitzen zers. unter Verlust von HCN und Hinterlassung von  $Pt(CN)_2$ . SCHOLZ. L. in Methylalkohol. Aus der Lsg. durch Ae. nur zum Teil fällbar. LEVY u. SISSON.

	Berechnet	LEVY u. SISSON. Gefunden		SCHOLZ.	
N	20.8	20.3			
Pt	48.39	48.42		48.28	48.40
$H_2O$	8.93		9.09	9.08	

b) *Mit Ammoniumcyanid*.  $2(NH_4)CN.2NH_2OH.HCN.2Pt(CN)_2.7H_2O$ . — Aus dem Gemenge aeq. Lsgg. von a) und  $(NH_4)_2Pt(CN)_4$ . — Gelbe prismatische, in der Richtung der Hauptachse prächtig zeisiggrün reflektierende Kristalle, die beim längeren Liegen am Lichte (selbst im verschlossenen Gefäße) braun mit kupferfarbigem Metallreflex werden, wahrscheinlich unter B. eines dem  $(NH_4)_2Pt(CN)_5$  entsprechenden Prod. — Gef. 47.53% Pt (ber. 47.40). SCHOLZ (*a. a. O.*, 1239).

F. *Platocyanid-Kohlenoxyd*.  $Pt(CN)_2.CO$ . — S.  $[Pt(CO)(CN)_2]_2$  bei den Monaminplatosalzen (Platiaken).

G. *Salze von Kohlenstoff-Sauerstoff-Säuren des Platins mit Ammoniak und mit Ammoniumsalzen*. G<sup>1</sup>. *Platinkarbonate-Ammoniak*. a) *Platokarbonate-Ammoniak*. α) *Von normalem Karbonat*.  $PtCO_3.4NH_3.H_2O$ . — S.  $[Pt(NH_3)_4]CO_3.H_2O$  bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).



$\beta$ ) *Von sauren Karbonaten.*  $\beta^1$ )  $\text{Pt}(\text{HCO}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{HCO}_3)_2$  und  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{CO}_3$  bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

$\beta^2$ )  $\text{Pt}_2(\text{CO}_3)(\text{HCO}_3)_2 \cdot 8\text{NH}_3$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{CO}_3 \cdot [\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{HCO}_3)_2$  bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

b) *Platoplatinikarbonat-Ammoniak.*  $\text{Pt}_2(\text{OH})_2(\text{HCO}_3)_4 \cdot 7\text{NH}_3$ . — S. bei den Platiaken unbekannter Natur.

c) *Platinikarbonat-Ammoniak.*  $\text{Pt}(\text{CO}_3)_2 \cdot 6\text{NH}_3$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6](\text{CO}_3)_2$  bei den Hexamminplatinisalzen (Platiaken).

G<sup>2</sup>. *Platoacetat-Ammoniak.*  $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

G<sup>3</sup>. *Platinoxalate mit Ammoniak und mit Ammoniumoxalat.* a) *Platinoxalate-Ammoniake.*  $\alpha$ ) *Von normalem Oxalat.*  $\text{PtC}_2\text{O}_4 \cdot x\text{NH}_3$ .  $\alpha^1$ ) *Mit 2 Mol. NH<sub>3</sub>.* 1. *Wasserfrei.* — S.  $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_2\text{O}_4)]$  bei den Diamminplatosalzen und  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

2. *Mit 1/2 Mol. H<sub>2</sub>O.* — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

3. *Mit 2 Mol. H<sub>2</sub>O.* — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_2\text{O}_4)]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

$\alpha^2$ ) *Mit 3 Mol. NH<sub>3</sub> und 1 und 1 1/2 Mol. H<sub>2</sub>O.* — S.  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_3(\text{C}_2\text{O}_4)$  bei den Triamminplatosalzen (Platiaken).

$\alpha^3$ ) *Mit 4 Mol. NH<sub>3</sub>.* — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{C}_2\text{O}_4$  bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

$\beta$ ) *Von sauren Oxalaten.*  $\beta^1$ )  $\text{Pt}(\text{HC}_2\text{O}_4)_2 \cdot x\text{NH}_3$ . 1. *Mit 2 Mol. NH<sub>3</sub> und 2 Mol. H<sub>2</sub>O.* — S.  $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{HC}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

2. *Mit 4 Mol. NH<sub>3</sub>.* — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{HC}_2\text{O}_4)_2$  bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

$\beta^2$ )  $\text{Pt}(\text{HC}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{HC}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

b) *Platinioxalat-Ammoniak.*  $\text{Pt}(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{O}_4)]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

c) *Ammoniumplatooxalat.*  $(\text{NH}_4)_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . — Darst. s. bei  $\text{H}_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [S. 336].

$\alpha$ ) *Dunkle Modifikation.* — Kupferglänzende feine Nadeln. D. 258. Zers. bei 100°. G. SÖDERBAUM (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 42, (1885) No. 10, 30).

$\beta$ ) *Helle Modifikation.* — Hellgelbe kleine Prismen. D. 261. Bei 100° zers. unter Schwarzfärbung. SÖDERBAUM.

$\alpha$ )	SÖDERBAUM.		$\beta$ )	SÖDERBAUM.	
	Berechnet	Gefunden		Berechnet	Gefunden
$\text{NH}_4$	8.13	7.50	$\text{NH}_4$	8.13	7.82
Pt	44.02	44.10	Pt	44.02	44.17

G<sup>4</sup>. *Platotartrate-Ammoniake.* a) *Von normalem Tartrat.*  $\text{Pt}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

b) *Von saurem Tartrat.*  $\text{Pt}(\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2 \cdot 4\text{NH}_3$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2$  bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

H. *Platooxalat-Hydroxylamin.* a) *Allein.*  $\text{PtC}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{NH}_2\text{OH}$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_4]\text{C}_2\text{O}_4$  bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

b) *Mit Ammoniak.*  $\text{PtC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 2\text{NH}_2\text{OH}$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NH}_2\text{OH})_2]\text{C}_2\text{O}_4$  bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

J. *Verbindungen mit Nitrit und mit Nitrat.* a) *Platonitritoxalat.*  $\alphaAllein. Sauer.  $\text{H}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ . *Platooxalosalpetrige Säure.*  $\alphaDie Säure. — Eine Lsg. erhält man durch Behandeln von 7.57 g (in 150 cem h. W. gelöstem) Baryumplatonitritoxalat [s. dieses] mit der äq. Menge verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (50 cem einer 0.2514 Mol. Säure in 1 l enthaltenden Fl.) und Abfiltrieren vom Nd. (Gef. 2.96 g  $\text{BaSO}_4$ , ber. 2.93). — Klare hellgelbe Fl., frei von Ba und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Gibt mit den Salzen des K und  $\text{BaCl}_2$  Ndd. der entsprechenden Platonitritoxalate. Die konz. Lsg. ist sehr wenig beständig. Sie wird beim Verdunsten (k. oder h.) rot unter Zers., endlich sirupartig und dunkelblau, ohne jedoch einen Nd. zu liefern. Die Schwermetallsalze (z. B. das Cu-Salz) scheinen in Ggw. von W. noch weniger beständig zu sein. Sie können nicht einmal als beständige Lsgg. erhalten werden. [Näheres im Original.] M. VÉZES (*Bull. soc. chim.* [3] 29, (1903) 86).$$

$\beta$ ) *Ammoniumplatonitritoxalat.* — Die Lsg. der Verb. wird entsprechend derjenigen der Na-Verb. [s. diese] erhalten. Nach dem Abfiltrieren des Nd. (gef. 4.63 g  $\text{BaSO}_4$ , ber. 4.67) tritt beim h. und k. Verdunsten Zers. ein. VÉZES.

b) *Platininitratkarbonat - Ammoniak.*  $\text{Pt}_2(\text{NO}_3)_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{NH}_3$ . — Siehe  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)(\text{CO}_3)_2]\text{CO}_3$  bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

c) *Platininitratacetat - Ammoniak.*  $\text{Pt}(\text{OH})(\text{NO}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2) \cdot 4\text{NH}_3$ . — Siehe  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)](\text{NO}_3)_2$  bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

d) *Platininitratoxalat - Ammoniak.*  $\text{Pt}(\text{OH})(\text{NO}_3)(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 4\text{NH}_3$ . — Siehe  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})(\text{NO}_3)]\text{C}_2\text{O}_4$  bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

IV. *Platin, Kohlenstoff und Schwefel.* A. *Allein.* a) *Platinisulfokarbid.*  $\text{Pt}_2\text{S}_2\text{C}$ . — Hat die Formel des Methans mit Ersatz der 4 At. H durch 2 Mol. PtS. — Man leitet mit Dämpfen von  $\text{CS}_2$  beladenen N oder H durch eine auf etwa  $400^\circ$  bis  $450^\circ$  erhitzte Schicht Platinschwamm, die sich in einem Glasrohr zwischen zwei Asbeststopfen befindet, wobei der  $\text{CS}_2$  völlig absorbiert wird und der Schwamm allmählich in ein ziemlich fein verteiltes schwarzes Pulver übergeführt wird. Nach Beendigung der Rk., wenn das Pt beim erneuten Durchleiten des Gases, nachdem es vorher zerstoßen ist, an Gew. nicht mehr zunimmt, zeigt sich eine Absorption von genau 1 Mol.  $\text{CS}_2$  auf 2 At. Pt. — Schwarzes sehr dichtes Pulver; u. Mk. anscheinend völlig homogen, trennt sich in W. nicht in Schichten verschiedener D. Verbrennt in trockenem O unterhalb Rotglut unter Erglühen, B. von  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$  und Hinterlassung eines Rückstandes von reinem Pt. Sd. HCl und  $\text{HNO}_3$  greifen nicht an, Königswasser kaum. — Die direkte Best. des Pt, C und S [Zahlenangaben fehlen] bestätigte die Formel. P. SCHÜTZENBERGER (*Compt. rend.* 111, (1890) 391).

b) *Platinisulfokarbonat.*  $\text{Pt}(\text{CS}_3)_2$ . — Bzw. *Platinisulfid-Schwefelkohlenstoff.* — Die durch Digerieren von CaS mit W. und überschüssigem  $\text{CS}_2$  bei  $30^\circ$  erhaltene dunkelrote Lsg. [ $\text{CaCS}_3$ ?, s. ds. Handb., II, 2, 345 unter c)] erzeugt mit Platinisalzen einen schwarzbraunen, im Überschuß des Ca-Salzes mit braungelber Farbe l. Nd., der nach dem Trocknen fast schwarz ist und bei der Dest.  $\text{CS}_2$  und dann S liefert und PtS hinterläßt. BEZELIUS (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 1825, 232; 1826, 53; *Pogg.* 6, (1826) 453; 7, (1826) 150, 277; 8, (1826) 282, 419).

B. *Mit Sauerstoff.* *Platosulfid-Kohlenoxyd.* a)  $\text{PtS}\cdot\text{CO}$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{CO})\text{S}]_2$  bei den Monaminplatosalzen (Platiaken).

b)  $\text{H}_2\text{PtS}_2\cdot\text{CO}$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{CO})\text{S}]\text{H}_2\text{S}$  bei den Monaminplatosalzen (Platiaken).

C. Mit Stickstoff. a) *Platothiokarbonate-Ammoniake.*  $\alpha$ )  $\text{PtCS}_3 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{CS}_3)]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

$\beta$ )  $\text{PtC}_2\text{S}_5 \cdot \text{NH}_3$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{C}_2\text{S}_5)]_2$  bei den Monamminplatosalzen (Platiaken).

b) *Platinrhodanide.*  $\alpha$ )  $\text{Pt}(\text{SCN})_2$ . *Platorhodanid.* (?) — Diese Verb. scheint das Prod. zu sein, das man durch Einw. von konz.  $\text{HNO}_3$  auf  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{SCN})_4$  oder  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{SCN})_6$ , oder durch Abdampfen der wss. Lsg. von  $\text{H}_2\text{Pt}(\text{SCN})_4$  oder  $\text{H}_2\text{Pt}(\text{SCN})_6$ , oder beim Einleiten von Cl in w. wss.  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{SCN})_6$  als glänzend roten bis schmutzig braunen Körper erhält. G. B. BUCKTON (*Chem. Soc. Qu. J.* 7, (1855) 22; *Ann.* 92, (1854) 280; *J. prakt. Chem.* 64, (1855) 75).

			BUCKTON.
Pt	198	63.05	62.27
S	64	20.38	18.77
C	24	7.64	8.53
N	28	8.93	9.92
$\text{Pt}(\text{SCN})_2$	314	100.00	99.49

$\beta$ )  $\text{Pt}(\text{SCN})_4$ . *Platinirhodanid* [?]. — Gelbweiß. Unl. in W.; l. in wss. Säuren und wss. Lsgg. von Chloriden. Aus diesen Lsgg. durch W. in gelbweißen Flocken fällbar. GROTHUS. (*Schw.* 20, (1817) 225; 32, (1821) 272).

$\gamma$ )  $\text{Pt}(\text{SCN})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [?]. — Die von V. MARCANO (*Bull. soc. chim.* [2] 33, (1880) 250) erhaltene Verb. war  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{SCN})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . [S. dieses.] G. N. WYROUBOFF (*Bull. soc. chim.* [2] 33, (1880) 402).

c) *Platinrhodanide-Rhodanwasserstoff. Rhodanoplatinsäuren.*  $\alpha$ )  $\text{H}_2\text{Pt}(\text{SCN})_4$  (?). *Rhodanoplatinsäure.* — In wss. Lsg. durch vorsichtige Zers. von  $\text{BaPt}(\text{SCN})_4$  durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — Beim Abdampfen, selbst in der Leere, unter Abscheidung eines roten oder gelben Nd. zers. BUCKTON (*a. a. O.*, 71).

$\beta$ )  $\text{H}_2\text{Pt}(\text{SCN})_6$  (?). *Rhodanoplatinisäure.* — Zers. man  $\text{PbPt}(\text{SCN})_6$  in w. gesättigter Lsg. mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , so erhält man ein rotes Filtrat, das sehr sauer schmeckt,  $\text{CO}_2$  austreibt und Zn unter Entw. von H löst. — Zers. sich beim Eindampfen auf dem Wasserbad unter Abscheidung eines braunen Körpers. Liefert bei vorsichtiger Destillation unter Auftreten von Geruch nach HCN eine Säure in beträchtlicher Menge, die mit Ag-Salzen einen Nd. von  $\text{AgCN}$  und  $\text{AgSCN}$  gibt. Beim schnellen Abdampfen unter der Luftpumpe erhält man eine verworrene halb kristallinische Masse. BUCKTON (*a. a. O.*, 69).

d) *Platinrhodanide mit Ammoniak und mit Ammonium.* d<sup>1</sup>)  $\text{Pt}(\text{SCN})_2 \cdot x\text{NH}_3$ .  $\alpha$ ) *Mit 1 Mol.  $\text{NH}_3$ .* — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{SCN})_2]_2$  bei den Monamminplatosalzen (Platiaken).

$\beta$ ) *Mit 2 Mol.  $\text{NH}_3$ .* — S. trans- und cis- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_2]$  bei den Diamminplatosalzen und  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Pt}(\text{SCN})_4$  bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

$\gamma$ ) *Mit 4 Mol.  $\text{NH}_3$  und 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .* — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{SCN})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

d<sup>2</sup>) *Ammoniumplatinrhodanide, allein und mit anderen Verbindungen.*  $\alpha$ ) *Ammoniumplatinirhodanid.*  $(\text{NH}_4)_2\text{Pt}(\text{SCN})_6$ . — 1. Man digeriert  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  mit einem Alkalirhodanid, bis es sich gel. hat, und läßt freiwillig verdunsten. W. SKEY (*Chem. N.* 30, (1874) 25). — 2. Man kocht 3.5 T.  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{SCN})_6$  in mäßig konz. Lsg. mit 1 T. trocknem  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  einige Minuten lang, läßt abkühlen und krist. aus A. und dann aus h. W. um. BUCKTON. — Nach (1) scharlachrote kleine wasserfreie anscheinend von einem Oktaeder abgeleitete Kristalle, auch lange Prismen und flache hexagonale schuppenförmige Gebilde von bitterem Geschmack. Einmal wurden auch bräunlichrote geschmacklose in W. äußerst wl. Würfel erhalten. SKEY. Nach (2) karmoisinrote hexagonale Tafeln. BUCKTON. Dunkelkarminrot. Hexagonal holoedrisch. a:c = 1:0.9340. {0001}, {1121}, {1122}, {1120}. Stark tafelförmig nach {0001}. [Winkelmessungen im Original.] Optisch einachsigt, positiv. E. BILLOWS (*Riv.*

*miner. crist.* **39**, (1909) 21; *Z. Kryst.* **50**, (1912) 510). Das ziegelrote Salz addiert im Endiometer von LEY und WIEGENER 15 Mol.  $\text{NH}_3$  (gef. 15.17, 14.97), wonach es dunkelbraun ist, behält davon in der Leere 6 Mol. (gef. 5.791, 5.842) und nimmt die abgegebenen 9 Mol. (gef. 9.189, 9.032) in  $\text{NH}_3$ -Atm. von neuem auf. W. PETERS (*Z. anorg. Chem.* **77**, (1912) 179). Die wss. Lsg. zers. sich beim Kochen. BUCKTON.

	BUCKTON.		
H	8	1.38	1.56
Pt	198	34.02	34.17
S	192	32.99	
C	72	12.37	12.14
N	112	19.24	
$(\text{NH}_4)_2\text{Pt}(\text{SCN})_6$	582	100.00	

$\beta$ ) *Ammoniumplatinirhodanid-Ammoniak*.  $(\text{NH}_4)_2\text{Pt}(\text{SCN})_6, 6$  und  $15\text{NH}_3$ . — S. unter  $\alpha$ ).

$\gamma$ ) *Ammoniumplatorhodanid-Kohlenoxyd*.  $(\text{NH}_4)\text{Pt}(\text{SCN})_3, \text{CO}$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{CO})(\text{SCN})_3]\text{NH}_4$  bei den Monamminplatosalzen (Platiaken).

e) *Platinisulfatacetat-Ammoniak*.  $\text{Pt}(\text{OH})(\text{SO}_4)(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2), 4\text{NH}_3, 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)]\text{SO}_4, 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

f) *Platinisulfatoacalat-Ammoniak*.  $\text{Pt}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2(\text{C}_2\text{O}_4), 8\text{NH}_3, 2\text{H}_2\text{O}$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})(\text{SO}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O}$  bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

**V. Platin, Kohlenstoff und Selen.** *Ammoniumplatiniselenocyanid*.  $(\text{NH}_4)_2\text{Pt}(\text{SeCN})_6$ . — Dargestellt von A. MINOZZI bei E. BILLOWS (*Riv. miner. crist.* **36**, (1909) 49; *Z. Kryst.* **50**, (1912) 495). — Schwärzliche undurchsichtige fast mkr. Kristalle. Rhombisch bipyramidal.  $a : b : c = 0.6338 : 1 : 1.0444$ .  $\{001\}$ ,  $\{012\}$ ,  $\{101\}$ ,  $\{010\}$ ,  $\{hkl\}$ . Fast stets nach  $\{001\}$  tafelförmig; bisweilen ist auch  $\{010\}$  groß entwickelt. Der Form  $\{hkl\}$  kommt annähernd das Symbol  $\{38.95.60\}$  zu. [Winkelmessungen im Original.] BILLOWS.

**VI. Platin, Kohlenstoff und Chlor.** A. *Mit Sauerstoff*. a) *Platochlorid-Kohlenoxyde*.  $\alpha$ )  $\text{PtCl}_2, \text{CO}$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{CO})\text{Cl}_2]_2$  bei den Monamminplatosalzen (Platiaken).

$\beta$ )  $2\text{PtCl}_2, 3\text{CO}$ . — S. bei den Platiaken unbekannter Natur.

$\gamma$ )  $\text{PtCl}_2, 2\text{CO}$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$  bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

b) *Platochlorid-Phosgen*.  $\text{PtCl}_2, 2\text{COCl}_2$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{COCl}_2)_2\text{Cl}_2]$  bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

B. *Mit Stickstoff*. a) *Platinichloridcyanid-Cyanwasserstoff*. Bzw. *Chlorocyanoplatinisäure*.  $\text{H}_2\text{PtCl}_2(\text{CN})_4, x\text{H}_2\text{O}$ . — Bzw. *Chlorplatinidcyanwasserstoff*.  $\text{H}_2(\text{CN})_4, \text{PtCl}_2, x\text{H}_2\text{O}$ . — Aus dem Ba-Salz und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — Sehr zerfließlich. Deshalb nicht in deutlich ausgebildeten Kristallen erhalten. Gesteht über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu einer kristallinischen M., in der man die Form der einzelnen Kristalle nicht mit Bestimmtheit unterscheiden kann. Enthält nach dem Trocknen über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bis zum konstanten Gew. noch etwa 4 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , die demnach fester als die übrigen gebunden zu sein scheinen. N. O. HOLST (*Lunds Årsskr.* **10**, (1873) II, No. 6, 24).

	HOLST.		
	Berechnet	Gefunden	
Pt	44.17	44.55	45.50
Cl	15.92	14.53	14.50

Ber. für die Verb. mit 4 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .

b) *Ammoniumplatinichloridcyanid*. Bzw. *Ammoniumchlorocyanoplatinat*.  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_2(\text{CN})_4$ .  $\alpha$  Ohne Angabe des Wassergehaltes. Bzw.  $2\text{NH}_4\text{Cl}\cdot\text{Pt}(\text{CN})_4$ . — Durch Lösen von  $(\text{NH}_4)_2\text{Pt}(\text{CN})_6$  in h. verd. Königswasser und Abdampfen zur Kristallisation. — Isomorph mit dem K-Salz. Entwickelt beim Erhitzen  $\text{NH}_3$  und CN unter Hinterlassung von gelbem  $\text{Pt}(\text{CN})_2$ . Wss.  $\text{NH}_3$  führt stufenweise in  $(\text{NH}_4)_2\text{Pt}(\text{CN})_6$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{Pt}(\text{CN})_4$  über. KNOP u. SCHNEIDERMANN.

$\beta$  Mit 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . — Bzw. *Chlorplatinidcyanammonium*.  $(\text{NH}_4)_2(\text{CN})_4\cdot\text{PtCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . — Aus dem Ba-Salz durch  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . — Gut ausgebildete Kristalle. HOLST (a. a. O., 30). Monoklin.  $a:b:c=1.8807:1:x$ .  $\beta=110^\circ 27'$ . Nach der b-Achse verlängerte Kristalle von  $c\{001\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $m\{110\}$ . Wasserklare, fast farblose (etwas grünstichige) Tafeln oder Säulen,  $(001):(100)=69^\circ 33'$ ,  $(100):(110)=60^\circ 25.5'$ ,  $(001):(110)=80^\circ 4'$ . H. TOPSÖE bei HOLST und (Ber. Wien. Akad. [II] 73, (1876) 87). Nach P. GROTH (Chem. Kryst., Leipzig 1906, I, 540). Bei gewöhnlicher Temp. luftbeständig; gibt bei etwas höherer Temp., schon beim Berühren mit der Hand,  $\text{H}_2\text{O}$  ab und sieht dann verwittert aus. HOLST.

	Berechnet	HOLST, Gefunden	
Pt	44.37	43.53	
Cl	15.99	15.30	
$\text{H}_2\text{O}$	8.11	8.14	8.21

c) *Platochlorid-Ammoniak-Kohlenoxyde*.  $\alpha$   $\text{PtCl}_2\cdot 2\text{NH}_3\cdot\text{CO}$ . — Siehe  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{CO})\text{Cl}]\text{Cl}$  bei den Triamminplatosalzen (Platiaken).

$\beta$   $\text{PtCl}_2\cdot 2\text{NH}_3\cdot 2\text{CO}$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{CO})_2]\text{Cl}_2$  bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken.)

d) *Platinchloridkarbonat-Ammoniak*.  $\alpha$  *Platochloridkarbonat-Ammoniak*.  $3\text{PtCl}_2\cdot\text{PtCO}_3\cdot 8\text{NH}_3$ . — S.  $\text{cis-}2[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2][(\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2)\text{CO}_3]$  bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

$\beta$  *Platinchloridkarbonat-Ammoniak*. *Basisch*.  $\text{Pt}(\text{OH})\text{Cl}(\text{CO}_3)\cdot 4\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})\text{Cl}]\text{CO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

e) *Platinchloridacetate-Ammoniak*.  $\alpha$   $\text{Pt}(\text{OH})\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\cdot 4\text{NH}_3$ . *Wasserfrei oder mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$* . — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)]\text{Cl}_2$  bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

$\beta$   $\text{Pt}_3(\text{OH})_2\text{Cl}_8(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\cdot 8\text{NH}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . — S.  $2[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)]\text{Cl}_2\cdot\text{PtCl}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

f) *Platinchloridoxalate-Ammoniak*.  $\alpha$  *Von normalem Salz*.  $\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\cdot 4\text{NH}_3$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{C}_2\text{O}_4$  bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

$\beta$  *Von basischem Salz*.  $\text{Pt}(\text{OH})\text{Cl}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\cdot 4\text{NH}_3$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})\text{Cl}]\text{C}_2\text{O}_4$  bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

g) *Platinitratrchloridkarbonat-Ammoniak*.  $\text{Pt}_3(\text{NO}_3)_2\text{Cl}_4(\text{CO}_3)_3\cdot 12\text{NH}_3$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}(\text{CO}_3)]_2\text{CO}_3\cdot[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2](\text{NO}_3)_2$  bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

C. *Mit Schwefel*. *Platochloridthiokarbonat-Ammoniak*.  $\text{PtCl}_2\cdot\text{PtCS}_3\cdot 4\text{NH}_3$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2][\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{CS}_3)]$  bei den Platodiamminsalzen (Platiaken).

VII. *Platin, Kohlenstoff und Brom*. A. *Mit Sauerstoff*. *Platobromid-Kohlenoxyd*.  $\text{PtBr}_2\cdot\text{CO}$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{CO})\text{Br}_2]_2$  bei den Monamminplatosalzen (Platiaken).

B. Mit Stickstoff. a) *Platinbromidcyanid-Cyanwasserstoff*. Bzw. *Bromocyanoplatinisäure*.  $H_2PtBr_2(CN)_4, xH_2O$ . — Bzw. *Bromplatinidcyanwasserstoff*.  $H_2(CN)_4.PtBr_2, xH_2O$ . — Aus der Ba-Verb. und  $H_2SO_4$ . — Ueber  $H_2SO_4$  große vierkantige Tafeln. Sehr leicht zerfließlich an freier Luft. L. in sehr wenig W. oder A. Die Lsg. reagiert stark sauer. HOLST (a. a. O., 24).

		HOLST.			HOLST.
I	Berechnet	Gefunden	II	Berechnet	Gefunden
Pt	33.45	33.80	Pt	36.82	37.08
Br	27.16	26.90	Br	29.91	29.39

Von den ber. Zahlen gilt I für ein Prod. mit 7, II für eins mit 4 Mol.  $H_2O$ . Beide Proben waren in gleicher Weise über  $H_2SO_4$  bis zum konstanten Gew. getrocknet. HOLST.

b) *Ammoniumplatinibromidcyanid*. Bzw. *Ammoniumbromocyanoplatinat*.  $(NH_4)_2PtBr_2(CN)_4$ . — Oder  $(NH_4)_2(CN)_4.PtBr_2$ . — Aus dem Ba-Salz und  $(NH_4)_2SO_4$ . — Teils linsenförmige Kristalle, teils sehr gut ausgebildete Prismen, teils Tafeln. HOLST (a. a. O., 28). Nadeln. C. W. BLOMSTRAND (Ber. 2, (1869) 203; Bull. soc. chim. [2] 13, (1870) 144; J. prakt. Chem. [2] 3, (1871) 210). Monoklin prismatisch. a : b : c = 0.9657 : 1 : 0.7897;  $\beta = 105^\circ 26'$ . Tafeln von c {001}, mit m {110},  $\omega$  {111} am Rande; oft Zwillinge nach c. (110) : (110) =  $85^\circ 54'$ ; (111) : (001) =  $54^\circ 28'$ ; (111) : (110) =  $46^\circ 46'$ ; (111) : (111) =  $68^\circ 51'$ ; (111) : (110) =  $85^\circ 6'$ . H. TOPSÖE bei HOLST und Ber. Wien. Akad. [II] 73, (1876) 88). Nach GROTH (a. a. O., 489). Sehr leicht löslich. BLOMSTRAND.

		HOLST.
	Berechnet	Gefunden
Pt	39.64	39.95
Br	32.19	31.63

c) *Platinibromidkarbonat-Ammoniak*.  $Pt_2Br_2(CO_3)_3, 8NH_3, 4H_2O$ . — S. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Br(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 4H<sub>2</sub>O bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

d) *Platinbromidoxalate-Ammoniak*. a) *Platoplatinibromidoxalat-Ammoniak*.  $PtBr(C_2O_4)_2, 4NH_3$ . — S. [mit 1 At. H weniger] [Br(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Pt(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Br(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub> bei den mehrkernigen Platiaken.

β) *Platinbromidoxalat-Ammoniak*.  $Pt(OH)Br(C_2O_4)_2, 4NH_3$ . — S. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)Br(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) bei den Platinitetramminsalzen (Platiaken).

e) *Platininitratbromidkarbonat-Ammoniak*.  $Pt_4(NO_3)_4Br_6(CO_3)_3, 16NH_3$ . — S. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Br(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 2[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

VIII. Platin, Kohlenstoff und Jod. A. *Platojodid-Kohlenoxyd*.  $PtJ_2CO$ . — S. [Pt(CO)J<sub>2</sub>]<sub>2</sub> bei den Monaminplatosalzen (Platiaken).

B. *Platoplatinijodidoxalat-Ammoniak*.  $PtJ(C_2O_4)_2, 4NH_3$ . — S. [mit 1 At. H weniger] [J(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Pt(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>J(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub> bei den mehrkernigen Platiaken.

IX. Platin, Kohlenstoff und Phosphor.  $Pt_2PC$ . Bzw.  $PCPt_2$ . [?] — Anscheinend diese Verb. bildet sich als metallisch aussehender Körper bei Zers. von [PtP(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>] [s. dieses bei den Monaminplatosalzen (Platiaken)] durch Erwärmen. SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE (Bull. soc. chim. [2] 17, (1872) 386).

X. Verbindungen von Oxyden und Salzen des Platins mit organischen Stoffen. — [Außer den Doppelverbindungen mit  $PtX_4$  (X-Halogen) werden fast sämtliche hierher gehörigen Stoffe im Kapitel „Platiak“ behandelt. Doch dürften die Hinweise [alle bei ihnen im folgenden angeführten Verbb. finden sich im Kapitel „Platiak“] an dieser Stelle nicht fehlen, um die Einheitlichkeit des vorliegenden Bandes mit den übrigen Abteilungen des Handbuchs nicht zu zerstören und die leichte Auffindbarkeit einer jeden gesuchten Verb. zu ermöglichen. Dabei ist aber die Zahl der in Betracht kommenden Prodd. eine viel zu große, als daß sie lückenlos angeführt werden könnten, denn es kann nicht die Aufgabe eines Handbuchs der anorganischen Chemie sein, die fast ausschließlich zur Charakterisierung

der organischen Verb. dargestellten Doppelsalze mit Pt-Verb. (besonders PtCl<sub>4</sub>) sämtlich zu registrieren. Hier folgt (auch bei den Verweisen) nur eine Auswahl, die sich auf die wichtigsten Verb. beschränkt: Alkylamine (Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Butyl-, Amyl-Verb. und Kombinationen dieser Gruppen), Allylamine, Anilin und Homologe, Naphthylamin, Alkylendiamine (Aethylen- und Propylen-Verb.), Hydrazine, Pyridin und Homologe, Piperidin, Chinolin, Harnstoff, Alkylsulfine (wie bei Alkylaminen), Alkylensulfine, Thioharnstoff, Xanthogenamid, Alkylselenine, Selenoharnstoff, Alkylphosphine, Alkylarsine, Alkylstibine. Wo eine nähere Bezeichnung fehlt, sind bei den Alkylgruppen (wie Propyl, Butyl) stets die normalen Isomeren gemeint. W. L.]

*Uebersicht:* X<sup>a</sup>. Von Platinhydroxyden, S. 349. — X<sup>b</sup>. Von Platinnitrit und -nitraten, S. 349. — X<sup>c</sup>. Von Verb. des Platins mit Schwefel, S. 351. — X<sup>d</sup>. Von Verb. des Platins mit Chlor, S. 352. — X<sup>e</sup>. Von Verb. des Platins mit Brom, S. 410. — X<sup>f</sup>. Von Verb. des Platins mit Jod, S. 420. — X<sup>g</sup>. Von Platophosphat, S. 424. — X<sup>h</sup>. Von Platoborat, S. 424. — X<sup>i</sup>. Von Verb. des Platins mit Kohlenstoff, S. 424.

**X<sup>a</sup>. Von Platinhydroxyden.** A. *Von Platinhydroxyd.* a) *Mit Pyridin.* Pt(OH)<sub>2</sub>,2C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N. — S. trans- und cis-[Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>] bei den Diamminplatosalzen.

b) *Mit Alkylsulfinen.* α) *Mit Methylsulf.* Pt(OH)<sub>2</sub>,2(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S. — S. [Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>] bei den Diamminplatosalzen.

β) *Mit Aethylsulf.* Pt(OH)<sub>2</sub>,2(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S. — Wie α).

γ) *Mit Propylsulf.* Pt(OH)<sub>2</sub>,2(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>S. — Wie α).

δ) *Mit Iso-Butylsulf.* Pt(OH)<sub>2</sub>,2(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>S. — Wie α).

c) *Mit Thioharnstoff und Pyridin.* Pt(OH)<sub>2</sub>,2C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N,2CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. — S. [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>(CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](OH)<sub>2</sub> bei den Tetramminplatosalzen.

d) *Mit Alkylphosphiten.* α) *Mit Anilin und Triäthylphosphit.* Pt(OH)<sub>2</sub>,C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>,P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>. — S. [Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)(P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)(OH)<sub>2</sub>] bei den Diamminplatosalzen.

β) *Mit Toluidin und Triäthylphosphit.* Pt(OH)<sub>2</sub>,C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N,P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>. — S. [Pt(C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N)(P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)(OH)<sub>2</sub>] bei den Diamminplatosalzen.

B. *Von Platinpentahydroxyd.* *Mit Pyridin.* 2Pt(OH)<sub>5</sub>,C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N. — S. (OH)<sub>5</sub>Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)Pt(OH)<sub>5</sub> bei den Platiaken unbekannter Natur.

**X<sup>b</sup>. Von Platinnitrit und -nitraten.** A. *Von Platonitrit.* a) *Mit Dimethylamin.* Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>,2(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH. — S. [Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] bei den Diamminplatosalzen.

b) *Mit Toluidin und Toluidinnitrit.* C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N.HNO<sub>2</sub>,Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>,C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N. — S. [Pt(C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N)(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>].H.C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N bei den Monaminplatosalzen.

c) *Mit Pyridin.* Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>,x C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N. α) *Mit 2 Mol. Pyridin.* — S. trans- und cis-[Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] bei den Diamminplatosalzen und [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>4</sub>]Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub> bei den Tetramminplatosalzen.

β) *Mit 4 Mol. Pyridin.* — S. [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>4</sub>](NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> bei den Tetramminplatosalzen.

d) *Mit Alkylsulfinen.* α) *Mit Methylsulf.* Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>,2(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S. — S. [Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] bei den Diamminplatosalzen und [Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>4</sub>]Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub> bei den Tetramminplatosalzen.

β) *Mit Aethylsulf.* Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>,2(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S. — Wie α).

γ) *Mit Normal- und Iso-Propylsulf.* Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>,2(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>S. — S. trans- und cis-[Pt((C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] bei den Diamminplatosalzen.

δ) *Mit Normal- und Iso-Butylsulf.* Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>,2(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>S. — Wie α).

e) *Mit Aethylselenin.* e<sup>1</sup>) *Allein.* Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>,2(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se. — S. [Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] bei den Diamminplatosalzen.

e<sup>2</sup>) *Mit Aethylsulfm.*  $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$ . — S.  $[\text{Pt}((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S})((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se})(\text{NO}_3)_2]$  bei den Diamminplatosalzen.

B. Von Platinnitraten. B<sup>1</sup>. Von Platonitraten. B<sup>1,a</sup>. Von basischem. *Mit Propylsulfm.*  $\text{Pt}(\text{OH})(\text{NO}_3), 2(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{S}$ . — S.  $[\text{Pt}((\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{S})_2(\text{OH})(\text{NO}_3)]$  bei den Diamminplatosalzen.

B<sup>1,b</sup>. Von normalem. a) *Mit Aethylamin.* a<sup>1</sup>) *Allein.*  $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2, 4\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_4](\text{NO}_3)_2$  bei den Tetramminplatosalzen.

a<sup>2</sup>) *Mit Ammoniak.*  $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2, 2\text{NH}_3, 2\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ . — S. *trans*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_2](\text{NO}_3)_2$  bei den Tetramminplatosalzen.

b) *Mit Anilin und Ammoniak.*  $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2, 2\text{NH}_3, 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ . — S. *trans*- und *cis*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2](\text{NO}_3)_2$  bei den Tetramminplatosalzen.

c) *Mit d.-Propylendiamin.*  $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2, 2\text{C}_3\text{H}_6(\text{NH}_2)_2$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{C}_3\text{H}_6(\text{NH}_2)_2)_2](\text{NO}_3)_2$  bei den Tetramminplatosalzen.

d) *Mit Pyridin.*  $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2, x\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ . α) *Mit 2 Mol. Pyridin.* — S. *trans*- und *cis*- $[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{NO}_3)_2]$  bei den Diamminplatosalzen.

β) *Mit 4 Mol. Pyridin.* — S.  $[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4](\text{NO}_3)_2$  bei den Tetramminplatosalzen.

e) *Mit Alkylsulfinen.* α) *Mit Methylsulfm.*  $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2, x(\text{CH}_3)_2\text{S}$ . α<sup>1</sup>) *Mit 2 Mol. Methylsulfm.* — S.  $[\text{Pt}((\text{CH}_3)_2\text{S})_2(\text{NO}_3)_2]$  bei den Diamminplatosalzen.

α<sup>2</sup>) *Mit 4 Mol. Methylsulfm.* — S.  $[\text{Pt}((\text{CH}_3)_2\text{S})_4](\text{NO}_3)_2$  bei den Tetramminplatosalzen.

β) *Mit Aethylsulfm.*  $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2, x(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$ . β<sup>1</sup>) *Mit 2 Mol. Aethylsulfm.* — S. *trans*- und *cis*- $[\text{Pt}((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S})_2(\text{NO}_3)_2]$  bei den Diamminplatosalzen.

β<sup>2</sup>) *Mit 3 Mol. Aethylsulfm.* — S.  $[\text{Pt}((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S})_3(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)$  bei den Triamminplatosalzen.

γ) *Mit Propylsulfm.*  $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2, 2(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{S}$ . — S. *trans*- und *cis*- $[\text{Pt}((\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{S})_2(\text{NO}_3)_2]$  bei den Diamminplatosalzen.

δ) *Mit Normal- und Iso-Butylsulfm.*  $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2, 2(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{S}$ . — Wie γ).

f) *Mit Thioharnstoff.*  $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2, 4\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_4](\text{NO}_3)_2$  bei den Tetramminplatosalzen.

g) *Mit Aethylselenin.* g<sup>1</sup>) *Allein.*  $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2, 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$ . — S.  $[\text{Pt}((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se})_2(\text{NO}_3)_2]$  bei den Diamminplatosalzen.

g<sup>2</sup>) *Mit Pyridin.*  $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2, \text{C}_5\text{H}_5\text{N}, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se})(\text{NO}_3)_2]$  bei den Diamminplatosalzen.

g<sup>3</sup>) *Mit Aethylsulfm.*  $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$ . — S.  $[\text{Pt}((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S})((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se})(\text{NO}_3)_2]$  bei den Diamminplatosalzen.

B<sup>1,c</sup>. Von saurem. *Mit Pyridin.*  $\text{H}_2\text{Pt}(\text{NO}_3)_4, 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4](\text{NO}_3)_2, 2\text{HNO}_3$  bei den Tetramminplatosalzen.

B<sup>2</sup>. Von Platininitraten. B<sup>2,a</sup>. Von basischem. a) *Mit Normal-Propylsulfm.*  $\text{Pt}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2, 2(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{S}$ . — S.  $[\text{Pt}((\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{S})_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2]$  bei den Diamminplatinisalzen.

b) *Mit Aethylselenin.*  $\text{Pt}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2, 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$ . — Wie a).

B<sup>2,b</sup>. Von normalem. *Mit Aethylselenin.*  $\text{Pt}(\text{NO}_3)_4, 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$ . — S.  $[\text{Pt}((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se})_2(\text{NO}_3)_4]$  bei den Diamminplatinisalzen.



**Xc. Von Verbindungen des Platins mit Schwefel. A. Von Platosulfid. Mit Iso-Butylsulfid.**  $\text{PtS}_2 \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{S}$ . — S.  $[\text{Pt}((\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{S})_2\text{S}]$  bei den Diamminplatosalzen.

**B. Von Platosulfiten. B<sup>1</sup>. Von normalem. Mit Pyridin.**  $\text{PtSO}_3 \cdot 3\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3(\text{SO}_3) \cdot 2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{SO}_3)] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  bei den Tetramminplatosalzen.

**B<sup>2</sup>. Von saurem. a) Mit Anilin.**  $\text{Pt}(\text{HSO}_3)_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2(\text{HSO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  bei den Diamminplatosalzen.

**b) Mit Pyridin.**  $\text{Pt}(\text{HSO}_3)_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . — S.  $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{HSO}_3)_2] \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  bei den Diamminplatosalzen.

**C. Von Platosulfaten. C<sup>1</sup>. Von basischem. Mit Pyridin.**  $\text{Pt}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . — S.  $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{OH})(\text{SO}_4)(\text{OH})(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{Pt}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$  bei den Diamminplatosalzen.

**C<sup>2</sup>. Von normalem. a) Mit Aethylamin. a<sup>1</sup>) Allein.**  $\text{PtSO}_4 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_4]\text{SO}_4$  bei den Tetramminplatosalzen.

**a<sup>2</sup>) Mit Ammoniak.**  $\text{PtSO}_4 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ . *Wassersfrei oder mit 6 Mol. H<sub>2</sub>O.* — S.  $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_2]\text{SO}_4$  bei den Tetramminplatosalzen.

**b) Mit Anilin und Ammoniak.**  $\text{PtSO}_4 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ . — S.  $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2]\text{SO}_4$  bei den Tetramminplatosalzen.

**c) Mit racemischem Propylendiamin.**  $\text{PtSO}_4 \cdot 2\text{C}_3\text{H}_7(\text{NH}_2)_2$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{C}_3\text{H}_7(\text{NH}_2)_2)_2]\text{SO}_4$  bei den Tetramminplatosalzen.

**d) Mit Pyridin.**  $\text{PtSO}_4 \cdot x\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ . **a) Mit 2 Mol. Pyridin und 2 Mol. H<sub>2</sub>O.** — S.  $\text{trans-}$  und  $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{SO}_4)]$  bei den Diamminplatosalzen.

**β) Mit 4 Mol. Pyridin und 9 Mol. H<sub>2</sub>O.** — S.  $[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4]\text{SO}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  bei den Tetramminplatosalzen.

**e) Mit Alkylsulfinen. α) Mit Methylsulfid.**  $\text{PtSO}_4 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{S} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . — S.  $[\text{Pt}((\text{CH}_3)_2\text{S})_2(\text{SO}_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  bei den Diamminplatosalzen.

**β) Mit Aethylsulfid.**  $\text{PtSO}_4 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . — Wie α).

**γ) Mit Propylsulfid.**  $\text{PtSO}_4 \cdot 2(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{S}$ . — Wie α).

**δ) Mit Iso-Butylsulfid.**  $\text{PtSO}_4 \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{S}$ . — Wie α).

**f) Mit Aethylensulfid. f<sup>1</sup>) Allein.**  $\text{PtSO}_4 \cdot 2\text{S}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{S}(\text{C}_2\text{H}_4)_2)_2]\text{SO}_4$  bei den Tetramminplatosalzen.

**f<sup>2</sup>) Mit Ammoniak. α)**  $\text{PtSO}_4 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot \text{S}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{S}(\text{C}_2\text{H}_4)_2)]\text{SO}_4$  bei den Tetramminplatosalzen.

**β)**  $\text{PtSO}_4 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot \text{S}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3(\text{S}(\text{C}_2\text{H}_4)_2)]\text{SO}_4$  bei den Pentamminplatosalzen.

**g) Mit Thioharnstoff.**  $\text{PtSO}_4 \cdot 4\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_4]\text{SO}_4$  bei den Tetramminplatosalzen.

**h) Mit Xanthogenamid.**  $\text{PtSO}_4 \cdot 4\text{NH}_2 \cdot \text{CS} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_2 \cdot \text{CS} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5)_4]\text{SO}_4$  bei den Tetramminplatosalzen.

**i) Mit Aethylselenin. i<sup>1</sup>) Allein.**  $\text{PtSO}_4 \cdot x(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$ . **α) Mit 2 Mol. Aethylselenin.** — S.  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}_2(\text{SO}_4)]$  bei den Diamminplatosalzen.

**β) Mit 3 Mol. Aethylselenin.** — S.  $[\text{Pt}((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se})_3(\text{SO}_4)]$  bei den Triamminplatosalzen.

$i^2$ ) *Mit Pyridin.*  $\text{PtSO}_4, \text{C}_5\text{H}_5\text{N}, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$ . — s.  $[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se})(\text{SO}_4)]$  bei den Diamminplatosalzen.

$i^3$ ) *Mit Aethylsulfm.*  $\text{PtSO}_4, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$ . — s.  $\text{trans-}[\text{Pt}((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S})((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se})(\text{SO}_4)]$  bei den Diamminplatosalzen.

$C^8$ . *Von saurem. Mit Pyridin.*  $\text{Pt}(\text{HSO}_4)_2, x\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ .  $\alpha$ ) *Mit 4 Mol. Pyridin.* — s.  $[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4](\text{HSO}_4)_2$  bei den Tetramminplatosalzen.

$\beta$ ) *Mit 6 Mol. Pyridin und 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .* — s.  $[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_6](\text{HSO}_4)_2, 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}, 7\text{H}_2\text{O}$  bei den Tetramminplatosalzen.

D. *Von Platodithionat. Mit Pyridin.*  $\text{PtS}_2\text{O}_6, 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}, x\text{H}_2\text{O}$ . — s.  $[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4]\text{S}_2\text{O}_6, x\text{H}_2\text{O}$  bei den Tetramminplatosalzen.

$X^d$ . *Von Verbindungen des Platins mit Chlor.*  $X^{d,1}$ . *Von Platin und Chlor allein. A. Von Platochlorid. a) Mit Alkyl- und Allylaminen.  $a^1$ ) Mit Methylaminen. 1. Mit Monomethylamin.  $\alpha$ ) Allein.*  $\text{PtCl}_2, x\text{CH}_3\text{NH}_2$ .  $\alpha^1$ ) *Mit 2 Mol.  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ .* — s.  $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2]$  bei den Diamminplatosalzen und  $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_4]\text{PtCl}_4$  bei den Tetramminplatosalzen.

$\alpha^2$ ) *Mit 4 Mol.  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ .* — s.  $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_4]\text{Cl}_2$  bei den Tetramminplatosalzen.

$\beta$ ) *Mit Ammoniak.*  $\text{PtCl}_2, \text{NH}_3, \text{CH}_3\text{NH}_2$ . — s.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2]\text{PtCl}_4$  bei den Tetramminplatosalzen.

2. *Mit Dimethylamin.  $\alpha$ ) Allein.*  $\text{PtCl}_2, x(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ .  $\alpha^1$ ) *Mit 2 Mol.  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ .* — s.  $\text{trans-}[\text{Pt}((\text{CH}_3)_2\text{NH})_2\text{Cl}_2]$  bei den Diamminplatosalzen und  $[\text{Pt}((\text{CH}_3)_2\text{NH})_4]\text{PtCl}_4$  bei den Tetramminplatosalzen.

$\alpha^2$ ) *Mit 4 Mol.  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ .* — s.  $[\text{Pt}((\text{CH}_3)_2\text{NH})_4]\text{Cl}_2$  bei den Tetramminplatosalzen.

$\beta$ ) *Mit Ammoniak.  $\beta^1$ )*  $\text{PtCl}_2, \text{NH}_3, (\text{CH}_3)_2\text{NH}$ . — s.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2((\text{CH}_3)_2\text{NH})_2]\text{PtCl}_4$  bei den Tetramminplatosalzen.

$\beta^2$ )  $2\text{PtCl}_2, 3\text{NH}_3, (\text{CH}_3)_2\text{NH}$ . — s.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3((\text{CH}_3)_2\text{NH})]\text{PtCl}_4$  bei den Tetramminplatosalzen.

$\beta^3$ )  $\text{PtCl}_2, 2\text{NH}_3, 2(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ . — s.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2((\text{CH}_3)_2\text{NH})_2]\text{Cl}_2$  bei den Tetramminplatosalzen.

$\beta^4$ )  $\text{PtCl}_2, 3\text{NH}_3, (\text{CH}_3)_2\text{NH}$ . — s.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3((\text{CH}_3)_2\text{NH})]\text{Cl}_2$  bei den Tetramminplatosalzen.

$a^2$ ) *Mit Aethylaminen. 1. Mit Monoethylamin.  $\alpha$ ) Allein.*  $\text{PtCl}_2, x\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ .  $\alpha^1$ ) *Mit 1 Mol.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ .* — s.  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)\text{Cl}_2]$  bei den Monaminplatosalzen.

$\alpha^2$ ) *Mit 2 Mol.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ .* — s.  $\text{trans-}$  und  $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2]$  bei den Diamminplatosalzen, sowie  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_4]\text{PtCl}_4$  und  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_4][\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)\text{Cl}_3]$  bei den Tetramminplatosalzen.

$\alpha^3$ ) *Mit 4 Mol.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ .* — s.  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_4]\text{Cl}_2, x\text{H}_2\text{O}$  bei den Tetramminplatosalzen.

$\beta$ ) *Mit Ammoniak.  $\beta^1$ )*  $3\text{PtCl}_2, 2\text{NH}_3, 4\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ . — s.  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_4][\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]$  bei den Tetramminplatosalzen.

$\beta^2$ )  $\text{PtCl}_2, \text{NH}_3, \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ . — s.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)\text{Cl}_3]$  bei den Diamminplatosalzen und  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_2]\text{PtCl}_4$  bei den Tetramminplatosalzen.

$\beta^3$ )  $3\text{PtCl}_2, 4\text{NH}_3, 2\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ . — s.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)\text{Cl}_3]$  bei den Tetramminplatosalzen.

$\beta^4$ )  $\text{PtCl}_2, 2\text{NH}_3, 2\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ . — s.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_2]\text{Cl}_2, x\text{H}_2\text{O}$  bei den Tetramminplatosalzen.

$\gamma$ ) *Mit Methylamin.*  $\text{PtCl}_2, 2\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2, 2\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_2]\text{Cl}_2$  bei den Tetramminplatosalzen.

2. *Mit Diaethylamin und Aethylen.*  $\text{PtCl}_2, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}, \text{C}_2\text{H}_4$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH})\text{Cl}_2]$  bei den Diamminplatosalzen.

$a^3$ ) *Mit Propylaminen.* 1. *Mit Monopropylamin.*  $\alpha$ ) *Allein.*  $\text{PtCl}_2, x\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ .  $\alpha^1$ ) *Mit 2 Mol.  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ .* — S.  $[\text{Pt}(\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2]$  bei den Diamminplatosalzen und  $[\text{Pt}(\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2)_4]\text{PtCl}_4$  bei den Tetramminplatosalzen.

$\alpha^2$ ) *Mit 4 Mol.  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ .* — S.  $[\text{Pt}(\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2)_4]\text{Cl}_2$  bei den Tetramminplatosalzen.

$\beta$ ) *Mit Ammoniak.*  $\text{PtCl}_2, \text{NH}_3, \text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2)_2]\text{PtCl}_4$  bei den Tetramminplatosalzen.

$\gamma$ ) *Mit Methylamin.*  $\text{PtCl}_2, \text{CH}_3\text{NH}_2, \text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ . — Wie  $\beta$ ).

$\delta$ ) *Mit Aethylamin.*  $\delta^1$ )  $\text{PtCl}_2, \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2, \text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ . — Wie  $\beta$ ).

$\delta^2$ )  $\text{PtCl}_2, 2\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2, 2\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2)_2]\text{Cl}_2$  bei den Tetramminplatosalzen.

2. *Mit Tripropylaminchlorhydrat.*  $2(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{N.HCl}, \text{PtCl}_2$ . — Aus dem Chlorhydrat der Base und einer konz. Lsg. von  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_4$ . Man krist. aus A. oder Aceton um. — Bräunlichrote Nadeln oder Prismen. Sll. in Chloroform, etwas weniger l. in Aethylenbromid. L. in Alkoholen und Ketonen. Unl. in Kohlenwasserstoffen. Gibt (1 Mol.) mit Methylcarbylamin (2 Mol.) leicht  $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{NC})_4]\text{PtCl}_4$  [s. dieses bei den Tetramminplatosalzen (Platina)] in einer Ausbeute von 90%, mit Hydrazin  $[\text{Pt}(\text{N}_2\text{H}_4)_4]\text{Cl}_2$  [s. dieses ebenda]. L. TSCHUGAEFF (*Compt. rend.* 159, (1914) 189).

$a^4$ ) *Mit Butylaminen.* 1. *Allein.*  $\alpha$ ) *Mit Normal-Butylamin.*  $\text{PtCl}_2, x\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ .  $\alpha^1$ ) *Mit 2 Mol.  $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ .* — S.  $[\text{Pt}(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2)_2]\text{PtCl}_4$  bei den Tetramminplatosalzen.

$\alpha^2$ ) *Mit 4 Mol.  $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ .* — S.  $[\text{Pt}(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2)_4]\text{Cl}_2$  bei den Tetramminplatosalzen.

$\beta$ ) *Mit Iso-Butylamin.*  $\text{PtCl}_2, 2\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2)_4]\text{PtCl}_4$  bei den Tetramminplatosalzen.

2. *Mit Ammoniak.*  $\text{PtCl}_2, 2\text{NH}_3, 2\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2)_2]\text{Cl}_2$  bei den Tetramminplatosalzen.

$a^5$ ) *Mit Normal-Amylamin.*  $\text{PtCl}_2, 2\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_2$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_2)_4]\text{PtCl}_4$  bei den Tetramminplatosalzen.

$a^6$ ) *Mit Allylaminen und Derivaten.*  $\alpha$ ) *Mit Allylaminchlorhydrat.*  $\text{C}_3\text{H}_5\text{NH}_2.\text{HCl}, \text{PtCl}_2$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{C}_3\text{H}_5\text{NH}_2)\text{Cl}_3]\text{H}$  bei den Monamminplatosalzen.

$\beta$ ) *Mit Trimethylallylammoniumchlorid.*  $(\text{CH}_3)_3(\text{C}_3\text{H}_5)\text{NCl}, \text{PtCl}_2$ . — S.  $[\text{Pt}((\text{CH}_3)_3\text{NCl}_3)\text{C}_3\text{H}_5]$  bei den Monamminplatosalzen.

$\gamma$ ) *Mit Aethylallylaminchlorhydrat.*  $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_5)\text{NH.HCl}, \text{PtCl}_2$ . — S.  $[\text{Pt}((\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_5)\text{NH})\text{Cl}_3]\text{H}$  bei den Monamminplatosalzen.

$\delta$ ) *Mit Diaethylallylaminchlorhydrat.*  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_3\text{H}_5)\text{N.HCl}, \text{PtCl}_2$ . — Wie  $\gamma$ ).

$\epsilon$ ) *Mit Dipropylallylaminchlorhydrat.*  $(\text{C}_3\text{H}_7)_2(\text{C}_3\text{H}_5)\text{N.HCl}, \text{PtCl}_2$ . — Wie  $\gamma$ ).

b) *Mit Anilin.*  $b^1$ ) *Allein.*  $\alpha$ ) *Mit der Base.*  $\text{PtCl}_2, x\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ .  $\alpha^1$ ) *Mit 2 Mol.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ .* — S.  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2]$  bei den Diamminplatosalzen.

$\alpha^2$ ) *Mit 4 Mol.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ .* — S.  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_4]\text{Cl}_2$  bei den Tetramminplatosalzen.

$\beta$ ) *Mit dem Chlorhydrat.*  $2C_6H_5NH_2 \cdot HCl, PtCl_2$ .  $\beta^1$ ) *Wasserfrei.* — Granatfarbig, kristallinisch. *RAEWSKI (Compt. rend. 26, (1848) 424).*

$\beta^2$ ) *Mit 5 Mol.  $H_2O$ .* — Triklin.  $a : b : c = 1 : 0.7846 : 0.8425$ .  $bc = 78^\circ 26'$ ,  $ca = 108^\circ 4'$ ,  $ab = 84^\circ 8'$ .  $\{001\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{101\}$ ,  $\{101\}$ .  $(101) : (001) = 31^\circ 8'$ ,  $(101) : (\bar{1}01) = 78^\circ 50'$ ,  $(110) : (\bar{1}10) = 77^\circ 40'$ ,  $(110) : (101) = 72^\circ$ ,  $(110) : (\bar{1}0\bar{1}) = 108^\circ 20'$ ,  $(110) : (\bar{1}01) = 113^\circ 40'$ ,  $(110) : (10\bar{1}) = 66^\circ$ ,  $(\bar{1}10) : (10\bar{1}) = 51^\circ$ ,  $(\bar{1}10) : (\bar{1}01) = 79^\circ$ ,  $(\bar{1}10) : (101) = 101^\circ 40'$ . *V. VON LANG (Ber. Wien. Akad. [II] 61, (1870) 193).*

$b^2$ ) *Mit Ammoniak.*  $\alpha$ )  $PtCl_2, NH_3, C_6H_5NH_2$ . — S.  $[Pt(NH_3)_2(C_6H_5NH_2)_2]PtCl_4$  bei den Tetramminplatosalzen.

$\beta$ )  $3PtCl_2, 4NH_3, 2C_6H_5NH_2$ . — S.  $[Pt(NH_3)_2(C_6H_5NH_2)Cl_2]PtCl_4$  bei den Triamminplatosalzen.

$\gamma$ )  $PtCl_2, 2NH_3, C_6H_5NH_2$ . — S.  $[Pt(NH_3)_2(C_6H_5NH_2)Cl]Cl$  bei den Triamminplatosalzen.

$\delta$ )  $PtCl_2, 2NH_3, 2C_6H_5NH_2$ . — S.  $[Pt(NH_3)_2(C_6H_5NH_2)_2]Cl_2$  bei den Tetramminplatosalzen.

$b^3$ ) *Mit Aethylen.*  $PtCl_2, C_2H_4, C_6H_5NH_2$ . — S.  $[Pt(C_2H_4)(C_6H_5NH_2)Cl_2]$  bei den Diamminplatosalzen.

$b^4$ ) *Mit Kohlenoxyd.*  $C_6H_5NH_2 \cdot HCl, PtCl_2, CO$ . — S.  $[Pt(CO)Cl_3]H \cdot C_6H_5NH_2$  bei den Monamminplatosalzen.

c) *Mit Toluidin.*  $PtCl_2, 2C_7H_9N$ . — S.  $[Pt(C_7H_9N)_2Cl_2]$  bei den Diamminplatosalzen.

d) *Mit Xylidin.*  $PtCl_2, 2C_8H_{11}N$ . — S.  $[Pt(C_8H_{11}N)_2Cl_2]$  bei den Diamminplatosalzen.

e) *Mit Alkylendiaminen.*  $e^1$ ) *Mit Aethylendiamin.*  $\alpha$ ) *Allein.*  $\alpha^1$ ) *Mit der Base.*  $PtCl_2, xC_2H_4(NH_2)_2$ . 1. *Mit 1 Mol.  $C_2H_4(NH_2)_2$ .* — S. *trans-* und *cis-* $[Pt(C_2H_4(NH_2)_2)Cl_2]$  bei den Diamminplatosalzen und  $[Pt(C_2H_4(NH_2)_2)_2]PtCl_4$  bei den Tetramminplatosalzen.

2. *Mit 2 Mol.  $C_2H_4(NH_2)_2$ .* — S.  $[Pt(C_2H_4(NH_2)_2)_2]Cl_2$  bei den Tetramminplatosalzen.

$\alpha^2$ ) *Mit dem Chlorhydrat.*  $C_2H_4(NH_2)_2 \cdot 2HCl, PtCl_2$ .  $\alpha^{2, a}$ ) *Allein.* 1. *Wasserfrei.* — Dargestellt von *MARTIUS* im Laboratorium von *A. W. HOFMANN*. — Rhombisch.  $a : b : c = 0.8324 : 1 : 0.5450$ . Kurze Prismen  $m\{110\}$  mit den unvollzählig ausgebildeten Endflächen  $o\{111\}$ ,  $r\{201\}$ ,  $q\{021\}$ .  $(110) : (\bar{1}10) = *79^\circ 40'$ ,  $(021) : (0\bar{2}1) = *94^\circ 50'$ ,  $(201) : (001) = *52^\circ 51'$ ,  $(111) : (\bar{1}10) = 49^\circ 0'$ ,  $(201) : (110) = 52^\circ 42'$ . Positive Doppelbrechung, Axenebene  $q\{001\}$ , erste Mittellinie Axe  $b$ . *V. VON LANG (Ber. Wien. Akad. [II] 61, (1870) 192).* *S. P. GROTH (Chem. Kryst., Leipzig 1906, I, 606).*

	Berechnet	JÖRGENSEN. Gefunden	
Pt	48.87	48.91	48.86
Cl	35.59	35.37	35.48

Die B. der analysierten Verb. s. unter 2.

2. *Mit 2 Mol.  $H_2O$ .* — Man behandelt Aethylendiaminchlorhydrat mit überschüssigem ausgewaschenem breiigem  $Ag_2PtCl_4$  (so wie sich dieses beim Dekantieren absetzt), filtriert, fällt das braunrote Filtrat mit 5 Vol. abs. A. und dekantiert sofort. — Chamoisrotes Kristallpulver von kürzeren und längeren rechtwinkligen flachen Nadeln. Verwittert leicht, schon in gewöhnlicher Sommerluft. Nimmt nach dem Trocknen neben  $H_2SO_4$  langsam (in 24 Stunden) über W. 2 Mol. davon auf (gef. 8.98%, ber. 9.02). *S. M. JÖRGENSEN (Z. anorg. Chem. 25, (1900) 373).*

$\alpha^{2,b}$  *Mit Chloroplatosäure.*  $C_2H_4(NH_2)_2 \cdot 2HCl, PtCl_2, H_2PtCl_4$ . — Man verdunstet die filtrierte Mutterlauge von  $[Pt(C_2H_4)Cl_3]_2 \cdot H_2 \cdot C_2H_4(NH_2)_2$  [s. bei den Monamminplatosalzen] in der Leere über  $H_2SO_4$ . — Rotbraune kleine, in W. mit rotbrauner Farbe l. Kristalle. S. M. JÖRGENSEN (*Z. anorg. Chem.* 48, (1906) 375). [Nähere Angaben fehlen.]

$\alpha^3$  *Mit dem Chlorhydrat und der Base.*  $C_2H_4(NH_2)_2 \cdot 2HCl, 2PtCl_2, C_2H_4(NH_2)_2 \cdot 2H_2O$ . — S.  $[Cl_3Pt(NH_2C_2H_4NH_2)PtCl_3]_2 \cdot C_2H_4(NH_2)_2 \cdot 2H_2O$  bei den Monamminplatosalzen.

$\beta$  *Mit Ammoniak.*  $\beta^1) 2PtCl_2, 2NH_3, C_2H_4(NH_2)_2$ . — S.  $[Pt(NH_3)_2(C_2H_4(NH_2)_2)]PtCl_4$  bei den Tetramminplatosalzen.

$\beta^2) PtCl_2, 2NH_3, C_2H_4(NH_2)_2$ . — S.  $[Pt(NH_3)_2(C_2H_4(NH_2)_2)]Cl_2$  bei den Tetramminplatosalzen.

$\gamma$  *Mit Aethylen.*  $\gamma^1$  *Mit der Base und Aethylen.*  $2PtCl_2, 2C_2H_4, C_2H_4(NH_2)_2$ . — S.  $[Cl_2Pt(C_2H_4)_2(C_2H_4(NH_2)_2)PtCl_2]$  bei den Diamminplatosalzen.

$\gamma^2$  *Mit dem Chlorhydrat und Aethylen.*  $C_2H_4(NH_2)_2 \cdot 2HCl, 2PtCl_2, 2C_2H_4$ . — S.  $[Pt(C_2H_4)Cl_3]_2 \cdot H_2 \cdot C_2H_4(NH_2)_2$  bei den Monamminplatosalzen.

$e^3$  *Mit Propylendiamin.*  $\alpha$  *Allein.*  $PtCl_2, xC_3H_6(NH_2)_2$ .  $\alpha^1$  *Mit racemischem.*  $\alpha^{1,a}$  *Mit 1 Mol.*  $C_3H_6(NH_2)_2$ . — S. *cis-* $[Pt(C_3H_6(NH_2)_2)Cl_2]$  bei den Diamminplatosalzen.

$\alpha^{1,b}$  *Mit 2 Mol.*  $C_3H_6(NH_2)_2$ . — S.  $[Pt(C_3H_6(NH_2)_2)_2]Cl_2$  bei den Tetramminplatosalzen.

$\alpha^2$  *Mit linksdrehendem.* *Mit 2 Mol.*  $C_3H_6(NH_2)_2$ . — Wie  $\alpha^{1,b}$ .

$\alpha^3$  *Mit rechtsdrehendem.* *Mit 2 Mol.*  $C_3H_6(NH_2)_2$ . — Wie  $\alpha^{1,b}$ .

$\beta$  *Mit Ammoniak.*  $\beta^1$  *Mit racemischem Amin.*  $\beta^{1,a}$   $2PtCl_2, 2NH_3, C_3H_6(NH_2)_2$ . — S.  $[Pt(NH_3)_2(C_3H_6(NH_2)_2)]PtCl_4$  bei den Tetramminplatosalzen.

$\beta^{1,b}$   $PtCl_2, 2NH_3, C_3H_6(NH_2)_2$ . — S.  $[Pt(NH_3)_2(C_3H_6(NH_2)_2)]Cl_2$  bei den Tetramminplatosalzen.

$\beta^2$  *Mit linksdrehendem Amin.*  $PtCl_2, 2NH_3, C_3H_6(NH_2)_2$ . — S.  $[Pt(NH_3)_2(C_3H_6(NH_2)_2)]Cl_2$  bei den Tetramminplatosalzen.

$\gamma$  *Mit Aethylendiamin.*  $PtCl_2, C_2H_4(NH_2)_2, C_3H_6(NH_2)_2$ . — S.  $[Pt(C_2H_4(NH_2)_2)(C_3H_6(NH_2)_2)]Cl_2$  bei den Tetramminplatosalzen.

$e^3$  *Mit Trimethylendiamin.*  $PtCl_2, C_3H_6(NH_2)_2, C_3H_6(NH_2)_2$ . — Siehe  $[Pt(C_3H_6(NH_2)_2)(C_3H_6(NH_2)_2)]Cl_2$  bei den Tetramminplatosalzen.

$f$  *Mit Pyridin.*  $f^1$  *Allein.*  $\alpha$  *Mit der Base.*  $PtCl_2, xC_5H_5N$ .  $\alpha^1$  *Mit 1 Mol.*  $C_5H_5N$ . — S.  $[Pt(C_5H_5N)Cl_2]$  bei den Monamminplatosalzen.

$\alpha^2$  *Mit 2 Mol.*  $C_5H_5N$ . — S. *trans-* und *cis-* $[Pt(C_5H_5N)_2Cl_2]$  bei den Diamminplatosalzen sowie  $[Pt(C_5H_5N)_4]PtCl_4$  und  $[Pt(C_5H_5N)_4][Pt(C_5H_5N)Cl_3]_2$  bei den Tetramminplatosalzen.

$\alpha^3$  *Mit 4 Mol.*  $C_5H_5N$  und 3 Mol.  $H_2O$ . — S.  $[Pt(C_5H_5N)_4]Cl_2 \cdot 3H_2O$  bei den Tetramminplatosalzen.

$\beta$  *Mit dem Chlorhydrat.*  $2C_5H_5N \cdot HCl, PtCl_2$ . — Man kühlt in einem NaCl-Eis-Gemenge ein Gemisch einer konz. Lsgg. von  $K_2PtCl_4$  (1 Mol.) und einer schwach sauren von überschüssigem Pyridin (2 Mol.), drückt die abgesetzene kristallinische M. scharf ab und wäscht wiederholt mit Alkohol. A. COSSA (*Atti dei Linc. Rend.* [5] 2, (1893) II, 333; *Gazz. chim. ital.* 24, (1894) I, 393). — Monokline deutlich pleochroitische nicht hygroskopische Prismen. Sll. in W.; unl. in A. Die wss. Lsg. entwickelt beim Stehen bei gewöhnlicher Temp. allmählich HCl und scheidet  $[Pt(C_5H_5N)Cl_3]H_2C_5H_5N$

und  $[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{Cl}_2]$  ab. Gibt beim Erhitzen unter Verlust von 2 Mol. HCl  $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{Cl}_2]$ , COSSA, ein Gemenge von  $\text{cis-}$  und  $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{Cl}_2]$ . S. M. JÖRGENSEN (*Z. anorg. Chem.* **25**, (1900) 364).

$\gamma$ ) *Mit der Base und dem Chlorhydrat.*  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N.HCl, PtCl}_2, \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Cl}_3]\text{H.C}_5\text{H}_5\text{N}$  bei den Monamminplatosalzen.

$f^2$ ) *Mit Ammoniak.*  $\alpha$ )  $3\text{PtCl}_2, 2\text{NH}_3, 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4][\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]_2$  bei den Tetramminplatosalzen.

$\beta$ )  $\text{PtCl}_2, \text{NH}_3, \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ . — S.  $\text{trans-}$  und  $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Cl}_2]$  bei den Diamminplatosalzen und  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]\text{PtCl}_4$  bei den Tetramminplatosalzen.

$\gamma$ )  $3\text{PtCl}_2, 4\text{NH}_3, 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Cl}_3]_2$  bei den Tetramminplatosalzen.

$\delta$ )  $2\text{PtCl}_2, 3\text{NH}_3, \text{C}_5\text{H}_5\text{N, H}_2\text{O}$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]\text{PtCl}_4, \text{H}_2\text{O}$  bei den Tetramminplatosalzen.

$\epsilon$ )  $\text{PtCl}_2, 2\text{NH}_3, 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N, H}_2\text{O}$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]\text{Cl}_2, \text{H}_2\text{O}$  bei den Tetramminplatosalzen.

$\zeta$ )  $\text{PtCl}_2, 3\text{NH}_3, \text{C}_5\text{H}_5\text{N, H}_2\text{O}$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]\text{Cl}_2, \text{H}_2\text{O}$  bei den Tetramminplatosalzen.

$f^3$ ) *Mit Hydroxylamin.*  $\text{PtCl}_2, \text{NH}_2\text{OH, C}_5\text{H}_5\text{N}$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Cl}_2]$  bei den Diamminplatosalzen und  $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]\text{PtCl}_4$  bei den Tetramminplatosalzen.

$f^4$ ) *Mit Kohlenoxyd.*  $\alpha$ ) *Mit der Base.*  $\text{PtCl}_2, \text{CO, C}_5\text{H}_5\text{N}$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{CO})(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Cl}_2]$  bei den Diamminplatosalzen.

$\beta$ ) *Mit dem Chlorhydrat.*  $\beta^1$ )  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N.HCl, PtCl}_2, \text{CO}$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{CO})\text{Cl}_3]\text{H.C}_5\text{H}_5\text{N}$  bei den Monamminplatosalzen.

$\beta^2$ )  $2\text{C}_5\text{H}_5\text{N.HCl, PtCl}_2, \text{CO}$ . — Konnte nicht erhalten werden. [Näheres im Original.] F. FOERSTER (*Ber.* **24**, (1891) 3758).

$f^5$ ) *Mit Dimethylamin.*  $\alpha$ )  $\text{PtCl}_2, (\text{CH}_3)_2\text{NH, C}_5\text{H}_5\text{N}$ . — S.  $[\text{Pt}((\text{CH}_3)_2\text{NH})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]\text{PtCl}_4$  bei den Tetramminplatosalzen.

$\beta$ )  $\text{PtCl}_2, 2(\text{CH}_3)_2\text{NH, 2C}_5\text{H}_5\text{N}$ . — S.  $[\text{Pt}((\text{CH}_3)_2\text{NH})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]\text{Cl}_2$  bei den Tetramminplatosalzen.

$f^6$ ) *Mit Aethylamin.*  $\alpha$ )  $3\text{PtCl}_2, 2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}_2, 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4][\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)\text{Cl}_3]_2$  bei den Tetramminplatosalzen.

$\beta$ )  $3\text{PtCl}_2, 4(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}_2, 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_4][\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Cl}_3]_2$  bei den Tetramminplatosalzen.

$\gamma$ )  $\text{PtCl}_2, 2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}_2, 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]\text{Cl}_2$  bei den Tetramminplatosalzen.

$g$ ) *Mit Piperidin.*  $g^1$ ) *Allein.*  $\text{PtCl}_2, 2\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N})_2\text{Cl}_2]$  bei den Diamminplatosalzen.

$g^2$ ) *Mit Pyridin.*  $\text{PtCl}_2, \text{C}_5\text{H}_5\text{N, C}_5\text{H}_{11}\text{N}$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N})\text{Cl}_2]$  bei den Diamminplatosalzen.

$h$ ) *Mit Chinolin.*  $h^1$ ) *Allein.*  $\alpha$ ) *Mit der Base.*  $\text{PtCl}_2, 2\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})_2\text{Cl}_2]$  bei den Diamminplatosalzen.

$\beta$ ) *Mit dem Chlorhydrat.*  $2\text{C}_9\text{H}_7\text{N.HCl, PtCl}_2$ . — Man fällt die Lsg. von  $\text{PtCl}_2, 2\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$  in viel überschüssigem Chinolin mit überschüssiger HCl. — Blaßgelber Nd. Gibt beim Kochen mit Chinolin die Ausgangsverb. zurück. — Gef. 32.65% Pt (ber. 33.00). Gr. WILLIAMS (*Chem. Gaz.* **16**, (1858) 346; *J. prakt. Chem.* **76**, (1859) 251).

$h^2$ ) *Mit Kohlenoxyd.*  $C_9H_7N.HCl, PtCl_2, CO$ . — S.  $[Pt(CO)Cl_3].H.C_9H_7N$  bei den Monamminplatosalzen.

i) *Mit Phenylhydrazin.*  $\alpha$ ) *Mit Kohlenoxyd und der Base.*  $PtCl_2, CO, C_6H_5N_2H_3$ . — S.  $[Pt(CO)(C_6H_5N_2H_3)Cl_2]$  bei den Diamminplatosalzen.

$\beta$ ) *Mit Kohlenoxyd und dem Chlorhydrat.*  $C_6H_5N_2H_3.HCl, PtCl_2, CO$ . — S.  $[Pt(CO)Cl_3].H.C_6H_5N_2H_3$  bei den Monamminplatosalzen.

k) *Mit Alkylsulfinen.*  $k^1$ ) *Mit Methylsulf.*  $\alpha$ ) *Allein.*  $\alpha^1$ )  $2PtCl_2, 3(CH_3)_2S$ . — S.  $[Pt((CH_3)_2S)_3Cl]PtCl_3$  bei den Triamminplatosalzen.

$\alpha^2$ )  $PtCl_2, 2(CH_3)_2S$ . — S.  $[Pt((CH_3)_2S)_2Cl_2]$  bei den Diamminplatosalzen und  $[Pt((CH_3)_2S)_4]PtCl_4$  bei den Tetramminplatosalzen.

$\beta$ ) *Mit Ammoniak.*  $\beta^1$ )  $PtCl_2, 2NH_3, 2(CH_3)_2S$ . — S.  $[Pt(NH_3)_2((CH_3)_2S)_2]Cl_2$  bei den Tetramminplatosalzen.

$\beta^2$ )  $PtCl_2, 3NH_3, (CH_3)_2S, H_2O$ . — S.  $[Pt(NH_3)_3(CH_3)_2S]Cl_2, H_2O$  bei den Tetramminplatosalzen.

$k^2$ ) *Mit Aethylsulf.*  $\alpha$ ) *Allein.*  $PtCl_2, x(C_2H_5)_2S$ .  $\alpha^1$ ) *Mit 1 Mol.*  $(C_2H_5)_2S$ . — S.  $[Pt((C_2H_5)_2S)Cl_2]$  bei den Monamminplatosalzen und  $[Pt((C_2H_5)_2S)_2Cl_2], PtCl_2$  bei den Diamminplatosalzen.

$\alpha^2$ ) *Mit 2 Mol.*  $(C_2H_5)_2S$ . — S.  $[Pt((C_2H_5)_2S)_2Cl_2]$  bei den Diamminplatosalzen.

$\alpha^3$ ) *Mit 3 Mol.*  $(C_2H_5)_2S$ . — S.  $[Pt((C_2H_5)_2S)_3Cl]Cl$  bei den Triamminplatosalzen.

$\beta$ ) *Mit Ammoniak.*  $\beta^1$ )  $3PtCl_2, 4NH_3, 2(C_2H_5)_2S$ . — S.  $[Pt(NH_3)_2((C_2H_5)_2S)Cl]_2PtCl_4$  bei den Triamminplatosalzen.

$\beta^2$ )  $2PtCl_2, 3NH_3, (C_2H_5)_2S$ . — S.  $[Pt(NH_3)_2(C_2H_5)_2S]PtCl_4$  bei den Tetramminplatosalzen.

$\beta^3$ )  $PtCl_2, 2NH_3, (C_2H_5)_2S$ . — S.  $[Pt(NH_3)_2((C_2H_5)_2S)Cl]Cl$  bei den Triamminplatosalzen.

$\beta^4$ )  $PtCl_2, 3NH_3, (C_2H_5)_2S$ . — S.  $[Pt(NH_3)_3(C_2H_5)_2S]Cl_2$  bei den Tetramminplatosalzen.

$\gamma$ ) *Mit Pyridin.*  $PtCl_2, C_5H_5N, (C_2H_5)_2S$ . — S. *trans-* und *cis-* $[Pt(C_5H_5N)((C_2H_5)_2S)Cl_2]$  bei den Diamminplatosalzen.

$\delta$ ) *Mit Methylsulf.*  $PtCl_2, (CH_3)_2S, (C_2H_5)_2S$ . — S.  $[Pt((CH_3)_2S)((C_2H_5)_2S)Cl_2]$  bei den Diamminplatosalzen.

$k^3$ ) *Mit Propylsulfinen.* 1. *Mit Normal-Propylsulf.*  $\alpha$ ) *Allein.*  $PtCl_2, 2(C_3H_7)_2S$ . — S.  $[Pt((C_3H_7)_2S)_2Cl_2]$  bei den Diamminplatosalzen.

$\beta$ ) *Mit Aethylsulf.*  $PtCl_2, (C_2H_5)_2S, (C_3H_7)_2S$ . — S.  $[Pt((C_2H_5)_2S)((C_3H_7)_2S)Cl_2]$  bei den Diamminplatosalzen.

2. *Mit Iso-Propylsulf.*  $PtCl_2, 2(C_3H_7)_2S$ . — Wie unter 1,  $\alpha$ ).

3. *Mit Normal- und Iso-Propylsulf.*  $PtCl_2, (C_3H_7)_2S, (C_3H_7)_2S$ . — S.  $[Pt((C_3H_7)_2S)((C_3H_7)_2S)Cl_2]$  bei den Diamminplatosalzen.

$k^4$ ) *Mit Butylsulfinen.* 1. *Mit Normal-Butylsulf.*  $PtCl_2, 2(C_4H_9)_2S$ . — S.  $[Pt((C_4H_9)_2S)_2Cl_2]$  bei den Diamminplatosalzen.

2. *Mit Iso-Butylsulf.*  $\alpha$ ) *Allein.*  $PtCl_2, 2(C_4H_9)_2S$ . — Wie unter 1.

$\beta$ ) *Mit Schwefelkohlenstoff.*  $PtCl_2, CS_2, 2(C_4H_9)_2S$ . — S.  $[Pt((C_4H_9)_2S)_2Cl_2], CS_2$  bei den Diamminplatosalzen.

$\gamma$ ) *Mit Aethylsulf.*  $PtCl_2, (C_2H_5)_2S, (C_4H_9)_2S$ . — S.  $[Pt((C_2H_5)_2S)((C_4H_9)_2S)Cl_2]$  bei den Diamminplatosalzen.

δ) *Mit Chloroform.* δ<sup>1</sup>)  $\text{PtCl}_2, \text{CHCl}_3, 2(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{S}$  und δ<sup>2</sup>)  $\text{PtCl}_2, 2\text{CHCl}_3, 2(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{S}$ . — S.  $[\text{Pt}((\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{S})_2\text{Cl}_2]$  mit 1 und mit 2 Mol. Chloroform bei den Diamminplatosalzen.

3. *Mit Sekundär-Butylsulfm.*  $\text{PtCl}_2, 2(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{S}$ . — Wie unter 1.

k<sup>5</sup>) *Mit Iso-Amylsulfm.*  $\text{PtCl}_2, 2(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{S}$ . — S.  $[\text{Pt}((\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{S})_2\text{Cl}_2]$  bei den Diamminplatosalzen.

l) *Mit Aethylensulfm.* l<sup>1</sup>) *Allein.* α)  $2\text{PtCl}_2, 3\text{S}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{S}$ . — S.  $[\text{Pt}_2(\text{S}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{S})_3\text{Cl}_2]$  bei den Triamminplatosalzen.

β)  $\text{PtCl}_2, 2\text{S}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{S}$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{S}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{S})_2\text{Cl}_2]$  bei den Tetramminplatosalzen.

l<sup>2</sup>) *Mit Ammoniak.*  $\text{PtCl}_2, 3\text{NH}_3, \text{S}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{S}$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3(\text{S}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{S})\text{Cl}_2]$  bei den Pentamminplatosalzen.

m) *Mit Thioharnstoff.* m<sup>1</sup>) *Allein.* α) *Mit der Base.* α<sup>1</sup>)  $\text{PtCl}_2, \text{CS}(\text{NH}_2)_2$ , α<sup>2</sup>)  $\text{PtCl}_2, 2\text{CS}(\text{NH}_2)_2$  und α<sup>3</sup>)  $\text{PtCl}_2, 4\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2)_2]$  bei den Monamminplatosalzen,  $[\text{Pt}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_2\text{Cl}_2]$  bei den Diamminplatosalzen und  $[\text{Pt}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_4\text{Cl}_2]$  bei den Tetramminplatosalzen.

β) *Mit der Base und dem Chlorhydrat.*  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2, \text{HCl}, \text{PtCl}_2, \text{CS}(\text{NH}_2)_2$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_3\text{H.CS}(\text{NH}_2)_2]$  bei den Monamminplatosalzen.

m<sup>2</sup>) *Mit Ammoniak.*  $\text{PtCl}_2, 2\text{NH}_3, 2\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_2\text{Cl}_2]$  bei den Tetramminplatosalzen.

m<sup>3</sup>) *Mit Pyridin.*  $\text{PtCl}_2, 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}, 2\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_2\text{Cl}_2]$  bei den Tetramminplatosalzen.

n) *Mit Xanthogenamid und Aethylalkohol.*  $\text{PtCl}_2, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, 4\text{NH}_2, \text{CS.OC}_2\text{H}_5$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_2.\text{CS.OC}_2\text{H}_5)_4\text{Cl}_2, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]$  bei den Tetramminplatosalzen.

o) *Mit Aethylselenin.* o<sup>1</sup>) *Allein.* α)  $\text{PtCl}_2, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$ . — S.  $[\text{Pt}((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se})_2\text{Cl}_2]$  bei den Diamminplatosalzen.

β)  $2\text{PtCl}_2, 3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$ . — S.  $[\text{Pt}((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se})_3\text{Cl}]\text{PtCl}_3$  bei den Triamminplatosalzen.

γ)  $\text{PtCl}_2, 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$ . — S. trans- und cis- $[\text{Pt}((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se})_2\text{Cl}_2]$  bei den Diamminplatosalzen.

o<sup>2</sup>) *Mit Pyridin.*  $\text{PtCl}_2, \text{C}_5\text{H}_5\text{N}, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se})\text{Cl}_2]$  bei den Diamminplatosalzen.

o<sup>3</sup>) *Mit Aethylsulfm.* α)  $2\text{PtCl}_2, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$ . — S.  $[\text{Pt}((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S})((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se})\text{Cl}_2]$ ,  $\text{PtCl}_2$  bei den Diamminplatosalzen.

β)  $\text{PtCl}_2, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$ . — S. trans- und cis- $[\text{Pt}((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S})((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se})\text{Cl}_2]$  bei den Diamminplatosalzen.

p) *Mit Phosgen.*  $\text{PtCl}_2, 2\text{COCl}_2$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{COCl}_2)_2\text{Cl}_2]$  bei den Diamminplatosalzen.

q) *Mit Alkylphosphinen.* q<sup>1</sup>) *Mit Methylphosphin.*  $\text{PtCl}_2, 2\text{P}(\text{CH}_3)_3$ . — S. trans- und cis- $[\text{Pt}(\text{P}(\text{CH}_3)_3)_2\text{Cl}_2]$  bei den Diamminplatosalzen.

q<sup>2</sup>) *Mit Aethylphosphin.* α) *Allein.* α<sup>1</sup>)  $\text{PtCl}_2, 2\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . — S. trans- und cis- $[\text{Pt}(\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)_2\text{Cl}_2]$  bei den Diamminplatosalzen.

α<sup>2</sup>)  $\text{PtCl}_2, 4\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)_4\text{Cl}_2]$  bei den Tetramminplatosalzen.

β) *Mit Ammoniak.* β<sup>1</sup>)  $\text{PtCl}_2, \text{NH}_3, \text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)_2]\text{PtCl}_4$  bei den Tetramminplatosalzen.

β<sup>2</sup>)  $\text{PtCl}_2, 2\text{NH}_3, 2\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)_2\text{Cl}_2]$  bei den Tetramminplatosalzen.



r) *Mit Aethylarsin.*  $\text{PtCl}_{2,x}\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ .  $\alpha$  *Mit 2 Mol. As(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>.* — S. *trans-* und *cis-* $[\text{Pt}(\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)_2\text{Cl}_2]$  bei den Diamminplatosalzen.

$\beta$ ) *Mit 4 Mol. As(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>.* — S.  $[\text{Pt}(\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)_4\text{Cl}_2]$  bei den Tetramminplatosalzen.

s) *Mit Aethylstibin.*  $\text{PtCl}_{2,2}\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)_2\text{Cl}_2]$  bei den Diamminplatosalzen.

B. *Von Platoplatinichlorid (Platintrichlorid).* a) *Mit Aethylamin.*  $\text{PtCl}_3, 2\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ . S.  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_4\text{Cl}_2]\text{PtCl}_4$  bei den Tetramminplatinisalzen.

b) *Mit Pyridin.* b<sup>1</sup>) *Allein.*  $\text{PtCl}_3, 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4]\text{PtCl}_6$  bei den Tetramminplatosalzen und  $[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4\text{Cl}_2]\text{PtCl}_4$  bei den Tetramminplatinisalzen.

b<sup>2</sup>) *Mit Ammoniak.*  $\text{PtCl}_3, \text{NH}_3, \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ . — S.  $\text{Pt}_2(\text{NH}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{Cl}_6$  bei den Platiaken unbekannter Natur.

c) *Mit Methylsulfur.*  $\text{PtCl}_3, 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}]_4\text{PtCl}_6$  bei den Tetramminplatosalzen.

d) *Mit Thioharnstoff.*  $\text{PtCl}_3, 2\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_4]\text{PtCl}_6$  bei den Tetramminplatosalzen.

e) *Mit Xanthogenamid.*  $\text{PtCl}_3, 2\text{NH}_2.\text{CS}.\text{OC}_2\text{H}_5$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_2.\text{CS}.\text{OC}_2\text{H}_5)_4]\text{PtCl}_6$  bei den Tetramminplatosalzen.

f) *Mit Triäthylphosphin.*  $\text{PtCl}_3, 2\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)_4]\text{PtCl}_6$  bei den Tetramminplatosalzen.

C. *Von Platinichlorid.* — *Uebersicht:* a) Mit Alkylaminen, S. 359. — b) Mit Allylamin und Allyl neben Alkyl enthaltenden Aminen, S. 384. — c) Mit Anilin und seinen Homologen, S. 385. — d) Mit Alkylendiaminen, S. 386. — e) Mit Hydrazinen, S. 386. — f) Mit Pyridin und seinen Homologen, S. 387. — g) Mit Piperidin, S. 396. — h) Mit Chinolin, S. 397. — i) Mit Harnstoffchlorhydrat, S. 398. — k) Mit Alkylsulfinen, S. 399. — l) Mit Diäthylensulfur, S. 403. — m) Mit Thioharnstoff, S. 403. — n) Mit Derivaten des Selenwasserstoffs, S. 404. — o) Mit Derivaten des Phosphorwasserstoffs, S. 404. — p) Mit Derivaten des Arsenwasserstoffs, S. 406. — q) Mit Derivaten des Antimonwasserstoffs, S. 408. — r) Mit Trimethyltellurioniumchlorid, S. 409.

a) *Mit Alkylaminen.* — *Uebersicht:* a<sup>1</sup>) Mit Methylaminen, S. 359. — a<sup>2</sup>) Mit Aethylaminen, S. 362. — a<sup>3</sup>) Mit Methyläthylaminen, S. 364. — a<sup>4</sup>) Mit Propylaminen, S. 366. — a<sup>5</sup>) Mit Methylpropylaminen, S. 369. — a<sup>6</sup>) Mit Aethylpropylaminen, S. 372. — a<sup>7</sup>) Mit Methyläthylpropylaminen, S. 374. — a<sup>8</sup>) Mit Butylaminen, S. 375. — a<sup>9</sup>) Mit Methylbutylaminen, S. 377. — a<sup>10</sup>) Mit Aethylbutylaminen, S. 378. — a<sup>11</sup>) Mit Monomethylmonoäthylmono-i.-butylaminchlorhydrat, S. 379. — a<sup>12</sup>) Mit Propylbutylaminen, S. 379. — a<sup>13</sup>) Mit Monoäthylmonopropylmono-i.-butylaminchlorhydrat, S. 381. — a<sup>14</sup>) Mit Monomethylmonoäthylmonopropylmono-i.-butylammoniumchlorid, S. 381. — a<sup>15</sup>) Mit Amylaminen, S. 381. — a<sup>16</sup>) Mit Methylamylaminen, S. 383. — a<sup>17</sup>) Mit Aethylamylaminen, S. 383. — a<sup>18</sup>) Mit Methyläthylaminen, S. 384. — a<sup>19</sup>) Mit Monomethylmonoäthylmonopropylmono-i.-amylammoniumchlorid, S. 384.

a<sup>1</sup>) *Mit Methylaminen.* 1. *Mit Monomethylamin.*  $\alpha$  *Mit der Base.*  $\text{PtCl}_4, 4(\text{CH}_3)\text{NH}_2$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$  bei den Tetramminplatinisalzen.

$\beta$ ) *Mit dem Chlorhydrat.*  $2(\text{CH}_3)\text{NH}_2.\text{HCl}, \text{PtCl}_4$ . — Aus Methylaminchlorhydrat und  $\text{PtCl}_4$ . A. WURTZ (*Compt. rend.* 28, (1849) 223; *Ann.* 71, (1849) 333; *Ann. Chim. Phys.* [3] 30, (1850) 457). Man trocknet bei 100°. TH. ANDERSON (*Phil. Trans. Edinb.* 20, II; *Ann.* 80, (1851) 49). — Goldgelbe schöne Schuppen. WURTZ; ANDERSON. Kristallinischer Nd. von goldgelben Plättchen. E. DUVILLIER u. A. BUISINE (*Ann. Chim. Phys.* [5] 23, (1881) 307). Orangefarbene glänzende schöne Täfelchen. OECHSNER DE CONINCK (*Compt. rend.* 92, (1881) 413; *Bull. soc. chim.* [2] 35, (1881) 297). D. 2.510.

A. RIES (*Z. Kryst.* 36, (1902) 324). Ditrigonal skalenoedrisch.  $\alpha = 79^\circ 5\frac{1}{2}'$ .  $a : c = 1 : 1.5666$ . RIES. Beobachtete Formen:  $c\{111\}$ ,  $r\{100\}$ ,  $s\{11\bar{1}\}$ . Nach O. LUEDECKE (*Krystallogr. Beobacht., Habilitationsschrift, Halle 1878; Z. Kryst.* 4, (1880) 325) taflig nach  $c\{111\}$ , begrenzt von  $r\{100\}$  und  $s\{11\bar{1}\}$ , oder einem regulären Oktaeder ähnliche Kombinationen von  $c\{111\}$ , mit  $s\{11\bar{1}\}$ , bei denen beide Formen im Gleichgewicht sind, oder tafelförmige Zwillinge nach  $c\{111\}$ , bei denen  $r\{100\}$  und  $s\{11\bar{1}\}$  ringsum einspringende Winkel bilden. An einem aus Coffein erhaltenen Prod. beim langsamen Verdunsten der wss. Lsg. einfache Rhomboeder  $s\{11\bar{1}\}$ . Nach RIES beim langsamen Erkalten einer heiß gesättigten wss. Lsg. teils spitz rhomboedrisch nach  $s\{11\bar{1}\}$  mit schmäler Abstumpfung der Polkanten durch  $r\{100\}$ , teils dicke Tafeln nach  $c\{111\}$ .  $(111) : (11\bar{1}) = 74^\circ 33'$ ,  $(111) : (100) = 61^\circ 4'$ ,  $(11\bar{1}) : (1\bar{1}1) = 113^\circ 5'$ ,  $(100) : (11\bar{1}) = 56^\circ 32'$ . RIES. Auch LUEDECKE maß die Winkel. Spaltbarkeit nach  $c\{111\}$  sehr vollkommen, nach  $s\{11\bar{1}\}$  deutlich. RIES; LUEDECKE. Aetzfiguren auf  $c\{111\}$ ; Hexagone 1. oder 2. Stellung, auf  $s\{11\bar{1}\}$  nach der Höhenlinie symmetrische Trapeze, also von ditrigonal skalenoedrischer Symmetrie. RIES (*Privatmitteilung*) bei P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig 1906*, I, 492). Starke negative Doppelbrechung. Schwach pleochroitisch,  $c$  zitronengelb,  $a$  gelbrot. RIES. Abbildungen bei GROTH, nach dem die kristallographischen Angaben gebracht sind. — Wird beim Erhitzen schwarz unter Entw. starker Dämpfe und Hinterlassung eines an der Luft brennenden Rückstandes von Pt und Kohle. WURTZ. Entwickelt bei der Zers. mit KOH reichliche Mengen von Methylamin. Dabei bilden sich je nach der Menge des angewendeten KOH verschieden zusammengesetzte dunkelfarbige Ndd., die leichter als die Knallplatine [siehe diese (S. 313)] zers. werden, jedoch nicht so explosiv sind. Ein Prod. (glänzendes sehr hartes dunkles Pulver) enthält Pt:N = 1:1 und auf 4 At. Pt 2 At. Cl. Es zers. sich beim Erhitzen unter leichtem Verpuffen und Entw. von HCN sowie reichlicher B. von Wasser. E. VON MEYER (*J. prakt. Chem.* [2] 18, (1878) 321). In 100 T. der wss. Lsg. sind enthalten bei  $13.5^\circ$  1.97 bzw. 2.14, bei  $15^\circ$  2.09 bzw. 2.32, bei  $16^\circ$  2.16 bzw. 2.23 T. der Verb. E. SCHMIDT (*Ann.* 193, (1878) 76).

			WURTZ.			DUVILLIER u. BUISINE.
C	5.0		5.3	5.0	5.3	
N	6.1					
H	2.5		2.8	2.5	2.6	
Pt	41.5	41.4	41.0		41.7	
Cl	44.9	44.4	44.5		44.5	
<hr/>						
2CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> .HCl.PtCl <sub>4</sub> 100.0						

	ANDERSON.		OECHSNER DE CONINCK.		HOFMANN.	BEHREND u. STOEHR.
C	4.92		5.31			
H	2.67		2.55			
Pt	41.31	41.44	41.05		41.69	41.56

	WETHERILL.		MENDIUS.		STOEHR.	
C					5.18	4.93
N			5.87			
H					2.83	2.90
Pt	41.30 bis 41.67	41.63	41.55		41.50	41.66
Cl				45.01		41.55

HOFMANN (*Phil. Trans.* 141, (1851) 357; *Ann.* 79, (1851) 20). — STOEHR bei BEHREND u. STOEHR (*J. prakt. Chem.* [2] 42, (1890) 417). — WETHERILL (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 1, 369; *C.-B.* 1871, 357). — MENDIUS (*Ann.* 121, (1862) 141).

2. Mit Dimethylaminchlorhydrat. 2(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH.HCl.PtCl<sub>4</sub>. — Gelbrote prachtvolle Nadeln, die mit A. und Ae. zu waschen und bei 100° zu trocknen sind. V. MEYER u. M. LECCO (*Ann.* 180, (1876) 178). Kristallinischer Nd. Aus W. beim langsamen Verdunsten gelbe Nadeln oder gut entwickelte prismatische Kristalle. C. CIAMICIAN u. P. SILBER (*Gazz. chim. ital.* 22, (1892) II, 518). Orangerote kleine Kristalle. DUVILLIER u. BUISINE (*a. a. O.*, 315). — Die Verb. kommt in zwei verschiedenen kristallographischen Modifikationen vor. [S. a. A. RIES (*Z. Kryst.* 36, (1902) 330).] — Erste Modifikation: Bildet sich bei niedriger Temp. (bei höherer neben der zweiten

Modifikation, die sich von  $10^{\circ}$  aufwärts am leichtesten bildet), entsteht ferner aus Lsgg. mit überschüssigem  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}\cdot\text{HCl}$ , VINCENT bei GROTH (*a. a. O.*, 503), aus gemischten Lsgg. von  $2(\text{CH}_3)_2\text{NH}\cdot\text{HCl}, \text{PtCl}_4$  und  $2(\text{C}_4\text{H}_9[\text{iso}])_2\text{NH}\cdot\text{HCl}, \text{PtCl}_4$  und in schönen Zwillingen aus Lsgg. mit überschüssigem  $2(\text{CH}_3)_2\text{NH}\cdot\text{HCl}, \text{PtCl}_4$ . J. A. LE BEL (*Compt. rend.* 116, (1893) 513; *Bull. soc. chim.* [3] 6, (1891) 130; *Z. Kryst.* 25, (1896) 304 [I]). — Orange gelbe Kristalle.  $D.^{15} 2.11$ . HJORTDAHL (*Univers.-Programm, Christiania* 1881; *Z. Kryst.* 6, (1886) 463). Rhombisch bipyramidal.  $a : b : c = 1.1124 : 1 : 0.6909$ . NEGRI bei CIAMICIAN u. SILBER (*a. a. O.*, 520; *Z. Kryst.* 24, (1895) 320). Nach HJORTDAHL zeigen die von VINCENT erhaltenen Kristalle die Kombination  $r\{101\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $a\{100\}$ , prismatisch nach  $r$ , nach NEGRI die von CIAMICIAN und SILBER erhaltenen  $m\{110\}$ ,  $r\{101\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $q\{011\}$  und einen Zwilling nach  $m\{110\}$ .  $(110) : (\bar{1}10) = *83^{\circ}20'$ ,  $(101) : (\bar{1}10) = *69^{\circ}23'$ ,  $(101) : (\bar{1}01) = 64^{\circ}0'$ ,  $(101) : (011) = 46^{\circ}3'$ ,  $(011) : (\bar{1}10) = 64^{\circ}22'$ ,  $(101) : (\bar{1}01) = 41^{\circ}13'$ . NEGRI. Auch HJORTDAHL maß die Winkel. Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach  $m\{110\}$ . Orange gelb. Erste Mittellinie der optischen Achsen  $[001]$ . LE BEL. — Zweite Modifikation: Die aus wss. Lsg. gewöhnlich entstehende Form.  $D.^{15} 2.27$ . J. A. LE BEL (*Compt. rend.* 125, (1897) 351; *Z. Kryst.* 31, (1899) 64 [II]). Rhombisch bipyramidal (pseudotetragonal).  $a : b : c = 0.9776 : 1 : 1.9919$ . NEGRI. „Oktaederähnliche“ Kombination:  $m\{110\}$ ,  $q\{011\}$ , teils untergeordnet noch  $c\{001\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $s\{012\}$ ,  $i\{112\}$ . Die flächenreicheren Kristalle sind zuweilen nach  $q$  prismatisch. LUEDECKE (*Krystallogr. Beobacht., Habilitationsschrift, Halle* 1878; *Z. Kryst.* 4, (1880) 325); H. TOPSÖE (*Danske Vidensk. Selsk. Förh.* 1882, 1; *Z. Kryst.* 8, (1884) 249). Die letzterwähnte Ausbildung zeigten auch die meisten der von NEGRI gemessenen Kristalle.  $(011) : (0\bar{1}1) = *53^{\circ}19'$ ,  $(110) : (\bar{1}10) = *88^{\circ}42'$ ,  $(110) : (011) = 51^{\circ}19'$ ,  $(111) : (\bar{1}10) = 19^{\circ}16'$ ,  $(111) : (\bar{1}11) = 82^{\circ}36'$ ,  $(011) : (012) = 18^{\circ}28'$ ,  $(001) : (012) = 44^{\circ}51'$ ,  $(001) : (111) = 70^{\circ}55'$ ,  $(011) : (111) = 42^{\circ}20'$ . NEGRI. Auch TOPSÖE und LUEDECKE maßen die Winkel. Vollkommene Spaltbarkeit nach  $q\{011\}$ , deutliche nach  $c\{001\}$ . Orangerot. Nach GROTH. Löslichkeit in 100 T. A. von  $p\%$  bei  $0^{\circ}$  nach J. BERTHEAUME (*Compt. rend.* 150, (1910) 1064; *J. Pharm. Chim.* [7] 2, (1910) 117):

p	100	90	80	70	60
	0.0048	0.110	0.325	0.558	0.996

S. a. BRESLER (*Ann. chim. anal.* 6, (1901) 28).

	CIAMICIAN u. SILBER.		MEYER u. LECCO.		DUVILLIER u. BUISINE.
Berechnet			Gefunden		
C	9.64	10.07			
N	5.57				5.29
H	3.20	3.34			
Pt	38.91	38.73	39.03	39.26	39.45

3. Mit Trimethylaminchlorhydrat.  $2(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{HCl}, \text{PtCl}_4$ . — Beim Erkalten der konz. wss. Lsgg. orangerote scharf ausgebildete reguläre Kristalle; aus der Lsg. in sd. A. unter Zugabe einiger Tropfen  $\text{HCl}$  beim Erkalten prismatische Formen mit häufigen Zwillingbildungen. R. WILLSTÄTER (*Ber.* 28, (1895) 3288). Derbe, nicht reguläre, hygroskopische Oktaeder. L. KNORR (*Ber.* 22, (1889) 184). Tafeln. A. LADENBURG (*Ann.* 247, (1888) 60). Oktaeder mit Abstumpfung der Ecken durch Würfelflächen. L. J. EISENBERG (*Ann.* 205, (1880) 142). Tief orangefarbige Oktaeder. A. W. HOFMANN (*Ber.* 14, (1881) 664). Orangerote große Oktaeder. DUVILLIER u. BUISINE (*a. a. O.*, 311). — Sowohl durch Abkühlen h. Lsgg. als auch durch Verdunsten der Lsgg. bei gewöhnlicher Temp. (übereinstimmend mit früheren Angaben von SCHABUS und LUEDECKE) rötlichgelbe große Oktaeder mit untergeordnetem  $\{100\}$ . Vollkommene Spaltbarkeit nach  $\{100\}$ . TOPSÖE. Kristalle der gleichen Spaltbarkeit wurden nur einmal, dann (auch bei sehr tiefer Temp.) nicht wieder erhalten, vielmehr bei allen Verss. Kubooktaeder, meist mit vorherrschendem  $\{111\}$ , mit vollkommener Spaltbarkeit nach dem Oktaeder;  $D. 2.015$ . Brechungsindex  $n = 1.5862$  (Li), 1.6000 (Na).

A. RIES (*Z. Kryst.* 36, (1902) 346 [I]). Nach GROTH (*a. a. O.*, 475). Die Kristalle von EISENBERG wurden ferner gemessen von DITSCHNEIDER. — Schm. bei 242° bis 243° unter Zers. WILLSTÄTTER. Bei 240° bis 245° zers. KNORR. Löslichkeit in 100 T. A. von p % bei 0° nach BERTHEAUME:

p	100	90	80	70	60
	0.0036	0.070	0.243	0.391	0.766

S. a. BRESLER.

	Berechnet	WILLSTÄTTER.	KNORR.	LADENBURG. Gefunden	EISENBERG.
C	13.53				13.47 13.42
N	5.27				
H	3.75				3.82 3.84
Pt	37.40	36.87	36.2	36.80	37.34

	HOFMANN.	DUVILLIER u. BUISINE.	LANGELI.
C			13.83
N		5.40	
H			4.19
Pt	36.87 37.15	37.54	36.88

LANGELI (*Gazz. chim. ital.* 16, (1886) 389).

4. Mit Tetramethylammoniumchlorid.  $2(\text{CH}_3)_4\text{NCl}, \text{PtCl}_4$ . — Man gibt zu einer mit HCl versetzten wss. Lsg. von Tetramethylammoniumnitrat überschüssiges  $\text{PtCl}_4$ , filtriert, wäscht mit wenig W., löst in sd. W. und läßt erkalten. E. DUVILLIER u. A. BUISINE (*Ann. Chim. Phys.* [5] 23, (1881) 329). Wurde auch erhalten von E. SCHMIDT mit L. KRAUS (*Z. österr. Ap.-Ver.* 45, 541; *C.-B.* 1907 II, 1593). — Orangerote, DUVILLIER u. BUISINE, tief orange gelbe, A. W. HOFMANN (*Phil. Trans.* 141, (1851) 357; *Ann.* 79, (1851) 18), glänzende kleine Oktaeder. SCHMIDT mit KRAUSS. Oktaeder, selten mit {110}. KLEIN (*Ann.* 181, (1876) 358). Nur [111] beobachtete LUEDECKE (*Krystallogr. Beobacht., Habilitationsschrift, Halle* 1878; *Z. Kryst.* 4, (1880) 325). Hellgelbe einfach brechende Oktaeder mit kleinen Flächen von {100} und vollkommener Spaltbarkeit nach {111}, H. TOPSÖE (*Danske Vidensk. Selsk. Förh.* 1882, 1; *Z. Kryst.* 8, (1884) 259), von D. 1.811. RIES (I, 360). Nach GROTH. Es gibt zwei Modifikationen, die erste pseudosymmetrische (-hexakisoktaedrische) stabil von —58° bis zu tiefen Temp., kräftig doppelbrechend von jedenfalls pseudooktaedrischer Spaltbarkeit, die zweite reguläre, hexakisoktaedrische der D.<sup>16</sup> 1.811, aus k. und h. wss. Lsg. stets Oktaeder von vollkommener Spaltbarkeit nach {111}. A. RIES (*Z. Kryst.* 49, (1911) 521 [II]). — Bei 250° noch ungeschmolzen. SCHMIDT mit KRAUSS. Schm. unter Zers. bei 278°. RIES (II). Wl. in W., DUVILLIER u. BUISINE, etwas mehr als die Aethyl-Verb. Durch Umkristallisieren aus W. vermindert sich der Pt-Gehalt. HOFMANN.

	Berechnet	DUVILLIER u. BUISINE.	HOFMANN. Gefunden	DUVILLIER.
N	5.01	5.56		
Pt	35.36	35.16	35.21 34.80 34.79	34.80

DUVILLIER (*Bull. soc. chim.* [3] 3, (1890) 507).

a<sup>2</sup>) Mit Aethylaminen. 1. Mit Monoaethylamin. α) Mit der Base.  $\text{PtCl}_4, 4(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}_2$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$  bei den Tetramminplatinisalzen.

β) Mit dem Chlorhydrat.  $2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}_2, \text{HCl}, \text{PtCl}_4$ . — Man mischt die konz. Lsgg. der Einzelsalze, gibt zur Lsg. A., preßt ab, löst in sd. W. und läßt erkalten. A. WURTZ (*Compt. rend.* 28, (1849) 223; *Ann. Chim. Phys.* [3] 30, (1850) 481; *Ann.* 71, (1849) 335). — Dunkelorange gelbe Tafeln. WURTZ. Gelbe glimmerartig glänzende Blätter. SONNENSCHN (Ann.

101, (1857) 23). Meist tafelförmige hexagonale Prismen. J. TAFEL (*Ber.* 19, (1886) 1926). Orangegelbe Rhomboeder, u. Mk. bei schneller Ausfällung sechsseitige Täfelchen mit den Winkeln 60° und 120°. E. DIEPOLDER (*Ber.* 31, (1898) 497). Hexagonale einaxige Kristalle, deren kristallographische Hauptaxe mit der Axe der größten optischen Elastizität zusammenfällt. A. DESCLOIZEAUX (*Ann. Min.* [5] 11, (1857) 306). Ditrigonal skalenoedrisch.  $\alpha = 90^\circ 53'$  ( $a:c = 1:1.1965$ ). H. TOPSÖE (*Ber. Wien. Akad.* [II] 73, (1876) 98; *Z. Kryst.* 8, (1884) 262 [I]). Beobachtete Formen  $c\{111\}$ ,  $r\{100\}$ ,  $m\{2\bar{1}1\}$ ,  $\rho\{221\}$ . Zuerst gemessen von J. SCHABUS (*Ber. Wien. Akad.* [II] 15, (1855) 204; *Ann.* 93, (1854) 272). Nach TOPSÖE in der Regel dünne Tafeln nach  $c$  mit  $r$  als Randflächen, sehr häufig sechsseitige Tafeln nach  $c$  mit  $r$ ,  $m$  und  $\rho$ , oder Tafeln nach  $c$  mit  $r$  und  $\rho$ . Nach A. RIES (*Z. Kryst.* 36, (1902) 325) aus h. wss. Lsg. teils dreiseitige Tafeln nach  $c$  mit  $r$ , teils Tafeln nach  $c$  mit  $m$  und  $r$ . Zwillinge nach  $c\{111\}$  nicht selten.  $(111):(100) = *54^\circ 6'$ ,  $(2\bar{1}1):(100) = 35^\circ 56\frac{1}{2}'$ ,  $(100):(010) = 89^\circ 5'$ . TOPSÖE. Auch SCHABUS maß die Winkel. Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach  $c\{111\}$ , das eine zitronengelbe Farbe besitzt, während die übrigen Flächen rot sind. Mittelstarke bis schwache negative Doppelbrechung. Nach P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* 1906, I, 494).  $D^{19}$  2.255, CLARKE (*Ber.* 12, (1879) 1399);  $D^{13}$  2.275. RIES (I, 321). — Schm. unter Zers. bei 218°. DIEPOLDER. Zers. sich beim Kochen in Ggw. von überschüssigem Aethylamin unter B. von gelben oder purpurfarbigen, bei 100° gelb werdenden Kristallen. Th. ANDERSON (*Ann.* 96, (1855) 204).

	WURTZ.		SONNENSCH. TAFEL.		DIE- HOF- POLDER. MANN.	
C	9.55	9.48				
N	5.60					
H	3.18	3.31				
Pt	39.26	39.00 39.15 39.10	39.31 39.50 39.11	38.79	38.87	39.34
Cl	42.41	42.65				

$2C_2H_5NH_2.HCl.PtCl_4$  100.00  
 HOFMANN (*Ann.* 74, (1850) 161).

2. Mit *Diaethylaminchlorhydrat*.  $2(C_2H_5)_2NH.HCl.PtCl_4$ . — Orangerote Körner. A. W. HOFMANN (*Ann.* 74, (1850) 162). Orangefarbige Kristalle. SONNENSCH. (*a. a. O.*, 24); DUVILLIER u. BUISINE (*a. a. O.*, 343).  $D$ . 2.03. TOPSÖE (I, 102; *Danske Vidensk. Selsk. Forh.* 1882, 1; *Z. Kryst.* 8, (1884) 246 [II]). Monoklin prismatisch.  $a:b:c = 0.9270:1:0.8575$ ;  $\beta = 93^\circ 46'$ . TOPSÖE (II).  $d\{101\}$  vorherrschend,  $r\{10\bar{1}\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $\omega\{111\}$  und  $x\{343\}$ . SCHABUS (*a. a. O.*, 206). Nach  $m$  prismatische Kristalle, häufig knieförmige Zwillinge nach  $r\{10\bar{1}\}$ . TOPSÖE (I). Durch langsame Abkühlung h. wss. Lsgg.: Kombination  $d\{101\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $\rho\{111\}$ ,  $r\{10\bar{1}\}$ ,  $\omega\{111\}$ ,  $c\{001\}$ . RIES (I, 333).  $(110):(1\bar{1}0) = *85^\circ 32'$ ,  $(101):(10\bar{1}) = 61^\circ 22'$ ,  $(011):(101) = 57^\circ 10'$ ,  $(011):(110) = 61^\circ 25'$ ,  $(101):(101) = 85^\circ 34'$ ,  $(011):(1\bar{1}0) = 81^\circ 9\frac{1}{2}'$ ,  $(011):(110) = 66^\circ 2'$ ,  $(110):(101) = 58^\circ 45'$ ,  $(101):(011) = 55^\circ 2'$ ,  $(101):(001) = 41^\circ 8'$ ,  $(001):(101) = 44^\circ 35'$ ,  $(101):(111) = 31^\circ 10'$ ,  $(10\bar{1}):(111) = 33^\circ 5'$ ,  $(001):(111) = 49^\circ 48'$ ,  $(001):(1\bar{1}1) = 53^\circ 10'$ . RIES. Auch TOPSÖE, SCHABUS und MÜLLER (*Ann.* 91, (1854) 40) maßen die Winkel. Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach  $m\{110\}$  und  $d\{101\}$ . Ebene der optischen Achsen  $\{101\}$ . Nach GROTH (*a. a. O.*, 506). — Erhitzt man die Blättchen, so bildet sich bei 144° plötzlich eine zweite Modifikation, kenntlich durch plötzliches und unvermitteltes starkes Sinken der Doppelbrechung. Rückumwandlung bei 108° bis 111°. A. RIES (*Z. Kryst.* 39, (1904) 55).

	HOFMANN.		SONNENSCH. GEFUNDEN		DUVILLIER u. BUISINE.	
	Berechnet					
C	17.19	17.33				
H	4.30	4.39				
Pt	35.34	35.45	35.77	36.00		35.59

3. Mit *Triäthylaminchlorhydrat*.  $2(C_2H_5)_3N.HCl.PtCl_4$ . — Beim Erkalten höchst konz. Lsgg. prachtvoll morgenrote rhombische Kristalle, selbst aus sehr geringen Mengen von Fl. beträchtlich groß (12 mm im Durchmesser) von seltener Regelmäßigkeit. HOFMANN (*a. a. O.*, 163). Rote große Kristalle. SONNEN-

SCHEIN. Orangefarbige große Rhomboeder. E. DUVILLIER u. A. BUISINE (*Ann. Chim. Phys.* [5] 23, (1881) 354). D. 1.903. RIES (*a. a. O.*, 350). Monoklin prismatisch.  $a:b:c = 1.0028:1:0.9322$ ;  $\beta = 99^\circ 37'$ . TOPSÖE (I, 105) (in anderer Aufstellung).  $r\{10\bar{1}\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $\omega\{11\bar{1}\}$ . TOPSÖE. Aus h. wss. Lsg. Kristalle mit den weiteren Formen  $d\{101\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $c\{001\}$ .  $(101):(101) = 84^\circ 29'$ ,  $(011):(110) = *55^\circ 23\frac{1}{2}'$ ,  $(101):(011) = *59^\circ 37'$ ,  $(10\bar{1}):(110) = 64^\circ 58'$ ,  $(011):(011) = 85^\circ 12'$ ,  $(110):(110) = *90^\circ 40\frac{1}{2}'$ ,  $(110):(101) = 53^\circ 48'$ ,  $(011):(101) = 66^\circ 40'$ ,  $(10\bar{1}):(11\bar{1}) = 36^\circ 47'$ ,  $(11\bar{1}):(011) = 35^\circ 45'$ ,  $(11\bar{1}):(110) = 40^\circ 9'$ ,  $(11\bar{1}):(011) = 90^\circ 0'$ ,  $(111):(110) = 85^\circ$ . Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach  $r\{10\bar{1}\}$ , fast ebenso vollkommene nach  $d\{101\}$ , Ebene der optischen Axen  $b\{010\}$ . Rötlichgelb. RIES. Nach GROTH (*a. a. O.*, 518). Schmp.  $100^\circ$ . HOFMANN.

Berechnet	HOFMANN.		DUVILLIER u. BUISINE.		SONNENSCH. MALBOT.	
	Gefunden		Gefunden		Gefunden	
Pt 32.12	31.99	32.10	32.19	32.16.	32.38	32.22

MALBOT (*Ann. Chim. Phys.* [6] 13, (1888) 477).

4. Mit Tetraethylammoniumchlorid.  $2(C_2H_5)_4NCl, PtCl_4$ . — Aus den Bestandteilen. Man krist. aus sd. W. um. DUVILLIER u. BUISINE (*a. a. O.*, 351). — Oktaeder, H. MALBOT (*Ann. Chim. Phys.* [6] 13, (1888) 478); orangegelber kristallinischer Nd., aus der wss. Lsg. Oktaeder, A. W. HOFMANN (*Phil. Trans.* 141, (1851) 357; *Ann.* 78, (1857) 270); orangefarbige Würfel mit Oktaederflächen, SONNENSCH. (*Ann.* 101, (1851) 27); reguläre Oktaeder. DUVILLIER u. BUISINE. D. 1.776. RIES (*a. a. O.*, 360). Monoklin prismatisch.  $a:b:c = 0.9875:1:0.9348$ ;  $\beta = 90^\circ 46'$ . TOPSÖE (II). Kubooktaederähnliche Kombination:  $o\{111\}$ ,  $\omega\{11\bar{1}\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ , manchmal nach  $o$  oder  $\omega$  tafelig. Während TOPSÖE die von ihm gemessenen Kristalle für einfache hielt, beobachtete RIES, daß sie stets völlig aus Zwillinglamellen nach  $\{101\}$ ,  $\{10\bar{1}\}$ ,  $\{011\}$  und  $\{110\}$  zusammengesetzt sind.  $(111):(001) = *52^\circ 43'$ ,  $(11\bar{1}):(00\bar{1}) = *53^\circ 25'$ ,  $(111):(11\bar{1}) = 68^\circ 4'$ ,  $(11\bar{1}):(11\bar{1}) = *68^\circ 42'$ ,  $(100):(111) = 54^\circ 54'$ ,  $(100):(11\bar{1}) = 55^\circ 44'$ ,  $(100):(001) = 89^\circ 23'$ . Vollkommene Spaltbarkeit nach  $o\{111\}$  und  $\omega\{11\bar{1}\}$ . Mittelstarke negative Doppelbrechung. Achsenwinkel sehr klein, Dispersion stark,  $v < \rho$ . Orangegelb. Diamantglänzend. RIES. Nach GROTH (*a. a. O.*, 527). Zwei Modifikationen, von denen die pseudosymmetrische (-hexakistetraedrische) die D. 1.716 [nach J. A. LE BEL bei RIES (*Z. Kryst.* 49, (1911) 542 [II]): 1.712] besitzt und vollkommen nach dem positiven und negativen Tetraeder spaltet, während die reguläre, hexakistetraedrische aus der vorigen bei  $95^\circ$  sich bildet. [Einzelheiten im Original.] RIES (II). Vgl. a. die älteren kristallographischen Daten bei C. WELTZIEN (*Ann.* 93, (1855) 273), SCHABUS (*Ber. Wien. Akad.* [II] 15, (1855) 207) und KLEIN bei LOSSEN (*Ann.* 181, (1876) 369). — Zers.-Punkt etwa  $250^\circ$ . RIES (II). Zll. in w. W., SONNENSCH.; l. in viel W.; kaum l. in A.; unl. in Aether. HOFMANN.

	HOFMANN.		DUVILLIER u. BUISINE.		MALBOT.		SONNENSCH.	
	C	28.63	28.89					
H	5.95	6.08						5.95
N	4.20			4.62		4.21	4.18	
Pt	29.44	29.48	29.35	29.19	29.16	29.26	29.44	29.67
Cl	31.78						29.43	

$2(C_2H_5)_4NCl, PtCl_4$  100.00

a<sup>3</sup>) Mit Methylaethylaminen. 1. Mit Dimethylaminchlorhydrat und Monomethylmonoethylaminchlorhydrat.  $(CH_3)_2NH.HCl, (CH_3)(C_2H_5)NH.HCl, PtCl_4$ . — D.<sup>15</sup> 2.15. LE BEL.  $a:b:c = 1.168:1:1.883$ , GROTH (*a. a. O.*, 472);  $0.620:1:0.531$ ,  $\beta = 90^\circ$ . LE BEL.

2. Mit Monomethylmonoethylaminchlorhydrat.  $2(CH_3)(C_2H_5)NH.HCl, PtCl_4$ . — Aus synthetischem ( $\alpha$ ) und aus Morphin erhaltenem ( $\beta$ ) Methylaethylaminchlorhydrat und  $PtCl_4$ . ZD. H. SKRAUP u. D. WIEGMANN (*Monatsh.* 10, (1889) 105, 110, 114). — Gelbrote Prismen. SKRAUP u. WIEGMANN. Rhombisch bipyramidal.  $a:b:c = 1.1904:1:1.9452$ . Aus verd.  $HCl$  Prisma  $r\{101\}$

mit schmalem  $c\{001\}$  und am Ende  $q\{011\}$ .  $(011):(0\bar{1}\bar{1}) = *54^\circ 25'$ ,  $(101):(10\bar{1}) = *62^\circ 57'$  für das aus Aethylamin und Methyljodid erhaltene Salz, im Mittel  $52^\circ 30'$ ,  $63^\circ$  für das aus einem Spaltungsprodukt von Morphinum erhaltene. Ebene der optischen Achsen  $a\{100\}$ , c erste Mittellinie. K. LIPPITSCH bei SKRAUP u. WIEGMANN (*a. a. O.*, 111; *Z. Kryst.* 15, (1889) 503). Nach P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig 1906, I, 505). D.<sup>15</sup> 2.115. J. A. LE BEL (*Compt. rend.* 125, (1897) 351; *Z. Kryst.* 31, (1899) 64). — Verwittert nicht. Schmp.  $208^\circ$ . Wl. in k. W., sl. in h.; ziemlich l. in verd. A.; nicht in konz. A. und Aether. SKRAUP u. WIEGMANN.

	Berechnet	SKRAUP u. WIEGMANN.				
		nach ( $\alpha$ )	Gefunden			( $\beta$ )
C	13.62	13.67	13.59	13.25	13.39	
H	3.78	3.89	4.11	3.44	3.60	
Pt	36.93	37.17	37.52	37.15	36.7	37.13

3. Mit Dimethylmonoethylaminchlorhydrat.  $2(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{N.HCl.PtCl}_4$ . — Dargestellt von LE BEL. [Weiteres fehlt.] A. RIES (*Z. Kryst.* 36, (1902) 347). D. 1.986. Rhombisch bipyramidal.  $a:b:c = 0.8790:1:0.6670$ . Durch Umkristallisieren aus W. die Kombination:  $m\{110\}$ ,  $a\{100\}$  (manchmal vorherrschend),  $o\{111\}$ ,  $s\{102\}$ ,  $i\{211\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $c\{001\}$ .  $(100):(111) = *57^\circ 44'$ ,  $(110):(111) = *62^\circ 1'$ ,  $(110):(111) = 44^\circ 44'$ ,  $(110):(010) = 48^\circ 50'$ ,  $(100):(102) = 69^\circ 13'$ ,  $(102):(111) = 32^\circ 5'$ ,  $(102):(211) = 40^\circ 27'$ ,  $(211):(211) = 40^\circ 20'$ ,  $(100):(211) = 38^\circ 23'$ . Ziemlich vollkommene Spaltbarkeit nach  $c\{001\}$ . Negative Doppelbrechung. Achsenebene  $c\{001\}$ , b erste Mittellinie,  $2V = 76^\circ 6'$  Li,  $77^\circ 2'$  Na. Lebhaft rot. RIES. Nach GROTH (*a. a. O.*, 516). Neben dieser Modifikation wurden beim Lösen eines Kristalles öfter zahlreiche Oktaeder, an denen noch  $\{101\}$  und  $\{211\}$  auftraten, erhalten, die sich aber allmählich in die rhombische Modifikation umwandeln. RIES.

4. Mit Monomethyldiaethylaminchlorhydrat.  $2(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N.HCl.PtCl}_4$ . — Schön gelb. V. MEYER u. M. LECCO (*Ann.* 180, (1876) 181, 185). — Zwei Modifikationen. — Erste Modifikation: Dargestellt von LE BEL. RIES (*a. a. O.*, 348; *Z. Kryst.* 39, (1904) 62; 49, (1914) 533). D. 1.968. Monoklin prismatisch.  $a:b:c = 0.9060:1:0.8457$ ;  $\beta = 98^\circ 51\frac{1}{2}'$ . Große dicktaflige Kristalle der Kombination  $r\{10\bar{1}\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $d\{101\}$ , selten  $m\{110\}$ ; oder dünne Täfelchen nach  $r\{10\bar{1}\}$  mit den Randflächen  $m\{110\}$ .  $(110):(110) = *83^\circ 40'$ ,  $(011):(011) = *79^\circ 46'$ ,  $(110):(10\bar{1}) = *62^\circ 31'$ ,  $(101):(011) = 53^\circ 32'$ ,  $(110):(101) = 56^\circ 28'$ ,  $(101):(011) = 58^\circ 30'$ ,  $(101):(10\bar{1}) = 86^\circ 17'$ . Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach  $m\{110\}$ . Ebene der optischen Achsen  $b\{010\}$ . RIES. — Zweite Modifikation: Monoklin prismatisch.  $a:b:c = 0.7301:1:0.5426$ ;  $\beta = 91^\circ 59'$ . Beobachtete Formen  $p\{110\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $\omega\{111\}$  selten,  $q\{021\}$ . Häufig Zwillinge nach  $a\{100\}$ .  $(010):(110) = *53^\circ 53'$ ,  $(010):(111) = *66^\circ 49'$ ,  $(001):(110) = *88^\circ 24'$ ,  $(001):(111) = 42^\circ 6'$ ,  $(001):(111) = \text{etwa } 43^\circ 45'$ ,  $(010):(021) = \text{etwa } 41^\circ 41'$ . HJORTDAHL (*Univers.-Programm, Christiania* 1881; *Z. Kryst.* 6, (1886) 469). Nach GROTH (*a. a. O.*, 517). S. a. H. TOPSÖE (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* 1882, 1; *Wied. Ann. Beibl.* 7, (1883) 826). — In 100 l W. lösen sich bei  $14^\circ$  bis  $16^\circ$  10.0 bis 10.5 Teile. — Gef. 33.98, 33.79, 33.78, 33.76, 33.62% Pt (ber. 33.66). MEYER u. LECCO.

5. Mit Trimethylmonoethylammoniumchlorid.  $2(\text{CH}_3)_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NCl.PtCl}_4$ . — Oktaeder mit untergeordneten Hexaederflächen, von sehr vollkommener oktaedrischer Spaltbarkeit. KLEIN (*Ann.* 181, (1876) 368); TOPSÖE. — Tritt in zwei Modifikationen auf: Die pseudosymmetrische (-hexakisoktaedrische) ist stabil von  $+2^\circ$  an abwärts bis zu tiefen Temp.; die reguläre, hexakisoktaedrische der D.<sup>17</sup> 1.762, von vollkommener Spaltbarkeit nach  $\{111\}$ , (aus h. HCl große klare Oktaeder) von  $2.5^\circ$  an aufwärts. — Zers.-Punkt bei etwa  $266^\circ$ . A. RIES (*Z. Kryst.* 49, (1911) 523 [II]).

6. Mit Dimethyldiaethylammoniumchlorid.  $2(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCl.PtCl}_4$ . — Aus der konz. Lsg. des Amins durch  $\text{PtCl}_4$  gelber pulvriger Nd., aus h. W. orangefarbige große Prismen. MEYER u. LECCO (*a. a. O.*, 179). — Zwei Modifikationen. — Erste Modifikation: Aus h. W. Tetragonal-skalenoedrisch (zum Teil pseudosymmetrisch).  $a:c = 1:1.0875$ . RIES (II, 527). S. a. TOPSÖE.

D. 1.793, LE BEL bei RIES (II), 1.799. RIES (II). Das von MEYER u. LECCO erhaltene, von BODEWIG gemessene Salz zeigte die Kombination  $o\{111\}$ ,  $c\{001\}$ , zuweilen mit  $a\{100\}$ . Dieselben Formen beobachtete außer KLEIN auch TOPSÖE, der beim Abkühlen h. Lsgg. nach  $c\{001\}$  tafelförmige Kombinationen erhielt. Nach RIES bilden sich hierbei auch oft Kristalle mit vorherrschendem  $\{111\}$ , mit Abstumpfungen aller Ecken, zuweilen auch solche mit eingelagerten Zwillinglamellen nach  $\{101\}$  oder  $\{110\}$ .  $(111):(001) = 56^\circ 58'$ ,  $(111):(111) = 72^\circ 47'$ . [Auch BODEWIG, KLEIN und TOPSÖE maßen die Winkel.] Vollkommene Spaltbarkeit nach  $o\{111\}$ . Positive Doppelbrechung. Rotgelb. — Zweite Modifikation: Stabil von  $76^\circ$  an aufwärts. Regulär, hexakistetraedrisch. Vollkommene Spaltbarkeit nach  $\{111\}$ . — [Umwandlungserscheinungen im Original]. — Schm. unter Zers. bei  $259^\circ$ . RIES.

	Berechnet		MEYER u. LECCO. Gefunden			
12C	144	23.44	23.24	23.32		
32H	32	5.21	5.25	5.30		
Pt	197.4	32.12			31.82	31.83

7. Mit *Monomethyltriaethylammoniumchlorid*.  $2(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NCl}_2\text{PtCl}_4$ . — Schönes Salz. A. W. HOFMANN (*Phil. Trans.* 141, (1851) 357; *Ann.* 78, (1851) 278). — Tetragonal.  $a:c = 1:1.01$  bis  $1:1.02$ . KLEIN (*Ann.* 181, (1876) 369); H. TOPSÖE (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* 1882, 1; *Z. Kryst.* 8, (1884) 246). Die fast genau die Form und die Winkel des regulären Oktaeders mit untergeordnetem Würfel besitzenden Kristalle sind aus optisch zweiachsigen, wahrscheinlich monoklinen Lamellen zusammengesetzt und zeigen nach  $\{110\}$  deutliche Zwillingsgrenzen. Beim Erhitzen, wobei diese und die Lamellen verschwinden, gehen die Kristalle in die reguläre Kombination  $\{111\}\{100\}$  über, wobei sie die oktaedrische Spaltbarkeit bewahren. Beim Abkühlen entsteht wieder die pseudokubische, pseudooktaedrisch spaltbare Modifikation. A. RIES (*Privatmitteilung*) bei GROTH (*a. a. O.*, 479). Von den zwei Modifikationen wird die pseudosymmetrische, wahrscheinlich monokline, der D. 1.731 (LE BEL), durch freiwilliges Verdunsten aus wss. Lsg. (in mimetischen Kristallen von vollkommener Spaltbarkeit nach dem Pseudooktaeder, optisch zweiachsig, von schwacher Doppelbrechung) erhalten und ist stabil von  $32^\circ$  bis zu tiefen Temp. unter  $0^\circ$ . Die reguläre, hexakisoktaedrische Modifikation ist von  $32^\circ$  an aufwärts stabil und bildet sich aus h. wss. Lsg. in sehr großen Oktaedern mit untergeordnetem Hexaeder, von vollkommener Spaltbarkeit nach dem Oktaeder. [Nähere Angaben im Original.] — Wird bei 20 Minuten langem Erhitzen auf  $250^\circ$  zersetzt. A. RIES (*Z. Kryst.* 49, (1911) 533). — Gef. 30.48% Pt (ber. 30.70). HOFMANN.

8. Mit *Tetramethylammoniumchlorid und Trimethylmonoethylammoniumchlorid*.  $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}_2(\text{CH}_3)_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NCl}_2\text{PtCl}_4$ . — Aus den Lsgg. von  $2(\text{CH}_3)_4\text{NCl}_2\text{PtCl}_4$  und von  $2(\text{CH}_3)_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NCl}_2\text{PtCl}_4$ . — Große Oktaeder, spaltbar nach  $\{111\}$ . D.<sup>16</sup> 1.782. RIES (*a. a. O.*, 612).

9. Mit *Tetramethylammoniumchlorid und Monomethyltriaethylammoniumchlorid*.  $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}_2(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NCl}_2\text{PtCl}_4$ . — Aus wss.  $2(\text{CH}_3)_4\text{NCl}_2\text{PtCl}_4$  und  $2(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NCl}_2\text{PtCl}_4$ . — Große reguläre Kubooktaeder, mit teilweise anomaler Doppelbrechung auf  $\{100\}$ . Vollkommene Spaltbarkeit nach  $\{111\}$ . D. 1.782. — Gef. 31.42% Pt (ber. 31.8). RIES.

10. Mit *Trimethylmonoethylammoniumchlorid und Dimethyldiaethylammoniumchlorid*.  $(\text{CH}_3)_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NCl}_2(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCl}_2\text{PtCl}_4$ . — Aus h. oder k. wss. Lsgg. von  $2(\text{CH}_3)_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NCl}_2\text{PtCl}_4$  und  $2(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCl}_2\text{PtCl}_4$ . — Große reguläre Oktaeder, von vollkommener Spaltbarkeit nach  $\{111\}$ . D. 1.751. — Gef. 32.44% Pt (ber. 32.58). RIES.

a<sup>4</sup>) Mit *Propylaminen*. 1. Mit *Monopropylaminchlorhydrat*.  $2(\text{C}_3\text{H}_7)\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$ ,  $\text{PtCl}_4$ . a) Mit *Normal-Propyl*. — Goldfarbige glänzende Schuppen, die zur



Analyse bei 100° getrocknet wurden. TH. ANDERSON (*Trans. Edinb. Soc.* 20, II; *Ann.* 80, (1851) 51). Dicker Nd. dunkelgoldgelber glänzender Blättchen. Aus der konz. w. wss. Lsg. beim langsamen Erkalten glänzende Gruppen von monoklinen Tafeln. O. MENDIUS (*Ann.* 121, (1862) 135). Nadeln. ZD. H. SKRAUP u. D. WIEGMANN (*Monatsh.* 10, (1889) 112). — D. 2.218. A. RIES (*Z. Kryst.* 36, (1902) 327). — Monoklin prismatisch.  $a:b:c = 1.6536 : 1:1.4135$ .  $\beta = 104^\circ 26' \frac{1}{2}$ . H. TOPSÖE (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* 1892; *Z. Kryst.* 8, (1884) 280; *Wied. Ann. Beibl.* 7, (1883) 826). Nach HJORTDAHL (*Univ.-Programm, Christiania* 1881; *Z. Kryst.* 6, (1882) 471) bei langsamem Erkalten der wss. Lsg. kleine Kristalle der Kombination  $c\{001\}$ ,  $r\{101\}$ ,  $p\{110\}$ , zuweilen noch  $q\{201\}$ ,  $a\{100\}$  und  $d\{101\}$ . Nach TOPSÖE bei gleicher Darst. Tafeln nach  $a\{100\}$  mit den Formen  $p\{110\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $d\{101\}$ ,  $\omega\{111\}$ ,  $o\{11\bar{1}\}$ ,  $r\{10\bar{1}\}$ ,  $q\{20\bar{1}\}$ . Nach LIPPITSCH (*Z. Kryst.* 15, (1889) 503) bei einem von SKRAUP nach der Methode von HOFMANN erhaltenen Prod. dünne Nadeln, teils von  $c\{001\}$ ,  $a\{100\}$  und  $r\{101\}$ , teils von  $c\{001\}$ ,  $r\{101\}$  und  $q\{201\}$  ohne Endflächen. Nach RIES beim langsamen Erkalten h. wss. Lsgg. dieselben Formen wie nach TOPSÖE.  $(011):(001) = 53^\circ 52'$ ,  $(110):(100) = 57^\circ 59' \frac{1}{2}$ ,  $(10\bar{1}):(100) = 58^\circ 8'$ ,  $(101):(100) = 41^\circ 16'$ ,  $(100):(001) = 75^\circ 37'$ ,  $(20\bar{1}):(10\bar{1}) = 23^\circ 37'$ ,  $(011):(101) = 60^\circ 51'$ ,  $(111):(110) = 29^\circ 30'$ ,  $(11\bar{1}):(110) = 33^\circ 43'$ ,  $(001):(110) = 82^\circ 26'$   $(111):(101) = 43^\circ 0'$ ,  $(11\bar{1}):(10\bar{1}) = 50^\circ 10'$ ,  $(111):(100) = 56^\circ 53'$ ,  $(011):(100) = 81^\circ 29'$ ,  $(11\bar{1}):(100) = 69^\circ 59'$ ,  $(101):(001) = 46^\circ 35'$ . RIES. [Auch TOPSÖE, HJORTDAHL und LIPPITSCH maßen die Winkel.] Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach  $\{001\}$ , TOPSÖE; weniger vollkommene nach  $\{100\}$ , sehr deutliche nach  $\{111\}$ . RIES. Negative Doppelbrechung. Achsenebene senkrecht zu  $\{010\}$ . Die erste Mittellinie, annähernd senkrecht auf  $c\{001\}$ , bildet für Gelb (Na) mit der Normalen zu  $\{001\}$  einen Winkel von ungefähr  $5\frac{1}{2}^\circ$  im spitzen Winkel der Normalen zu  $\{001\}$  und  $\{101\}$ . Horizontale Dispersion gering.  $2E = 56^\circ 47'$  (Li),  $57^\circ 14'$  (Na), ungefähr  $57^\circ 20'$  (Tl). RIES. Abbildungen bei P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* 1906, I, 496), nach dem die kristallographischen Angaben gebracht sind. — Eine zweite Modifikation konnte zwischen  $0^\circ$  und dem Schmp. nicht erhalten werden. A. RIES (*Z. Kryst.* 39, (1904) 52). — Schmp.  $214^\circ$ . SKRAUP u. WIEGMANN. Zll. in A. und h. W.; völlig unl. in Aether. MENDIUS.

	ANDERSON.	MENDIUS.	HOFMANN.
C	13.58	13.27	13.48
N	5.29		5.17
H	3.73	3.88	3.91
Pt	37.23	37.56	37.21
Cl	40.17		40.52

$2(C_3H_7)NH_2.HCl.PtCl_4$  100.00

HOFMANN (*Ber.* 15, (1882) 769).

$\beta$  Mit Iso-Propyl. — Goldglänzende Schuppen, A. SIERSCH (*Ann.* 148, (1868) 264); zusammengesetzte schmale Blätter, SKRAUP u. WIEGMANN (*a. a. O.*, 112); gelbe flache Nadeln. J. TAFEL (*Ber.* 19, (1886) 1927). — Nach HJORTDAHL gelblich rote kleine Kristalle, rhombisch bipyramidal.  $a:b:c = 0.8204:1:0.6136$ .  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $p\{140\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $\omega\{322\}$ . Nach RIES (*a. a. O.*, 329) (von LE BEL dargestellt) aus dünnen monoklinen, beim Erwärmen auf  $32^\circ$  plötzlich verschwindenden Zwillingsslamellen zusammengesetzte pseudo-rhombische Kristalle von D. 2.229, oberhalb  $32^\circ$  normal rhombisch. Bei dieser Umwandlung vergrößert sich nach STEINMETZ (*Z. physik. Chem.* 52, (1905) 460) das Vol. um  $0.04\%$ . Daraus ergibt sich für die über  $32^\circ$  stabile rhombische Modifikation die D. 2.228, also innerhalb der Fehlergrenze dieselbe wie für die pseudorhombische Modifikation. Es müssen daher die Messungen der pseudorhombischen Gebilde auf monokline Elemente (nach RIES  $a:b:c = 1.2207:1:0.7460$ ,  $\beta = 90^\circ 0'$ ) zurückgeführt werden, und man erhält für die Formen der beobachteten pseudorhombischen Modifikation  $b\{010\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $m\{430\}$ ,  $y\{232\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $c\{001\}$ . Sehr schmal wurden noch beobachtet  $x\{212\}$  und  $p\{210\}$ . Die Kristalle sind pseudohexagonal, indem einerseits  $y$  und  $m$ , andererseits  $o$  und  $p$  je eine pseudohexagonale Bipyramide mit der Basis  $b$  bilden.  $(100):(430) = 42^\circ 22' \frac{1}{2}$ ,  $(100):(210) = 31^\circ 28'$ ,  $(232):(232) = 87^\circ 22'$ ,  $(111):(11\bar{1}) = 64^\circ 58'$ ,  $(111):(111) = 44^\circ 26'$ ,  $(212):(212) = 35^\circ 18'$ ,  $(001):(232) = 51^\circ 55'$ ,  $(001):(111) = 44^\circ 1'$ ,  $(001):(212) = 35^\circ 33'$ ,  $(100):(232) = 67^\circ 47'$ ,  $(100):(111) = 63^\circ 54'$ ,  $(100):(212) = 60^\circ 9'$ . RIES. [Auch HJORTDAHL maß einige Winkel.] Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach  $b\{010\}$ , vollkommene nach  $a\{100\}$ , deutliche nach  $\{111\}$ . A. RIES (*Z. Kryst.* 39, (1904) 55). Negative Doppel-

brechung. Achsenebene senkrecht zu  $b\{010\}$ . Die zweite Mittellinie liegt in  $b\{010\}$  und bildet mit der Vertikalachse  $19\frac{1}{2}^\circ$ . Nach der Umwandlung in die rhombische Modifikation ist die Ebene der optischen Achsen  $a\{100\}$ , deren Normale die zweite Mittellinie, und der Achsenwinkel kleiner als vorher. Bei weiterer Temp.-Steigerung nimmt der Achsenwinkel langsam und stetig ab. RIES. Nach GROTH (*a. a. O.*, 497). — Schmp.  $227^\circ$  bis  $228^\circ$ . SKRAUP u. WIEGMANN. Wl. in W. und Alkohol. SIERSCH. — Gef. 38.0% Pt (ber. 38.1), SIERSCH; 36.94 (ber. 36.87), TAFEL; 37.27 (ber. 37.16). A. W. HOFMANN (*Ber.* 15, (1882) 768).

$\gamma$ ) *Mit Propylamin von fraglicher Konstitution.* — Aus den Bestandteilen. Man wäscht mit gewöhnlichem A. und trocknet bei  $100^\circ$ . — Orangegelbe kleine kristallinische Körner. — Gef. 5.98% N, 37.54 Pt (ber. 5.27, 37.22). E. DUVILLIER u. A. BUISINE (*Ann. Chim. Phys.* [5] 23, (1881) 304).

2. *Mit Dipropylaminchlorhydrat.*  $2(C_3H_7)_2NH.HCl.PtCl_4$ .  $\alpha$ ) *Mit Normal-Propyl.* — D.<sup>15</sup> 1.704. Monoklin prismatisch.  $a:b:c=0.908:1:0.993$ ;  $\beta=89^\circ 11'$ . J. A. LE BEL (*Compt. rend.* 125, (1897) 351). Nach GROTH (*a. a. O.*, 510):  $a:b:c=1.1164:1:2.5246$ ;  $\beta=90^\circ 14\frac{1}{2}'$ . A. RIES (*Z. Kryst.* 36, (1902) 337). Meist spitze rhombische Tafeln mit vorherrschenden  $d\{101\}$  und  $q\{011\}$ , untergeordneten  $r\{101\}$ ,  $o\{112\}$ ,  $\omega\{121\}$ ,  $s\{123\}$  und seltener  $c\{001\}$  und  $t\{013\}$ . Häufig Zwillinge nach  $d\{101\}$ .  $(101):(101)=47^\circ 38'$ ,  $(011):(011)=*136^\circ 47'$ ,  $(101):(121)=*63^\circ 46'$ ,  $(10\bar{1}):(11\bar{2})=42^\circ 59'$ ,  $(101):(123)=58^\circ 32'$ ,  $(101):(011)=81^\circ 28'$ ,  $(101):(011)=*81^\circ 22'$ ,  $(011):(123)=23^\circ 0'$ ,  $(011):(112)=38^\circ 27'$ ,  $(11\bar{2}):(11\bar{2})=80^\circ 5'$ . RIES. [Auch LE BEL maß die Winkel.] Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach  $d\{101\}$ , unvollkommene nach  $q\{011\}$ . Optische Achsenebene parallel  $b\{010\}$ ; erste Mittellinie fast senkrecht auf  $d\{101\}$ ;  $2E$  (gemessen in  $\alpha$ -Monobromnaphthalin bei  $20^\circ$ ) =  $74^\circ 14\frac{1}{2}'$  (Li),  $75^\circ 4\frac{1}{2}'$  (Na),  $75^\circ 25'$  (Ti). RIES. — Beim Erhitzen von Spaltungsblättchen nach  $d\{101\}$  auf  $89^\circ$  entsteht eine andere optisch zweiachsige Modifikation, kenntlich am plötzlichen Sinken der Doppelbrechung. Sie ändert sich bei weiterem Erhitzen, bis die Kristalle bei  $175^\circ$  unter Zers. schm., nicht mehr. A. RIES (*Z. Kryst.* 39, (1904) 58 [II]).

$\beta$ ) *Mit Iso-Propyl.* — Rotgelbe große Tafeln. SIERSCH (*a. a. O.*, 265). — D.<sup>15</sup> 1.834. Monoklin prismatisch.  $a:b:c=1.326:1:1.559$ .  $\beta=99^\circ 46'$ . Tafelförmige Kristalle der Kombination  $c\{001\}$ ,  $q\{012\}$ ,  $\omega\{111\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $d\{201\}$ ,  $z\{116\}$ .  $(012):(001)=*37^\circ 32'$ ,  $(111):(001)=*67^\circ 25'$ ,  $(11\bar{1}):(11\bar{1})=*95^\circ 0'$ ,  $(110):(001)=84^\circ 16'$ ,  $(201):(001)=58^\circ 47'$ ,  $(116):(001)=$  etwa  $20^\circ$ . LE BEL. S. a. RIES (*Z. Kryst.* 36, (1902) 340). Nach GROTH (*a. a. O.*, 513). — Ll. in A. und W., wl. in einem Gemisch von A. und Ae. — Gef. 32.16% Pt (ber. 32.2). SIERSCH.

$\gamma$ ) *Mit Normal- und Iso-Propyl.*  $2(C_3H_7.n).(C_3H_7.i).NH.HCl.PtCl_4$ . — Zwei Modifikationen, von denen die erste aus alkoh. Lsg. bei  $4^\circ$  bis  $5^\circ$ , die zweite aus wss. Lsg. bei gewöhnlicher Temp. entsteht. A. RIES (*Z. Kryst.* 36, (1902) 341 [I]; II). — Erste Modifikation: Monoklin prismatisch. Prismen  $m\{110\}$  mit den Endflächen  $r\{10\bar{1}\}$  und  $d\{101\}$ . Verwandelt sich bei gewöhnlicher Temp. sofort in eine heller gefärbte Modifikation (die zweite?).  $(110):(110)=93^\circ 18'$ ,  $(110):(10\bar{1})=67^\circ 42'$ . Vollkommene Spaltbarkeit nach  $m\{110\}$ . RIES. — Zweite Modifikation: D.<sup>15</sup> 1.790. LE BEL (*a. a. O.*) und bei P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig 1906*, I, 512). Monoklin prismatisch.  $a:b:c=2.5693:1:1.9155$ . RIES. Beobachtete Formen  $c\{001\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $\omega\{111\}$ ,  $\xi\{311\}$ ,  $z\{311\}$ ,  $n\{210\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $r\{101\}$ . LE BEL; RIES.  $(100):(001)=*82^\circ 13'$ ,  $(001):(101)=39^\circ 14'$ ,  $(001):(111)=*61^\circ 36'$ ,  $(111):(11\bar{1})=52^\circ 22'$ ,  $(11\bar{1}):(001)=66^\circ 5'$ ,  $(001):(311)=65^\circ 40'$ ,  $(001):(311)=42^\circ 9'$ ,  $(311):(111)=25^\circ 42'$ ,  $(111):(111)=37^\circ 52'$ ,  $(11\bar{1}):(311)=28^\circ 36'$ ,  $(11\bar{1}):(100)=74^\circ 29'$ ,  $(111):(100)=*67^\circ 38'$ ,  $(111):(210)=28^\circ 25'$ ,  $(101):(311)=49^\circ 41'$ . RIES. [Auch LE BEL maß die Winkel.] Vollkommene Spaltbarkeit nach  $c\{001\}$ . Optische Achsenebene  $b\{010\}$ . RIES. Nach GROTH.

3. *Mit Tripropylaminchlorhydrat.*  $2(C_3H_7)_3NH.HCl.PtCl_4$ . — Parallelogrammförmige Tafeln. H. MALBOT (*Ann. Chim. Phys.* [6] 13, (1888) 482). Auch dargestellt von LE BEL bei RIES (I, 355). Zwei Modifikationen, von denen die zweite aus w. wss. Lsg. über  $30^\circ$  erhalten wird. — Erste Modifikation: D. 1.649. Triklin pinakoidal.  $a:b:c=1.1753:1:0.9461$ .  $\alpha=86^\circ 35'$ ,  $\beta=94^\circ 46\frac{1}{2}'$ ,  $\gamma=83^\circ 54'$ . Aus Methylalkohol Kristalle der Kombination  $b\{010\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $\mu\{110\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $o\{112\}$ ,  $\omega\{112\}$ .  $(100):(110)=47^\circ 16'$ ,  $(110):(010)=48^\circ 52'$ ,  $(010):(110)=42^\circ 44'$ ,  $(110):(110)=*88^\circ 30'$ ,  $(110):(001)=*83^\circ 48'$ ,  $(001):(112)=33^\circ 50'$ ,

$\langle 001 \rangle : \langle 112 \rangle = 29^\circ 24'$ ,  $\langle 001 \rangle : \langle 110 \rangle = 89^\circ 29'$ ,  $\langle 010 \rangle : \langle 001 \rangle = 85^\circ 21'$ ,  $\langle 112 \rangle : \langle 010 \rangle = 74^\circ 56'$ ,  $\langle \bar{1}10 \rangle : \langle 112 \rangle = 83^\circ 54 \frac{1}{2}'$ ,  $\langle 112 \rangle : \langle 011 \rangle = 29^\circ 13'$ ,  $\langle 100 \rangle : \langle 112 \rangle = 65^\circ 51'$ ,  $\langle 112 \rangle : \langle \bar{1}12 \rangle = 44^\circ 12'$ . Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach  $a\{100\}$  und  $b\{010\}$ , deutliche nach  $\omega\{\bar{1}12\}$ . RIES (I, 355; II, 66). — Zweite Modifikation: D. 1.568. Rhombisch bipyramidal.  $a:b:c = 0.4829:1:0.4388$ . Die stark diamantglänzenden Kristalle werden nach dem Herausnehmen aus der Mutterlauge bald, spätestens in einigen Tagen, trübe. Sie gleichen hexagonalen Bipyramiden und zeigen die Formen  $o\{\bar{1}11\}$ ,  $\chi\{031\}$ , untergeordnet  $x\{3\bar{1}1\}$ .  $\langle 111 \rangle : \langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle = 89^\circ 29'$ ,  $\langle 111 \rangle : \langle \bar{1}\bar{1}1 \rangle = 36^\circ 8'$ ,  $\langle 031 \rangle : \langle 03\bar{1} \rangle = 74^\circ 27'$ ,  $\langle 111 \rangle : \langle 3\bar{3}1 \rangle = 26^\circ 22 \frac{1}{2}'$ ,  $\langle 031 \rangle : \langle 111 \rangle = 47^\circ 50'$ . Vollkommene Spaltbarkeit nach  $b\{010\}$ . RIES (I, 356). Nach GROTH (*a. a. O.*, 522). — Eine dritte, tetragonale, optisch positive Modifikation und die Umwandlungserscheinungen erwähnt und beschreibt RIES (II). — Gef. 28.25% Pt (ber. 28.32). MALBOT.

4. Mit Tetrapropylammoniumchlorid.  $2(C_3H_7)_4NCl, PtCl_4$ . — Sechs kristallographische Modifikationen. — Erste Modifikation: Stabil bei gewöhnlicher Temp. D. 1.515. Triklin pinakoidal.  $a:b:c = 1.0095:1:1.0198$ .  $\alpha = 93^\circ 4'$ ,  $\beta = 90^\circ 16'$ ,  $\gamma = 79^\circ 18'$ . Beobachtete Formen  $o\{\bar{1}11\}$ ,  $s\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ ,  $\omega\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ ,  $x\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ ,  $\mu\{\bar{1}10\}$ ,  $m\{\bar{1}10\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $c\{001\}$ .  $\langle 111 \rangle : \langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle = 71^\circ 56'$ ,  $\langle 111 \rangle : \langle \bar{1}\bar{1}1 \rangle = 69^\circ 17'$ ,  $\langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle : \langle \bar{1}\bar{1}1 \rangle = 71^\circ 22'$ ,  $\langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle : \langle 111 \rangle = 72^\circ 21'$ ,  $\langle \bar{1}10 \rangle : \langle 100 \rangle = 39^\circ 55'$ ,  $\langle 100 \rangle : \langle 110 \rangle = 50^\circ 44'$ ,  $\langle 010 \rangle : \langle \bar{1}10 \rangle = 39^\circ 22'$ ,  $\langle 110 \rangle : \langle \bar{1}10 \rangle = 89^\circ 21'$ ,  $\langle 001 \rangle : \langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle = 54^\circ 11'$ ,  $\langle 001 \rangle : \langle 111 \rangle = 51^\circ 25'$ ,  $\langle 111 \rangle : \langle 110 \rangle = 36^\circ 24'$ ,  $\langle 100 \rangle : \langle 001 \rangle = 90^\circ 16'$ ,  $\langle 100 \rangle : \langle 010 \rangle = 100^\circ 42'$ ,  $\langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle : \langle 001 \rangle = 59^\circ 30'$ ,  $\langle 001 \rangle : \langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle = 56^\circ 12'$ ,  $\langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle : \langle \bar{1}10 \rangle = 31^\circ 28'$ ,  $\langle \bar{1}10 \rangle : \langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle = 32^\circ 42 \frac{1}{2}'$ ,  $\langle 001 \rangle : \langle 110 \rangle = 87^\circ 49'$ ,  $\langle 111 \rangle : \langle \bar{1}10 \rangle = 88^\circ 10'$ ,  $\langle 100 \rangle : \langle 111 \rangle = 48^\circ 49'$ ,  $\langle 111 \rangle : \langle 010 \rangle = 50^\circ 24'$ . Vollkommene Spaltbarkeit nach  $o\{\bar{1}11\}$  und  $s\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ . Ebene der optischen Achsen nahe  $b\{010\}$ , eine Kante fast senkrecht zu  $a\{100\}$ ; Auslöschung auf  $s\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$  ungefähr parallel der Kante  $s:o$ . RIES (II, 69; I, 362; Z. *Kryst.* 49, (1911) 567 [III]). — Zweite Modifikation: Bildet sich unterhalb mittlerer Temp. und ist nur mkr. nachweisbar. Monoklin domatisch. RIES (III). — Dritte Modifikation: Stabil zwischen etwa  $30^\circ$  und  $117^\circ$ . D.<sup>17</sup> 1.49. Rhombisch bipyramidal.  $a:b:c = 0.7771:1:1.7820$ . Die in der Lsg. rot aussehenden Kristalle werden nach dem Herausnehmen in wenigen Minuten durch Umwandlung in die erste Modifikation undurchsichtig und rotgelb, behalten aber ihren Glanz. Beobachtete Formen  $c\{001\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $o\{\bar{1}11\}$ ,  $s\{\bar{1}12\}$ ,  $m\{\bar{1}10\}$ ,  $d\{102\}$ ,  $t\{104\}$ ,  $a\{100\}$ . Bei anderen Kristallen sind  $c\{001\}$  und  $b\{010\}$  gleich stark entwickelt, sodaß sie prismatischen Habitus erlangen.  $\langle 100 \rangle : \langle 102 \rangle = 41^\circ 10'$ ,  $\langle 001 \rangle : \langle 102 \rangle = 48^\circ 56'$ ,  $\langle 001 \rangle : \langle 111 \rangle = 71^\circ 1'$ ,  $\langle 111 \rangle : \langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle = 70^\circ 20'$ ,  $\langle 001 \rangle : \langle 104 \rangle = 20^\circ 43'$ ,  $\langle 001 \rangle : \langle 112 \rangle = 55^\circ 22'$ ,  $\langle 112 \rangle : \langle \bar{1}\bar{1}\bar{2} \rangle = 60^\circ 32'$ ,  $\langle 110 \rangle : \langle 110 \rangle = 75^\circ 45'$ . Vollkommene Spaltbarkeit nach  $c\{001\}$ . RIES (I, II, III). — Vierte Modifikation: Labil bei gewöhnlicher, stabiler bei mittlerer Temp. Pseudoregulär (-tetraedrisch-pentagonododekaedrisch). RIES (III). — Fünfte Modifikation: Stabil von etwa  $85^\circ$  aufwärts. Regulär, tetraedrisch-pentagonododekaedrisch. RIES (III). — Sechste Modifikation: Spaltungsblättchen der ersten Modifikation zeigen bei  $108^\circ$  Umwandlung in ein faseriges Aggregat dieser schwächer doppelbrechenden Modifikation, aus der bei gewöhnlicher Temp. wieder die erste zu entstehen scheint. Auch frisch aus der Lsg. genommene rhombische Kristalle liefern bei  $117^\circ$  diese Modifikation, über deren Kristallsystem nichts näheres bekannt ist. RIES (I, II, III). — Die Angabe, daß sich bei  $201^\circ$  noch eine optisch isotrope Modifikation bilde (RIES (I, II), beruht auf einem Irrtum. RIES (III). [Die Angaben bei RIES (I, II) nach GROTH (*a. a. O.*, 530)]. — Schmp.  $198^\circ$  bis  $199^\circ$ . RIES (III).

a<sup>5</sup>) Mit Methylpropylaminen. 1. Mit Dimethylaminchlorhydrat und Di-propylaminchlorhydrat.  $(CH_3)_2NH.HCl, (C_3H_7)_2NH.HCl, PtCl_4$ . — D.<sup>15</sup> 1.98. Rhombisch bipyramidal.  $a:b:c = 1.215:1:0.683$  (bzw.  $0.563:1:0.824$ ).  $\langle 101 \rangle : \langle 100 \rangle = 60^\circ 37'$ ,  $\langle 110 \rangle : \langle 100 \rangle = 50^\circ 30'$ . LE BEL. Nach GROTH (*a. a. O.*, 508).

2. Mit Monomethylmonopropylaminchlorhydrat.  $2(CH_3)(C_3H_7)NH.HCl, PtCl_4$ .

a) Mit Normal-Propyl. — Aus konz. Lsgg. sofort gelbe Nadelchen, aus verd.

nach längerer Zeit rote stärkere Nadeln. R. STÖRMER u. V. VON LEPEL (*Ber.* 29, (1896) 2113). D.<sup>15</sup> 1.968. Rhombisch bipyramidal.  $a:b:c = 1.1918:1:2.06817$  (nach LE BEL 0.572:1:0.839). Kombination  $a\{100\}$ ,  $d\{101\}$ ,  $m\{110\}$ , in einigen Kristallen Zwillinge nach  $d\{101\}$ .  $(101):(100) = 60^\circ 14'$ ,  $(110):(100) = 50^\circ 0'$ . Vollkommene Spaltbarkeit nach  $\{100\}$ . Dargestellt und gemessen von J. A. LE BEL (*Compt. rend.* 125, (1897) 351; *Z. Kryst.* 31, (1899) 64), in anderer Stellung berechnet von A. RIES (*Z. Kryst.* 36, (1902) 333). GROTH (*a. a. O.*, 508). Schm. bei  $200^\circ$  unter Zers. Ll. in W., wl. in h. A. — Gef. 35.01% Pt (ber. 35.01). STÖRMER u. VON LEPEL.

$\beta$ ) *Mit Iso-Propyl.* — D.<sup>15</sup> 1.94. Rhombisch bipyramidal.  $a:b:c = 0.8722:1:0.8243$ . Unvollkommen ausgebildete Kristalle (vielleicht Zwillinge?) der Kombination  $c\{010\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $s\{023\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $x\{223\}$ ,  $r\{201\}$ ,  $d\{101\}$ .  $(001):(101) = 43^\circ 23'$ ,  $(001):(201) = 62^\circ 11'$ ,  $(001):(011) = 39^\circ 30'$ ,  $(001):(111) = 51^\circ 22'$ ,  $(111):(1\bar{1}1) = 61^\circ 32'$ ,  $(001):(223) = 40^\circ 3'$ ,  $(001):(023) = 28^\circ 42'$ . Doppelbrechung fast Null. LE BEL; auch bei RIES (*a. a. O.*, 336). Nach GROTH.

3. *Mit Dimethylaminchlorhydrat und Dimethylmonopropylaminchlorhydrat.*  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}\cdot\text{HCl}, (\text{CH}_3)_2(\text{C}_3\text{H}_7)\text{N}\cdot\text{HCl}, \text{PtCl}_4$ . — VON LE BEL dargestellt. — D. 2.044. Monoklin prismatisch.  $a:b:c = 1.0504:1:0.9909$ ;  $\beta = 95^\circ 37'$ . Tafeln nach  $a\{100\}$  mit den Randflächen  $o\{111\}$ ,  $\omega\{1\bar{1}1\}$  und  $c\{001\}$ .  $(111):(1\bar{1}1) = 68^\circ 48'$ ,  $(111):(100) = 53^\circ 23'$ ,  $(111):(111) = 67^\circ 44'$ ,  $(111):(1\bar{1}\bar{1}) = 74^\circ 15'$ ,  $(111):(001) = 51^\circ 14'$ ,  $(111):(001) = 56^\circ 24'$ . Sehr deutliche Spaltbarkeit nach  $o\{111\}$ . Ebene der optischen Achsen  $b\{010\}$ , durch  $a\{100\}$  ein Achsenbild sichtbar. Rötlichgelb. RIES (*a. a. O.*, 349). Nach GROTH (*a. a. O.*, 518).

4. *Mit Monomethyldipropylaminchlorhydrat.*  $2(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{N}\cdot\text{HCl}, \text{PtCl}_4$ .  $\alpha$ ) *Mit Normal-Propyl.* — Aus W. orangefarbene 2 cm lange Nadeln. M. PASSON (*Ber.* 24, (1891) 1680). — VON LE BEL [bei RIES (*a. a. O.*, 354)] erhaltene sehr schöne große Kristalle haben D. 1.737 und sind ditetragonal bipyramidal.  $a:c = 1:1.09190$ . Kombination von  $a\{100\}$ ,  $d\{101\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $i\{112\}$ ,  $m\{110\}$ , zuweilen sehr schmal  $n\{210\}$ . Bei schneller Kristallisation langprismatische Kristalle von nur  $a\{100\}$  und  $d\{101\}$ .  $(001):(101) = 42^\circ 32'$ ,  $(101):(112) = 28^\circ 33'$ ,  $(001):(112) = 33^\circ 1'$ ,  $(112):(112) = 45^\circ 18\frac{1}{2}'$ ,  $(100):(120) = 63^\circ 31'$ . Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach  $a\{100\}$ . Nicht starke positive Doppelbrechung. Blutrot mit lebhaftem Pleochroismus:  $a$  hellgelb,  $c$  dunkelrot. Starker Diamantglanz. RIES. Nach GROTH (*a. a. O.*, 521). — Schm. noch nicht bei  $200^\circ$ . — Gef. 30.42% Pt (ber. 30.41). PASSON.

$\beta$ ) *Mit Iso-Propyl.* — VON LE BEL dargestellt. — D. 1.832. Rhombisch bipyramidal.  $a:b:c = 0.7393:1:1.1388$ . Rötlich trübe Kriställchen der Kombination  $m\{110\}$ ,  $o\{111\}$ .  $(110):(1\bar{1}0) = 72^\circ 57'$ ,  $(111):(1\bar{1}1) = 90^\circ 56'$ ,  $(111):(1\bar{1}\bar{1}) = 63^\circ 41'$ ,  $(111):(110) = 27^\circ 27'$ . Vollkommene Spaltbarkeit nach  $m\{110\}$ . D. 1.832. RIES. Nach GROTH (*a. a. O.*, 522).

$2(\text{CH}_3)_2\text{NH}\cdot\text{HCl}, \text{PtCl}_4$  verbindet sich zu gleichen Mol. mit  $2(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}\cdot\text{HCl}, \text{PtCl}_4$  und mit  $2(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)\text{NH}\cdot\text{HCl}, \text{PtCl}_4$ . J. A. LE BEL (*Bull. soc. chim.* [3] 5, (1891) 723).

5. *Mit Trimethylmonopropylammoniumchlorid.*  $2(\text{CH}_3)_3(\text{C}_3\text{H}_7)\text{NCl}, \text{PtCl}_4$ .  $\alpha$ ) *Mit Normal-Propyl.* — Man löst das Amin in mit einigen Tropfen HCl versetztem W., fällt mit  $\text{PtCl}_4$  krist. aus schwach salzsaurem W. um und läßt in der Leere über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bis zum konstanten Gew. stehen. T. LANGELI (*Gazz. chim. ital.* 16, (1886) 386). — Gelber kristallinischer Nd. LANGELI. — Vier Modifikationen: Eine pseudosymmetrische(-hexakistetraedrische) durch Abkühlung der dritten Modifikation auf etwa  $-180^\circ$ . Von ihr gehen Spaltblättchen nach  $\{111\}$  bei steigender Temp. schnell in eine zweite reguläre, höchst wahrscheinlich hexakistetraedrische Modifikation über. Die dritte pseudosymmetrische (-hexakisoktaedrische) Modifikation der D. 1.821 (LE BEL) wird aus W. durch Verdunsten über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei  $12^\circ$  erhalten, zeigt vollkommene Spaltbarkeit nach sämtlichen Pseudooktaederflächen und geht bei etwa  $17^\circ$  in die vierte reguläre, hexakisoktaedrische Modifikation von vollkommener Spaltbarkeit nach  $\{111\}$  über, die auch durch Abkühlen der h. wss. Lsg. erhalten wird. A. RIES (*Z. Kryst.* 49, (1911) 524). — Zers. sich bei etwa  $252^\circ$ . RIES.

	Berechnet	LANGELI. Gefunden	
C	23.54	23.58	
H	5.23	5.43	
Pt	31.80		31.79

β) *Mit Iso-Propyl.* — Granatrote lange wasserhaltige Prismen, die im Exsikator blaß werden und sich zers. Zur Analyse im Trockenschrank getrocknet. H. u. A. MALBOT (*Bull. soc. chim.* [37] 7, (1892) 137). — Zwei Modifikationen: Die erste reguläre, dyakisdodekaedrische der D.<sup>16</sup> 1.871 wird aus wss. Lsg. durch freiwilliges Verdunsten oder über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in einfach brechenden Oktaedern von vollkommener Spaltbarkeit nach {111} erhalten. Wandelt sich bei 11° und schneller bei noch höheren Temp. in die zweite rhombische (hexagonal berechnete) um. a : c = 1 : 1.2936. Von LE BEL dargestellte Kristalle der zweiten Modifikation besitzen die Form eines hexagonalen Prismas mit aufgesetzter Bipyramide gleicher Stellung und haben D. 1.74 (LE BEL). (10 $\bar{1}$ 0) : (10 $\bar{1}$ 1) = \*33° 48' ± 12', (10 $\bar{1}$ 1) : (01 $\bar{1}$ 1) = 48° 56'. RIES (*a. a. O.*, 526). — Schmp. 237°. RIES. — Gef. 31.94% Pt (ber. 32.19). MALBOT.

6. *Mit Dimethyldipropylammoniumchlorid.* 2(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>NCl, PtCl<sub>4</sub>. — Zwei Modifikationen, von denen die zweite durch Erhitzen der ersten auf 224° gebildet wird und beim Abkühlen wieder in die erste übergeht. — Erste Modifikation: Tetragonal, skalenoedrisch. a : c = 1 : 1.0470. D. (nach LE BEL) 1.745. Beobachtete Formen c{001}, o{111}, ω{1 $\bar{1}$ 1}, d{101}, m{110}, a{100}. Die Ausbildung sämtlicher Kristalle, die aus h. verd. HCl gewonnen werden, ist stets monoklin domatisch. (001) : (111) = \*55° 58', (111) : (1 $\bar{1}$ 1) = 71° 45', (100) : (111) = 54° 5 ± 10', (001) : (101) = 46° 21'. Vollkommene Spaltbarkeit nach dem Pseudooktaeder o{111}. Optisch vollkommen einachsigt. Positive Doppelbrechung. — Zweite Modifikation: Regulär, hexakistetraedrisch. — Wird bei 245° zers., bei 250° unter gleichzeitigem Schmelzen. RIES (*a. a. O.*, 547).

7. *Mit Monomethyltripropylammoniumchlorid.* 2(CH<sub>3</sub>)(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>NCl, PtCl<sub>4</sub>. — Fünf Modifikationen. Die erste entsteht aus w. W. von 60° abwärts und aus W. bei gewöhnlicher Temp. Die zweite wird aus W. zwischen 100° und 60° erhalten und bleibt auch außerhalb der w. Lsg. bei gewöhnlicher Temp., wahrscheinlich infolge von Unterkühlung, stabil. Die dritte bildet sich bei Mikrokristallisationen neben der zweiten, aus h. W. zwischen 60° und 70° nur schwierig; die vierte beim Erwärmen der dritten auf 112° bis 115° die fünfte beim Erwärmen der ersten auf 197°. [Näheres über die Umwandlungerscheinungen im Original.] — Erste Modifikation: Pseudosymmetrisch (-dyakisdodekaedrisch). D.<sup>17</sup> 1.647. Aus w. W. von vorwiegend oktaedrischem Habitus, mit untergeordnet ausgebildetem Pseudohexaeder, beim freiwilligen Verdunsten öfter große Kristalle von hexaedrischem Habitus mit breit ausgebildetem Pseudopentagondodekaeder {201} und sehr kleinem Pseudooktaeder. Die Kristalle sind teils undurchsichtig, teils lösen sie nicht oder undulös aus. (100) : (001) = 90° 2', (100) : (001) = 90° 1', (100) : (010) = 89° 43' (58'), (100) : (0 $\bar{1}$ 0) = 90° 11' (4'), (0 $\bar{1}$ 0) : (001) = 90° 55' (24'), (010) : (001) = 88° 39' (54'). Vollkommene Spaltbarkeit nach dem Pseudooktaeder. — Zweite Modifikation: Regulär, dyakisdodekaedrisch. D. 1.642 Von vorwiegend oktaedrischem oder rhombendodekaedrischem Habitus. An den oktaedrischen Individuen ist {111} entweder ausschließlich oder neben untergeordnetem {100} vorhanden. Öfter tritt, besonders bei B. aus h. Lsg. infolge langsamer Abkühlung, {201} hinzu. Bei Mikrokristallisationen entstehen daneben viele Kriställchen mit rhombendodekaedrischem Habitus, meist prismatisch nach {110} verlängert und zu Drillingen nach {011} vereinigt, untergeordnet o{111} und auch {201}. — Dritte Modifikation: Pseudoregulär (-hexakistetraedrisch). D. 1.635. Lebhaft doppelbrechende Kriställchen von

tetraedrischem oder oktaedrischem Habitus; aus h. W. kleine sandartige Aggregate. Spaltbarkeit wahrscheinlich nach dem Pseudooktaeder. Optisch zweiachsig; Achsenwinkel sehr klein. — Vierte Modifikation: Regulär, hexakistetraedrisch. — Fünfte Modifikation: Regulär, hexakisoktaedrisch. RIES (*a. a. O.*, 551). S. a. die Angaben von RIES bei P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig 1906, I, 481). — Schmp. 220°. RIES.

a<sup>6</sup>) *Mit Aethylpropylaminen. 1. Mit Monoaethylmonopropylaminchlorhydrat.*  $2(C_2H_5)(C_3H_7)NH.HCl, PtCl_4$ .  $\alpha$ ) *Mit Normal-Propyl.* — Orangegelbe Nadeln. E. COMANDUCCI u. M. ARENA (*Giorn. Farm. Chim.* 56, 385; *C.-B.* 1907 II, 1397). D.<sup>15</sup> 1.89. Rhombisch bipyramidal.  $a:b:c = 1.3287:1:0.7080$  (bzw. 0.531:1:0.752). Kombination  $m\{110\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $d\{101\}$ .  $(101):(101) = 56^\circ 4'$ ,  $(101):(100) = *61^\circ 58'$ ,  $(110):(100) = *53^\circ 2'$ ,  $(101):(110) = 73^\circ 35'$ . Deutliche Spaltbarkeit nach  $a\{100\}$  und  $m\{110\}$ . J. A. LE BEL (*Compt. rend.* 125, (1897) 351); auch bei A. RIES (*Z. Kryst.* 36, (1902) 336 [I]). Nach GROTH (*a. a. O.*, 509). S. a. RIES (*Z. Kryst.* 39, (1904) 57). Schmp. 198° bis 199°. COMANDUCCI u. ARENA.

$\beta$ ) *Mit Iso-Propyl.* — Beim Eindampfen der Lsg. rotgelbe Nadelchen. A. SCHUFTAN (*Ber.* 27, (1874) 1010). D.<sup>15</sup> 1.885. Monoklin prismatisch.  $a:b:c = 1.359:1:2.031$ ;  $\beta = 96^\circ 23'$  (bzw.  $83^\circ 37'$ ). Hellgelbe Kristalle der Kombination  $c\{001\}$ ,  $s\{013\}$ ,  $\omega\{11\bar{1}\}$ ,  $\chi\{112\}$ ,  $r\{10\bar{1}\}$ .  $(001):(111) = 71^\circ 36'$ ,  $(001):(112) = *49^\circ 10'$ ,  $(001):(101) = *60^\circ 41'$ ,  $(101):(111) = 49^\circ 49'$ ,  $(112):(112) = 74^\circ 40'$ ,  $(001):(013) = 33^\circ 45'$ . LE BEL; auch bei RIES (*Z. Kryst.* 39, (1904) 57 [II]). — Schmp. 180°. Ll. in W. — Gef. 20.40% C, 4.90 H, 33.33 Pt (ber. 20.56, 4.79, 33.33). SCHUFTAN.

Ein sehr bemerkenswertes Doppelsalz besteht aus 1 Mol.  $2C_2H_5NH_2.HCl, PtCl_4$  und 3 Mol.  $2(C_2H_5)(C_3H_7)NH.HCl, PtCl_4$ , wonach das Kristallmolekül der einzelnen Salze mindestens 4 Mol.  $PtCl_4$  enthalten müßte. J. A. LE BEL (*Bull. soc. chim.* [3] 5, (1891) 723).

2. *Mit Diaethylmonopropylaminchlorhydrat.*  $2(C_2H_5)_2(C_3H_7)N.HCl, PtCl_4$ . — Von LE BEL dargestellt. RIES (I, 353). — D. 1.805. Monoklin prismatisch.  $a:b:c = 0.7612:1:0.5201$ ;  $\beta = 102^\circ 31'$ . Beobachtete Formen  $m\{110\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $r\{20\bar{1}\}$ ,  $\omega\{11\bar{1}\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $o\{111\}$  [selten]. Langprismatische Kristalle. Von den Endflächen herrschen (001) und (201) vor; auch (111) bisweilen groß ausgebildet.  $(001):(201) = 62^\circ 12'$ ,  $(201):(110) = 52^\circ 16'$ ,  $(201):(11\bar{1}) = 34^\circ 12'$ ,  $(110):(011) = *79^\circ 59'$ ,  $(001):(111) = 44^\circ 32'$ ,  $(110):(110) = *73^\circ 14'$ ,  $(111):(111) = 50^\circ 12'$ ,  $(001):(011) = *26^\circ 55'$ ,  $(011):(111) = 33^\circ 59'$ ,  $(001):(111) = 35^\circ 26'$ ,  $(011):(111) = 28^\circ 32'$ . Vollkommene Spaltbarkeit nach  $m\{110\}$ , ziemlich vollkommene nach  $c\{001\}$ . Negative Doppelbrechung. Optische Achsen ebene  $b\{010\}$ . Die erste Mittellinie bildet etwa  $31^\circ$  im stumpfen Winkel  $\beta$ ; auf  $\{001\}$  steht die eine der optischen Achsen annähernd senkrecht.  $2E =$  etwa  $85^\circ$ . Dispersion sehr stark,  $\rho < \nu$ . RIES. Nach GROTH (*a. a. O.*, 521).

3. *Mit Monoaethyldipropylaminchlorhydrat.*  $2(C_2H_5)(C_3H_7)_2N.HCl, PtCl_4$ . — Von LE BEL dargestellt. RIES (I, 355). — Orangegelbe Kristalle. COMANDUCCI u. ARENA. D. 1.726. Ditetragonal bipyramidal.  $a:c = 1:0.9094$ . Prismen  $a\{100\}$  mit  $o\{111\}$  oder Kombination derselben Formen mit  $i\{112\}$  und  $d\{101\}$ .  $(100):(101) = 47^\circ 41'$ ,  $(101):(111) = 34^\circ 2'$ ,  $(112):(111) = 19^\circ 23'$ ,  $(112):(101) = 28^\circ 19'$ ,  $(112):(112) = *44^\circ 58'$ ,  $(112):(112) = 65^\circ 32'$ . Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach  $a\{100\}$ . Nicht starke positive Doppelbrechung. Blutrot mit sehr schwachem Pleochroismus:  $c$  dunkelrot,  $a$  etwas heller und gelblich. Lebhafter Diamantglanz. RIES. Nach GROTH (*a. a. O.*, 522). Wandelt sich bei  $107^\circ$  in eine zweite Modifikation um. Rückumwandlung beim Abkühlen zwischen  $78^\circ$  und  $88^\circ$ . RIES. — Schmp.  $175^\circ$ . COMANDUCCI u. ARENA. — Ll. in W., unl. in Ae.-A. — Gef. 29.14% Pt (ber. 29.14). M. PASSON (*Ber.* 24, (1891) 1681).

$2(C_2H_5)_3N.HCl, PtCl_4$  und  $2(C_3H_7)_3N.HCl, PtCl_4$  verbinden sich zu gleichen Mol. miteinander. J. A. LE BEL (*Bull. soc. chim.* [3] 5, (1891) 723).

4. *Mit Triäthylmonopropylammoniumchlorid.*  $2(C_2H_5)_3(C_3H_7)NCl, PtCl_4$ . — Aus der konz. wss. Lsg. in dunkelorange-roten schönen harten Oktaedern.

O. MENDIUS (*Ann.* 121, (1862) 138). Wurde auch von LE BEL erhalten. A. RIES (*Z. Kryst.* 49, (1911) 549 [III]). — Zwei Modifikationen. — Erste Modifikation: Monoklin prismatisch, zum Teil pseudosymmetrisch.  $a:b:c = 0.9774:1:0.9450$ ;  $\beta = 91^\circ 21'$ . D. 1.710. RIES; LE BEL. Beobachtete Formen  $o\{111\}$ ,  $\omega\{11\bar{1}\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $a\{100\}$ , wovon die letzten beiden untergeordnet; stets Zwillinge nach  $\{110\}$ , außerdem mit Zwillinglamellen nach  $\{011\}$  und  $\{101\}$  bzw.  $\{10\bar{1}\}$ . Die Flächen der aus der Lsg. entnommenen Kristalle sind glatt und einheitlich spiegelnd, werden aber bei gewöhnlicher Temp. uneben und höckerig, wohl infolge eines allmählichen Ueberganges in mimetische Gebilde.  $(001):(111) = *54^\circ 8'$ ,  $(001):(111) = *52^\circ 53'$ ,  $(111):(111) = *67^\circ 45'$ ,  $(111):(11\bar{1}) = 72^\circ 54'$ ,  $(111):(111) = 70^\circ 14'$ ,  $(100):(111) = 54^\circ 15'$ ,  $(100):(11\bar{1}) = 55^\circ 32'$ . Ziemlich vollkommene Spaltbarkeit nach  $o\{111\}$  und  $\omega\{11\bar{1}\}$ . Ebene der optischen Achsen senkrecht zur Symmetrieebene. Die Kristalle werden beim Erhitzen auf  $104^\circ$  regulär und optisch isotrop, ohne daß im Verlaufe des Erwärmens eine B. von Lamellen aufträte. Die Doppelbrechung nimmt dabei bis Null ab. — Zweite Modifikation: Regulär, hexakistetraedrisch. Wurde infolge Unterkühlung einige Male aus h. Lsg. erhalten. Die Kristalle wandeln sich außerhalb der h. Lsg. sofort um, werden trübe und hellgelb. [Einzelheiten und Angaben über Mikrokristallisation im Original.] RIES. — Bei etwa  $235^\circ$  zersetzt. RIES. Zll. in W. und A., unl. in Ae. MENDIUS. — Gef. 28.42 u. 28.22% Pt (ber. 28.28). MENDIUS.

5. Mit *Diaethyldipropylammoniumchlorid*.  $2(C_2H_5)_2(C_3H_7)_2NCl, PtCl_4$ . — Drei Modifikationen. — Erste Modifikation: Aus h. W. durch langsames Abkühlen oder aus wss. Lsg. bei gewöhnlicher Temp. Monoklin prismatisch, pseudodyakisidodekaedrisch.  $a:b:c = 0.9883:1:0.9574$ ;  $\beta = 91^\circ 51'$ . RIES (III, 556). D.<sup>16</sup> 1.677. RIES; LE BEL bei RIES. Beobachtete Formen  $c\{001\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $\omega\{11\bar{1}\}$ ,  $r\{101\}$ . Pseudooktaeder oder seltener auch Pseudokubooktaeder, mit stets vorherrschender oktaedrischer Form. Bisweilen ist auch  $r\{101\}$  ausgebildet, während  $o\{101\}$  nie auftritt. Wohl verborgene mimetische Struktur.  $(001):(111) = *52^\circ 56'$ ,  $(001):(111) = *54^\circ 39'$ ,  $(111):(111) = *69^\circ 58'$ ,  $(111):(11\bar{1}) = 68^\circ 3'$ ,  $(001):(100) = 88^\circ 19'$ ,  $(100):(111) = 54^\circ 6'$ ,  $(100):(111) = 55^\circ 42'$ ,  $(001):(101) = 43^\circ 19'$ . Vollkommene Spaltbarkeit nach  $o\{111\}$  und  $\omega\{11\bar{1}\}$ . Optisch zweiachsig; die eine der optischen Achsen schief auf  $c\{001\}$ . — Zweite Modifikation: Beim Erhitzen der ersten auf  $101^\circ$ . Wandelt sich beim Abkühlen wieder in diese um. Regulär, dyakisidodekaedrisch. — Dritte Modifikation: Aus h. konz. wss. Lsg. Pseudohexakistetraedrisch. Pseudotetraeder, -triakistetraeder und -hexakistetraeder. Wandelt sich mit dem Wachsen der Kristalle bei weiterem Abkühlen schnell in die Formen der ersten Modifikation um. — [Ueber Mikrokristallisation s. das Original.] — Schm. unter schwacher Zers. bei  $220^\circ$ . RIES.

6. Mit *Monoaethyltripropylammoniumchlorid*.  $2(C_2H_5)(C_3H_7)_3NCl, PtCl_4$ . — Wurde von RIES (III, 563) und J. A. LE BEL [bei RIES] erhalten. — Sechs (bzw. [s. unten] acht) Modifikationen. — Erste Modifikation: Aus wss. Lsg. bei  $10^\circ$ . Pseudokubisch (-tetraedisch-pentagondodekaedrisch). Labile Kubooktaeder mit vollkommener Spaltbarkeit nach dem Pseudooktaeder. — Zweite Modifikation: Durch freiwillige Verdunstung wss. Lsgg. bei  $15^\circ$  bis  $10^\circ$ . Triklin.  $a:b:c = 1.2837:1:1.4666$ ;  $\alpha = 90^\circ 5'$ ,  $\beta = 93^\circ 20'$ ,  $\gamma = 90^\circ 12'$ . RIES. D.<sup>17</sup> 1.570. RIES; LE BEL.  $m\{210\}$ ,  $\mu\{2\bar{1}0\}$ ,  $r\{101\}$ ,  $\rho\{10\bar{1}\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $\kappa\{0\bar{1}1\}$ ,  $o\{012\}$ ,  $\tau\{014\}$ ,  $o\{212\}$ ,  $p\{2\bar{1}2\}$ ,  $\omega\{212\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $n\{110\}$ ,  $\nu\{110\}$ . Kristalle etwas nach der c-Achse verlängert. [Abbildungen und Näheres im Original.]  $(001):(101) = *50^\circ 38'$ ,  $(001):(101) = *46^\circ 52'$ ,  $(001):(011) = *55^\circ 40'$ ,  $(101):(011) = 67^\circ 23'$ ,  $(101):(011) = 69^\circ 0'$ ,  $(001):(014) = 20^\circ 4'$ ,  $(001):(012) = 36^\circ 5'$ ,  $(101):(212) = 26^\circ 25'$ ,  $(210):(2\bar{1}0) = 65^\circ 6'$ ,  $(210):(101) = 51^\circ 35'$ ,  $(210):(101) = 49^\circ 35'$ . — Dritte Modifikation: Aus w. salzsaurer Lsg. beim Abkühlen auf etwa  $25^\circ$  bis  $30^\circ$  und auf gewöhnliche Temp. Mimetisch pseudokubisch. D.<sup>17</sup> 1.571. Mimetische, aus vielen Lamellen nach  $c\{001\}$  und  $n\{110\}$  aufgebaute Täfelchen nach  $c\{001\}$ , stets mit Scheinflächen des Pseudooktaeders; auch  $a\{100\}$  öfter.  $(001):(111) = *55^\circ 58'$ ,  $(111):(111) = 71^\circ 42'$ . Vollkommene Spaltbarkeit nach dem Pseudooktaeder. Optisch zweiachsig; Achsenwinkel klein; eine optische Achse fast genau senkrecht auf  $c\{001\}$ . — Vierte Modifikation: Stabil zwischen gewöhnlicher und mittlerer Temp. Regulär,

tetraedrisch-pentagonododekaedrisch. D.<sup>17</sup> 1.638. — Fünfte Modifikation: Durch Abkühlung h. salzsaurer Lsgg. Regulär, dyakisdodekaedrisch. Meist nur Oktaeder, zuweilen auch kleine Flächen von {201}. Vollkommene Spaltbarkeit nach {111}. — Sechste Modifikation: Stabil von 116° an aufwärts. Regulär, hexakistetraedrisch. — Die Umwandlungserscheinungen [Näheres s. im Original] lassen auf noch zwei weitere Modifikationen, eine pseudotetragonale und eine tetragonale, schließen. [Ueber Makro- und Mikrokristallisationsverhältnisse s. das Original.] — Schmp. 212°. RIES. S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig 1906*, I, 481).

a<sup>7</sup>) Mit Methyläthylpropylaminen. 1. Mit Monomethylmonoäthylmonopropylaminchlorhydrat.  $2(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_7)\text{N.HCl.PtCl}_4$ . — Von LE BEL dargestellt. A. RIES (*Z. Kryst.* **36**, (1902) 350). — D. 1.882. Ditetragonale bipyramidal.  $a : c = 1 : 0.9149$ .  $a\{100\}$ ,  $d\{101\}$ ,  $i\{112\}$ , letztere beide im Gleichgewicht, oder  $i$  vorherrschend.  $(112) : (\bar{1}\bar{1}2) = 65^\circ 48'$ ,  $(100) : (112) = 67^\circ 25'$ . Deutliche Spaltbarkeit nach  $c\{001\}$ . Schwache positive Doppelbrechung. Rot, mit schwachem Pleochroismus:  $c$  dunkelrot,  $a$  heller gelblichrot. RIES. Nach GROTH (*a. a. O.*, 521).

2. Mit Monomethylmonoäthyl- und Dipropylaminchlorhydrat.  $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH.HCl}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH.HCl.PtCl}_4$ . — D.<sup>15</sup> 1.89. J. A. LE BEL (*Compt. rend.* **125**, (1897) 351).  $a : b : c = 1.256 : 1 : 0.701$ , GROTH (*a. a. O.*, 473);  $0.558 : 1 : 0.796$ . LE BEL.

3. Mit Dimethylmonoäthylmonopropylammoniumchlorid.  $2(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_7)\text{NCl.PtCl}_4$ . — Zwei Modifikationen. — Erste Modifikation: Pseudosymmetrisch (-hexakisoktaedrisch). Durch langsames Verdunsten der wss. Lsg. über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei etwa  $10^\circ$  in Pseudooktaedern mit einzelnen Flächen des Pseudohexaeders; aus dem schwedischen Topfe durch langsame Abkühlung nur sternförmig gehäufte Aggregate kleiner Kriställchen. Vollkommene Spaltbarkeit nach dem Pseudooktaeder. [Beobachtete Winkel und Einzelheiten im Original.] A. RIES (*Z. Kryst.* **49**, (1911) 540). D. 1.812. J. A. LE BEL bei RIES. — Zweite Modifikation: Regulär, hexakisoktaedrisch. Durch Erhitzen der ersten Modifikation auf  $103^\circ$ . Rückumwandlung bei  $90^\circ$ . — Zers.-Punkt  $256^\circ$ . — Gef. (in Kristallen der ersten Modifikation) 30.23% Pt (ber. 30.27). RIES.

4. Mit Monomethyldiäthylmonopropylammoniumchlorid.  $2(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_3\text{H}_7)\text{NCl.PtCl}_4$ . — Es konnten, wie auch die Base dargestellt wurde, verschiedene chemisch isomere Verbb. nicht erhalten werden. — Drei kristallographische Modifikationen. — Erste Modifikation: Aus h. W. durch Abkühlung oder durch Verdunsten der wss. Lsg. bei gewöhnlicher Temp. Monoklin prismatisch, pseudodyakisdodekaedrisch.  $a : b : c = 1.1233 : 1 : 1.4583$ ;  $\beta = 90^\circ 45' \frac{1}{2}$ .  $c\{001\}$ ,  $r\{101\}$ ,  $q\{10\bar{1}\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $x\{112\}$ ,  $y\{\bar{1}\bar{1}2\}$ .  $(001) : (101) = 51^\circ 55'$ ,  $(001) : (\bar{1}01) = 52^\circ 52'$ ,  $(001) : (011) = 55^\circ 33'$ ,  $(101) : (011) = 69^\circ 53'$ ,  $(101) : (011) = 69^\circ 33'$ ,  $(101) : (112) = 35^\circ 50'$ ,  $(001) : (112) = 44^\circ 10'$ . Ziemlich spröde. Vollkommene Spaltbarkeit nach den Pseudooktaederflächen  $d$ ,  $r$  und  $q$ . Achsenebene senkrecht zur Symmetrieebene;  $b$  ist zweite Mittellinie. — Zweite Modifikation: Aus h. stark konz. Lsg. in W. durch Abkühlen auf  $88^\circ$ , oder aus der vorigen Modifikation durch Erhitzen auf  $78^\circ$  bis  $79^\circ$ . Regulär, dyakisdodekaedrisch. Oktaeder, die sich nach Entnahme aus der Lsg. alsbald umwandeln. — Dritte Modifikation: Aus h. wss. Lsg. Pseudoregulär (-hexakistetraedrisch). Labile Tetraeder. [Angaben über Mikrokristallisation im Original.] — Längeres Erhitzen auf  $250^\circ$  zers. RIES (*a. a. O.*, 546).

5. Mit Monomethylmonoäthylpropylammoniumchlorid.  $2(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NCl.PtCl}_4$ . — Drei Modifikationen. — Erste Modifikation: Pseudodyakisdodekaedrisch; bei gewöhnlicher Temp. labil in mkr. Formen. — Zweite Modifikation: Pseudosymmetrisch (-hexakistetraedrisch). D. 1.712 (LE BEL). Bei hohen oder gewöhnlichen Temp. aus wss. Lsg. pseudosymmetrische, von Lamellen nach dem Pseudorhombendodekaeder durchsetzte Pseudooktaeder; bei Mikrokristallisationen Pseudotetraeder, die schließlich zu



Pseudooktaedern auswachsen. Vollkommene Spaltbarkeit nach dem Pseudooktaeder. — Dritte Modifikation: Regulär, hexakistetraedrisch. Aus der zweiten Modifikation durch Erhitzen auf 108°. Beim Abkühlen tritt bei 98° durch Unterkühlung wieder die doppelbrechende erste Modifikation auf. — Zers.-Punkt 228°. RIES (*a. a. O.*, 551).

a<sup>8</sup>) *Mit Butylaminen.* 1. *Mit Monobutylaminchlorhydrat.* 2(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)NH<sub>2</sub>.HCl, PtCl<sub>4</sub>. α) *Mit Normal-Butyl.* — Goldgelbe Blätter, AD. LIEBEN u. A. ROSSI (*Ann.* 158, (1871) 175); orangegelbe glänzende rhombische Blättchen oder zugespitzte tafelfartige Säulen, aus h. W. umkristallisierbar, E. LINNEMANN u. V. VON ZOTTA (*Ann.* 162, (1872) 5); aus sd. W. goldgelbe atlasglänzende Blättchen. J. ZÜBLIN (*Ber.* 10, (1877) 2084). — D. 2.010. Rhombisch bi-pyramidal. a : b : c = 1.1171 : 1 : 0.6660. Beim langsamen Abkühlen einer sd. gesättigten wss. Lsg. Kristalle mit a{100}, b{010}, n{210}, m{110}, o{111}; zuweilen noch untergeordnet y{212} und q{012}; ferner auch x{232}, l{410}, z{230}; außerdem verzerrte Kristalle vom Aussehen hexagonaler Pyramiden. (010):(210) = 60° 55', (100):(110) = 48° 10', (010):(410) = 74° 20', (100):(230) = 59° 28', (010):(111) = 60° 16', (111):(111) = 59° 28', (010):(212) = 74° 3', (212):(212) = 31° 53', (100):(111) = 63° 40', (111):(111) = 52° 45', (111):(111) = 83° 36', (012):(012) = 36° 38', (010):(232) = 49° 26'. Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach b{010}. Rotgelb. Schwache negative Doppelbrechung. Achsenebene c{001}; erste Mittellinie Achse b. 2E = 37° 30' (Li), 37° 34' (Na). A. RIES (*Z. Kryst.* 39, (1904) 52). Nach P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig 1906, I, 500). — Wl. in k. W., LIEBEN u. ROSSI, LINNEMANN u. VON ZOTTA; zll. in w. W., l. in A., LIEBEN u. ROSSI; fast unl. in k. Alkohol. LINNEMANN u. VON ZOTTA. — Gef. 35.21% Pt (ber. 35.35), LIEBEN u. ROSSI; 35.48, LINNEMANN u. VON ZOTTA; 35.19, ZÜBLIN; 35.25 (ber. 35.04), RIES.

β) *Mit Iso-Butyl.* — Aus den Bestandteilen. Man reinigt durch Umkristallisieren aus W. und Waschen mit Alkohol. E. DUVILLIER u. A. BUISINE (*Ann. Chim. Phys.* [5] 23, (1881) 302). — Gelbe Täfelchen. DUVILLIER u. BUISINE. Aus der konz. Lsg. des Chlorhydrats der Base auf Zusatz von PtCl<sub>4</sub> goldgelbe glänzende Schuppen, aus sd. A. mkr. rhombische Tafeln. E. LINNEMANN (*Ann.* 162, (1872) 24). — Monoklin domatisch. a : b : c = 1.6909 : 1 : 5.0293. β = 90° 50'. Dünne, nach der b-Achse verlängerte Tafeln; durch sehr langsames Abkühlen der h. wss. Lsg. entweder c{001}, γ{001}, d{201}, δ{201}, o{111}, ω{111} oder mit c{205}, i{112}; untergeordnet noch s{203}, r{207} und t{2.0.11}. (201):(001) = 79° 31', (111):(001) = 80° 42', (111):(111) = 116° 18', (205):(001) = 50° 22', (203):(001) = 62° 34', (207):(001) = 39° 55', (112):(001) = 70° 32', (111):(205) = 60° 32', (111):(201) = 62° 16'. Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach c{001}. Ebene der optischen Achsen fast genau parallel a{100}; erste Mittellinie ungefähr senkrecht auf c{001}. RIES (*Privatmitteilung*) bei GROTH (*a. a. O.*, 500). — Ll. in Alkohol. DUVILLIER u. BUISINE.

	Berechnet	DUVILLIER u. BUISINE.	LINNEMANN. Gefunden	HOFMANN.
N	5.01	5.27		
Pt	35.36	35.26	35.09	35.21

HOFMANN (*Ber.* 15, (1882) 770).

γ) *Mit tertiärem Butyl.* — Man dampft die gemischten Lsgg. des Chlorhydrats der Base und von PtCl<sub>4</sub> ein, zieht den trocknen k. Rückstand mit wenig A. aus, löst in k. A. und läßt verdunsten. LINNEMANN (*a. a. O.*, 22). Man dampft das Gemenge der Bestandteile in wss. Lsg. ein, reinigt durch mehrmaliges Ausziehen des trocknen Rückstands mit etwas k. abs. A. und trocknet auf dem Wasserbad. B. BRAUNER (*Ann.* 192, (1878) 73). — Gelbes, LINNEMANN, hell orangegelbes Pulver, beim Verdunsten der wss. Lsg. an der Luft bis 10 mm lange schwertförmige monokline Prismen. BRAUNER. D. 1.903. Monoklin prismatisch. a : b : c = 1.9388 : 1 : 0.9297. β = 99° 50'. Beobachtete Formen a{100}, c{001}, o{111}, ω{111}, m{210}. o und c fehlen oft. (100):(001) =

\*80°10', ( $\bar{1}11$ ):(001) = \*52°35', (111):(1 $\bar{1}1$ ) = \*89°48', (111):(001) = 47°19', (111):(100) = 63°12', ( $\bar{1}1\bar{1}$ ):(100) = 75°10', (210):(100) = 30°63'. Vollkommene Spaltbarkeit nach a {100}. Schwache negative Doppelbrechung; optische Achsenebene b {010}; deutliche geringe Dispersion. RIES bei GROTH (*a. a. O.*, 501). — Zwl. in k. A., ll. in sd. Krist. beim längeren Stehen solcher Lsgg. sehr leicht. BRAUNER. — Gef. 34.89% Pt (ber. 35.3), LINNEMANN; 34.80 (ber. 35.33), BRAUNER; 35.14 (ber. 35.01). M. FREUND u. F. LENZE (*Ber.* 24, (1891) 2164).

2. Mit Dibutylaminchlorhydrat.  $2(C_4H_9)_2NH.HCl.PtCl_4$ .  $\alpha$ ) Mit Normal-Butyl. — Gelbe lange Nadeln. Schm. in w. W. vor dem Lösen. Wl. in k. W. — Gef. 29.35% Pt (ber. 29.44). LIEBEN u. ROSSI.

$\beta$ ) Mit Iso-Butyl. — 1. Man gießt konz.  $PtCl_4$ -Lsg. in eine gesättigte alkoh. Lsg. des Chlorhydrats der Base, wobei beträchtliche Erwärmung eintritt, läßt über Nacht stehen, wäscht mit Ae. und trocknet bei 110°. H. MALBOT (*Compt. rend.* 104, (1887) 367; *Ann. Chim. Phys.* [6] 13, (1888) 498). — 2. Aus dem Filtrat von  $CH_2[N(C_4H_9)_2]_2.2HCl.PtCl_4$ , oder beim Erhitzen der mit  $PtCl_4$  versetzten salzsauren Lsg. von  $CH_3[N(C_4H_9)_2]_2$  zum Sieden. A. EHRENBURG (*J. prakt. Chem.* [2] 36, (1887) 125). — Dunkelrote kannelierte lange Prismen. MALBOT.  $D^{15}$  1.62.  $a:b:c = 0.9895:1:2.5684$  (bzw.  $0.901:1:1.113$ );  $\beta = 88^\circ 9'$  (bzw.  $86.34^\circ$ ). J. A. LE BEL (*Compt. rend.* 125, (1897) 351). (Ber. für pseudotetragonale Aufstellung von A. RIES (*Z. Kryst.* 39, (1904) 61)). Die Kristalle sind tafelförmig nach d {101} und zeigen außerdem q {011}, e {001}, s {013}, x {112}, r {201}. (001):(01) = \*70°33', (01):(201) = \*32°8', (001):(01) = \*68°43', (001):(013) = 40°15', (01):(011) = 83°16', LE BEL, (001):(112) = etwa 59°21', (01):(013) = 75°49'. RIES. Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach d {101}. Ebene der optischen Achsen b {010}. Rötlichgelb. LE BEL; RIES. Nach GROTH (*a. a. O.*, 516). — Schmp. 212° bis 213°. EHRENBURG. Viel löslicher als Verb. 3,  $\beta$ ). MALBOT. — Gef. 28.50% C, 4.17 N, 6.11 H, 29.47 Pt (ber. 28.61, 4.17, 5.96, 29.51). MALBOT.

3. Mit Tributylaminchlorhydrat.  $2(C_4H_9)_3N.HCl.PtCl_4$ .  $\alpha$ ) Mit Normal-Butyl. — Zu Gruppen vereinigte kleine Nadeln. Schm. in w. W. Wl. in k., etwas mehr l. in w. W.; l. in A. — Gef. 25.19% Pt (ber. 25.23). LIEBEN u. ROSSI.

$\beta$ ) Mit Iso-Butyl. — Aus alkoh. Lsg. bei freiwilligem Verdunsten rubinfarbige stark glänzende modifizierte Prismen. MALBOT (*a. a. O.*, 368). — Zwei Modifikationen, von denen die erste unter 14°, die zweite über 14°, beide nebeneinander bei 14° auskristallisieren. RIES bei GROTH (*a. a. O.*, 526). — Erste Modifikation: D. 1.512. Kubisch, dyakisdodekaedrisch. Oktaeder oder Kombinationen mit untergeordnetem Pentagondodekaeder {201}. Keine deutliche Spaltbarkeit. RIES. — Zweite Modifikation: D. 1.473. Pseudotetragonale Tafeln mit c {001}, d {101}, q {011}, o {112}, r {103}. Sie bestehen aus 4 nach {100} und {010} verwachsenen Sektoren, die selbst wieder aus Zwillinglamellen nach denselben Flächen und nach {001} zusammengesetzt sind. Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach c {001}, deutliche nach d {101} und q {011}. Ziemlich starke positive Doppelbrechung. Die Achsenebene der Lamellen bildet 45° mit den Ebenen {100} und {010}. Erste Mittelnie senkrecht zu {001}.  $2E =$  etwa 15°. RIES. Nach GROTH (*a. a. O.*, 526). — Wl. in W. und Alkohol. MALBOT. — Gef. 36.36% C, 3.68 N, 7.43 H, 25.27 Pt (ber. 36.78, 3.57, 7.15, 25.28). MALBOT.

4. Mit Tetra-iso-butylammoniumchlorid.  $2(C_4H_9)_4NCl.PtCl_4$ . — Zwei Modifikationen. — Erste Modifikation: Aus stark salzsaurem Lsg. bei Zimmer-Temp. Monoklin prismatisch, pseudotetragonal.  $a:b:c = 1.0179:1:2.5287$ ;  $\beta = 93^\circ 38\frac{1}{2}'$ .  $e$  {101},  $q$  {011},  $c$  {001},  $r$  {101}. Stets dicktaflig nach  $e$  {101},  $c$  {001} oft stark ausgebildet. (001):(01) = \*71°14', (001):(01) = \*64°58', (001):(011) = \*65°23', (01):(011) = 82°50'. Vollkommene Spaltbarkeit nach  $e$  {101}. Auslöschung auf  $r$  {101} parallel der Diagonalen des von  $q$  {011} und  $e$  {101} gebildeten Rhombus. Beim Erhitzen nur schwache Abnahme der Doppelbrechung, nicht Bildung einer neuen Modi-

fikation. — Zweite Modifikation: Scheidet sich neben der ersten bei  $11^{\circ}$  aus, scheint aber bei etwas höherer Temp., etwa  $20^{\circ}$ , stabiler zu sein. Rhombisch oder monoklin.  $a:b:c = 1.5204:1:0.9439$ . Die Kristalle sind länglich lineal oder tafelig von quadratischem Umriß und pseudooktaedrischem Habitus.  $a\{100\}$ ,  $r\{101\}$ ,  $m\{110\}$ .  $(100):(110) = *56^{\circ}40'$ ,  $(100):(101) = *58^{\circ}10'$ ,  $(110):(101) = 73^{\circ}11'$ . [Ueber die Erscheinungen der Mikrokristallisation mit Andeutungen weiterer Modifikationen s. das Original.] — Schmp.  $162^{\circ}$ . Zll. in W. Die wss. und die salzsaure Lsg. entmischen sich beim Eindunsten. A. RIES (*Z. Kryst.* **49**, (1911) 582).

$\alpha^9$ ) Mit Methylbutylaminen. 1. Mit Monomethylmonobutylaminchlorhydrat.  $2(\text{CH}_3)(\text{C}_4\text{H}_9)\text{NH}_2\cdot\text{HCl}, \text{PtCl}_4$ .  $\alpha$ ) Mit Normal-Butyl. — Aus wss. Lsg. Bündel orangegelber feiner langer Nadeln, die zur Analyse bei  $110^{\circ}$  getrocknet wurden. Schmp.  $203^{\circ}$ . Ll. in W., weniger l. in A.; unl. in Ae. — Gef. 33.60% Pt (ber. 33.31). A. P. N. FRANCHIMONT u. H. VAN ERP (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **14**, (1895) 323).

$\beta$ ) Mit Iso-Butyl. — Rote starke Prismen; aus der alkoh. Lsg. durch Ae. gelbe feine Nadelchen. R. STÖRMER u. V. VON LEPEL (*Ber.* **29**, (1896) 2116). D. <sup>15</sup> 1.860. Rhombisch.  $a:b:c = 0.516:1:0.792$ .  $\{110\}$ ,  $\{011\}$ ,  $\{010\}$ ,  $\{101\}$ . J. A. LE BEL (*Compt. rend.* **125**, (1897) 351); auch bei GROTH (*a. a. O.*, 474). — Schmp.  $192^{\circ}$ . Sll. in W., schwerer l. in h. A.; unl. in Ae. — Gef. 33.14% Pt (ber. 33.33). STÖRMER u. VON LEPEL.

2. Mit Trimethylmonobutylammoniumchlorid.  $2(\text{CH}_3)_3(\text{C}_4\text{H}_9)\text{NCl}, \text{PtCl}_4$ .  $\alpha$ ) Mit Normal-Butyl. — Zwei Modifikationen. — Erste Modifikation: Bei freiwilligem Verdunsten der wss. Lsg. bei Zimmer-Temp. oder durch Abkühlung der etwa  $50^{\circ}$  w. Lsgg. auf gewöhnliche Temp. Regulär, dyakisdodekaedrisch. RIES (*a. a. O.*, 537). D. 1.795. J. A. LE BEL (*Compt. rend.* **110**, (1890) 140). Da das Salz swl. in W. und anderen Lösungsmitteln ist, wurden nur sehr kleine sehr spröde Kristalle erhalten. Makroskopisch nur Oktaeder, die öfter aus Zwillingen nach  $\{101\}$  bestehen; nach dem Oktaeder vollkommene Spaltbarkeit. An einzelnen Kristallen zum Teil anomale Doppelbrechung einzelner Teile, die beim Erhitzen auf  $226^{\circ}$  verschwindet und beim Abkühlen auf  $190^{\circ}$  wieder erscheint. — Zweite Modifikation: Konnte nur auf mkr. Wege nachgewiesen werden. Scheidet sich aus nicht zu konz. h. wss. Lsgg. ab. Regulär, hexakistetraedrisch. Scharf begrenzte einzelne Tetraeder oder Häufchen von solchen. Bei Abkühlung des Tropfens auf  $60^{\circ}$  erscheint daneben die erste Modifikation, während die zweite noch einige Zeit bestehen bleibt. — Zers.-Punkt  $259^{\circ}$ . RIES. S. a. GROTH (*a. a. O.*, 480).

$\beta$ ) Mit Iso-Butyl. — Zwei enantiotrope Modifikationen, stark doppelbrechende Nadeln und Oktaeder. LE BEL. — Vier Modifikationen. — Erste Modifikation: Bei  $10^{\circ}$  durch freiwilliges Verdunsten. D. <sup>17</sup> 1.751. Pseudosymmetrisch (-dyakisdodekaedrisch). Klare Pseudooktaeder, wonach vollkommene Spaltbarkeit. Optisch zweiachsig, mittelstarke Doppelbrechung. — Zweite Modifikation: Aus der ersten beim Erhitzen auf  $66^{\circ}$ . Vermutlich triklin. Wirrfaseriges doppelbrechendes Aggregat. — Dritte Modifikation: Beim Verdunsten eines h. Tropfens der wss. Lsg. Regulär, dyakisdodekaedrisch. Mkr. Oktaeder und rechtwinklig gestrickte Formen, in Drillingen und Vierlingen, die beim Abkühlen doppelbrechend werden. Aus h. wss. Lsg. auch in makroskopischen Oktaedern. — Vierte Modifikation: Stabil von  $167^{\circ}$  an aufwärts, zwischen  $144^{\circ}$  und  $167^{\circ}$  metastabil. Regulär, hexakistetraedrisch. [Näheres über die Umwandlungsercheinungen im Original.] — Schmp.  $220^{\circ}$ . RIES (*a. a. O.*, 538). S. a. GROTH (*a. a. O.*, 480).

3. Mit *Monomethyltri-iso-butylammoniumchlorid*.  $2(\text{CH}_3)(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{NCl}, \text{PtCl}_4$ . — Drei Modifikationen. — Erste Modifikation: Aus W. durch freiwilliges Verdunsten bei etwa  $16^\circ$ . D.<sup>15</sup> 1.696. Rhombisch? (pseudo-tetragonal).  $a:b:c = 0.9915:1:0.8772$ . Beobachtet  $r\{101\}$  und  $q\{011\}$ . Die teils pyramidalen, teils nach der a- oder b-Achse kurzprismatisch ausgebildeten Kriställchen sind durch Zwillingbildung vielfach geknickt.  $(101):(\bar{1}01) = *83^\circ 0'$ ,  $(011):(\bar{0}11) = *82^\circ 31'$ ,  $(101):(011) = 56^\circ 20'$ . Anscheinend optisch zweiaxig. — Zweite Modifikation: Durch freiwilliges Verdunsten der Lsg. in konz. HCl bei  $17^\circ$  bis  $18^\circ$ . D.<sup>18</sup> 1.642. Monoklin prismatisch.  $a:b:c = 1.0538:1:2.5487$ ;  $\beta = 93^\circ 50 \frac{1}{2}'$ . Die mehr oder weniger nach  $\rho\{101\}$  dünntafeligen Kristalle zeigen außerdem noch  $q\{011\}$ ,  $c\{001\}$  und  $\tau\{103\}$ .  $(001):(\bar{1}01) = *70^\circ 51'$ ,  $(001):(103) = *40^\circ 22'$ ,  $(001):(011) = *68^\circ 32'$ ,  $(\bar{1}01):(011) = 96^\circ 52'$ . Vollkommene Spaltbarkeit nach  $\rho\{101\}$ . Wandelt sich beim Erhitzen in ein doppelbrechendes Mosaik um. — Dritte Modifikation: Stabil von gewöhnlicher bis höherer Temp. Nur mkr. nachweisbar. Regulär, dyakisidodekaedrisch. [Ueber Mikrokristallisation s. das Original.] — Schmp.  $174^\circ$ . RIES (*a. a. O.*, 574).

$a^{10}$  Mit *Aethylbutylaminen*. 1. Mit *Monoaethylmonobutylaminchlorhydrat*.  $2(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_4\text{H}_9)\text{NH.HCl}, \text{PtCl}_4$ .  $\alpha$ ) Mit *Normal-Butyl*. — Zwei kristallographische Modifikationen. — Aus wss. Lsgg. bei gewöhnlicher Temp. scheidet sich anfangs allein die kubische Modifikation ab. Dann beginnt daneben die B. der rhombischen, bis plötzlich sämtliche kubischen Kristalle verschwinden und nur die rhombischen weiterwachsen. A. RIES (*Z. Kryst.* 36, (1902) 342). — Kubische Modifikation: Reguläre Oktaeder mit untergeordneten Flächen von  $\{110\}$  und  $\{211\}$ , anscheinend hexakistetraedrisch. RIES. — Rhombische Modifikation: D.<sup>15</sup> 1.826. Rhombisch bipyramidal.  $a:b:c = 0.4949:1:0.7181$ . J. A. LE BEL (*Compt. rend.* 125, (1897) 351).  $q\{011\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $d\{101\}$ ,  $s\{032\}$ ,  $c\{001\}$ . Prismatischer Habitus.  $s\{032\}$  fehlt bisweilen. U. Mk. sehr häufig Zwillinge nach  $m\{110\}$ .  $(110):(010) = *63^\circ 40'$ ,  $(011):(010) = *54^\circ 19'$ ,  $(101):(10\bar{1}) = 69^\circ 4'$ ,  $(032):(010) = 43^\circ 7'$ . Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach  $b\{010\}$ , ziemlich vollkommene nach  $a\{100\}$ , deutliche nach  $c\{001\}$ . Ziemlich starke positive Doppelbrechung. Achsenebene  $c\{001\}$ ; erste Mittellinie Achse  $a$ ;  $2E = 90 \frac{1}{2}^\circ$  (Na), Dispersion ziemlich stark,  $\rho < v$ . Blutrot. Diamantglanz. Spaltungsblättchen nach  $b\{010\}$  zeigen Pleochroismus: dunkelgelb — hellgrünlichgelb. RIES. Nach P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig 1906, I, 513).

$\beta$ ) Mit *Iso-Butyl*. — D.<sup>15</sup> 1.804.  $a:b:c = 0.998:1:1.160$ ;  $\beta = 90^\circ$ . LE BEL. Ditetragonal bipyramidal.  $a:c = 1:2.3285$ . Spitze Bipyramiden  $d\{101\}$  mit untergeordnetem  $m\{110\}$ .  $(101):(10\bar{1}) = *46^\circ 28'$ ,  $(101):(011) = 81^\circ 4'$ . Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach  $d\{101\}$ , unvollkommene nach  $c\{001\}$ . Positive Doppelbrechung. Rotgelb. Diamantglanz. RIES (*a. a. O.*, 343). Nach GROTH (*a. a. O.*, 514). — Schm. bei  $201^\circ$  unter Zers. Zll. in W., weniger l. in A. — Gef. 31.78% Pt (ber. 31.78). W. MARCKWALD u. A. VON DROSTE-HUELSHOFF (*Ber.* 32, (1899) 562).

$\gamma$ ) Mit *Sekundär-Butyl*. — D.<sup>15</sup> 1.814.  $a:b:c = 0.576:1:0.875$ . Komplizierte rhombische Zwillinge. LE BEL.

2. Mit *Monoaethyldi-iso-butylaminchlorhydrat*.  $2(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{N.HCl}, \text{PtCl}_4$ . — Von LE BEL dargestellt. RIES (*a. a. O.*, 357). — Zwei Modifikationen. — Erste Modifikation: D. 1.680. Monoklin prismatisch.  $a:b:c = 1.0490:1:0.6237$ ;  $\beta = 91^\circ 40'$ . Das von LE BEL dargestellte Prod. bildet aus Methyl- oder Aethylalkohol die Kombination  $m\{110\}$ ,  $d\{101\}$ ,  $r\{10\bar{1}\}$ ,  $q\{011\}$ , seltener  $a\{100\}$  und  $b\{010\}$ ; zuweilen  $d$ ,  $r$  und  $q$  gleich groß und einer tetragonalen Bipyramide ähnlich. Aus h. wss. oder alkoh. Lsg. bei sehr langsamer Abkühlung außerdem  $o\{111\}$ . Häufig Zwillinge nach  $a\{100\}$ . Mkr. auch Zwillinge nach  $d$  oder  $r$ .  $(110):(\bar{1}10) = *92^\circ 43'$ ,  $(100):(010) = 58^\circ 6'$ ,  $(101):(\bar{1}01) = 61^\circ 26 \frac{1}{2}'$ ,  $(110):(101) = *68^\circ 35'$ ,  $(101):(011) = 42^\circ 51'$ ,  $(110):(\bar{1}01) = *70^\circ 8'$ ,  $(101):(011) = 43^\circ 31'$ ,  $(011):(\bar{0}11) = 63^\circ 40'$ ,  $(111):(011) = 27^\circ 54'$ ,  $(110):(111) = 48^\circ 29'$ ,  $(111):(011) = 51^\circ 20'$ . Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach  $m\{110\}$ . Ziemlich starke Doppelbrechung; optische Achsenebene  $b\{010\}$ ;  $2E = 102^\circ$ ; Dispersion  $\rho < v$ , sehr stark.

Blutrot, mit lebhaftem Pleochroismus: durch  $m\{110\}$  parallel  $c$  orangefarben, senkrecht  $c$  hellgelb. Starker Diamantglanz. — Zweite Modifikation: D. 1.563. Rhombisch bipyramidal.  $a:b:c=0.9470:1:2.5670$ . Aus h. gesättigter Lsg. beim langsamen Abkühlen rote, lebhaft glänzende durchsichtige Kristalle,  $d\{101\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $c\{001\}$ , vom Aussehen spitzer tetragonaler Bipyramiden. Die gewöhnlich vorhandene Basis meist klein, bisweilen auch groß, sodaß die Form dicktaflig erscheint. Häufig Verzerrungen mit kleinen unteren, sehr großen oberen Flächen. Beim schnellen Abkühlen der heiß gesättigten Lsg. Zwillinge nach  $\{110\}$ .  $(101):(10\bar{1})=40^\circ 30'$ ,  $(011):(01\bar{1})=42^\circ 34'$ ,  $(101):(011)=82^\circ 23'$ . Ziemlich vollkommene Spaltbarkeit nach  $c\{001\}$ , weniger vollkommene nach  $b\{010\}$ . Positive Doppelbrechung, schwächer als bei der ersten Modifikation. Starke Dispersion,  $\rho > v$ .  $2E=110^\circ$  (geschätzt). RIES. Nach GROTH (*a. a. O.*, 524).

3. Mit *Triaethylmonobutylammoniumchlorid*.  $2(C_2H_5)_3(C_4H_9)NCl, PtCl_4$ .  
 $\alpha$ ) Mit *Normal-Butyl*. — Zwei Modifikationen. — Erste Modifikation: Aus wss. Lsg. durch Verdunsten über  $H_2SO_4$  bei Zimmer-Temp. (1) und aus nicht zu h. wss. Lsg. (2). Regulär, tetraedrisch-pentagonododekaedrisch. D.<sup>15</sup> 1.629. Nach (1) Oktaeder, bisweilen auch (bei  $11^\circ$ ) Kubooktaeder; nach (2) gestrickte Aggregate von kleinen Kriställchen, bei mkr. Ausbildung Tetraeder und Tetraederzwillinge oder sechsstrahlige Sterne, auch Oktaeder; makroskopische Aggregate bestehen stets aus Oktaedern. Vollkommene Spaltbarkeit nach  $\{111\}$ . — Zweite Modifikation: Aus sehr h. wss. Lsg. beim Abkühlen. Auch bei Zimmer-Temp. metastabil. Regulär, dyakisdodekaedrisch. D.<sup>17</sup> 1.647. Vollkommene Spaltbarkeit nach  $\{111\}$ . — Schmp.  $220^\circ$ . A. RIES (*Z. Kryst.* 49, (1911) 557).

$\beta$ ) Mit *Iso-Butyl*. — Drei kristallographische Modifikationen. — Erste Modifikation: Nur mkr. beim Eindunsten eines Tropfens auf dem Objektglas. Pseudotetraedrisch-pentagonododekaedrisch. — Zweite Modifikation: Mkr. aus h. wss. Lsg. in kleinen Kriställchen. Regulär, tetraedrisch-pentagonododekaedrisch. D.<sup>18</sup> 1.628. — Dritte Modifikation: Durch Verdunsten der wss. Lsg. bei Zimmer-Temp. Monoklin prismatisch, pseudoregulär.  $a:b:c=1.6025:1:2.2128$ ;  $\beta=90^\circ 31'$ . RIES (*a. a. O.*, 559). D. 1.602. RIES; LE BEL bei RIES.  $r\{101\}$ ,  $q\{\bar{1}01\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $s\{102\}$ ,  $\sigma\{\bar{1}02\}$ . Die Kristalle sind langprismatisch pseudohexagonal nach der  $c$ - oder  $b$ -Achse; oder beide Achsen sind im Gleichgewicht.  $(001):(101)=53^\circ 45'$ ,  $(001):(\bar{1}01)=54^\circ 26'$ ,  $(110):(\bar{1}01)=64^\circ 40'$ ,  $(110):(101)=64^\circ 32'$ ,  $(110):(\bar{1}10)=64^\circ 5'$ ,  $(001):(\bar{1}02)=35^\circ 2'$ ,  $(001):(102)=34^\circ 33'$ . Deutliche Spaltbarkeit nach  $r\{101\}$  und  $q\{\bar{1}01\}$ . [Ueber Mikrokristallisation s. das Original.]. — Schmp.  $215^\circ$ . Ll. in Wasser. RIES.

4. Mit *Monoethyltri-iso-butylammoniumchlorid*.  $2(C_2H_5)(C_4H_9)_3NCl, PtCl_4$ . — Die Kristallisation der Verb. ist wegen Entmischung der wss. Lsg. sehr erschwert. — In makroskopischen Kristallen konnte nur eine Modifikation [s. unten] erhalten werden, die beim Erhitzen auf  $36^\circ$  bis  $37^\circ$  in eine tetragonale übergeht. [Angaben über Mikrokristallisation mit zwei weiteren Modifikationen s. im Original.]. — Mimetisch (pseudotetragonal). D.<sup>17</sup> 1.562. Beim Eindunsten wss. Lsgg. bei etwa  $16^\circ$  pseudoquadratische, stark geknickte und vielfach durcheinander gewachsene Täfelchen. Beim Abkühlen von  $20^\circ$  auf  $15^\circ$  sehr häufig kreuzförmige Durchwachsungen. Vollkommene Spaltbarkeit nach  $c\{001\}$ . — Schmp.  $170^\circ$ . RIES (*a. a. O.*, 577).

$a^{11}$ ) Mit *Monomethylmonoethylmono-iso-butylaminchlorhydrat*.  $2(CH_3)(C_2H_5)(C_4H_9)N.HCl, PtCl_4$ . — Schm. unter Zers. bei  $197^\circ$ . Zll. in W., wl. in A. — Gef. 30.43% Pt (ber. 30.46). W. MARCKWALD u. A. VON DROSTE-HUELSHOFF (*Ber.* 32, (1899) 562).

$a^{12}$ ) Mit *Propylbutylaminen*. 1. Mit *Monopropylmonobutylaminchlorhydrat*.  $2(C_3H_7)(C_4H_9)NH.HCl, PtCl_4$ .  $\alpha$ ) Mit *Normal-Propyl- und Iso-Butyl*. — Orangefarbige Kristalle. W. MARCKWALD (*Ber.* 32, (1899) 3509). —

D.<sup>15</sup> 1.702. J. A. LE BEL (*Compt. rend.* 125, (1897) 351). Monoklin prismatisch.  $a:b:c=1.0954:1:2.6017$  (bzw.  $0.942:1:1.008$ );  $\beta=90^\circ 16'$  (bzw.  $87^\circ 34'$ ). LE BEL (für die hier gegebene Stellung ber. von A. RIES (*Z. Kryst.* 36, (1902) 345)).  $d\{101\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $r\{10\bar{1}\}$ ,  $o\{11\bar{2}\}$ ,  $\omega\{121\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $t\{0113\}$ ,  $\tau\{103\}$ ,  $s\{123\}$ ,  $m\{110\}$ . RIES. (001):(011) =  $69^\circ 3'$ , (101):(011) =  $81^\circ 24'$ , (101):(101) =  $45^\circ 38'$ , (001):(013) =  $40^\circ 56'$ , (101):(001) =  $67^\circ 5'$ , (013):(101) =  $72^\circ 42'$ , (101):(103) =  $74^\circ 33'$ . LE BEL. Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach  $d\{101\}$ . Ebene der optischen Achsen  $b\{010\}$ ; erste Mittellinie fast senkrecht zu  $d\{101\}$ . RIES. Nach P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig 1906, I, 515). — Schmp.  $187^\circ$  bis  $188^\circ$ . Mäßig l. in k. W.; ll. in h. W. und in A. — Gef. 30.6% Pt (ber. 30.5). MARCKWALD.

$\beta$ ) Mit *Iso-Propyl- und Iso-Butyl*. — Von LE BEL dargestellt. A. RIES (*Z. Kryst.* 39, (1904) 61 [II]). — D. 1.678. LE BEL. Zeigt die tetragonalen Formen  $a\{100\}$  und  $d\{101\}$  mit  $a:d=47^\circ 10'$  (daraus  $a:c=1:0.927$ ). Unvollkommene Spaltbarkeit nach  $a\{100\}$ . Positive Doppelbrechung. RIES. Nach GROTH (*a. a. O.*, 475).

2. Mit *Monopropyl-di-iso-butylaminchlorhydrat*.  $2(C_3H_7)(C_4H_9)_2NHCl, PtCl_4$ . — Zwei Modifikationen. Das von LE BEL dargestellte Prod. liefert beim Verdunsten der Lsg. bei gewöhnlicher Temp. bald die erste, bald die zweite Modifikation, zuweilen beide gleichzeitig. Aus w. Lsgg. bildet sich nur die zweite. RIES (II, 64; s. a. *Z. Kryst.* 36, (1902) 359 [wo die Verb. aber als n.-Salz angegeben ist]). — Erste Modifikation: D. 1.580. Monoklin prismatisch.  $a:b:c=0.9248:1:0.8167$ ;  $\beta=93^\circ 48'$ . Die Kristalle sind tafelförmig nach  $b\{010\}$  und zeigen  $o\{111\}$  und  $\omega\{11\bar{1}\}$  im Gleichgewichte, untergeordnet  $c\{001\}$  und  $a\{100\}$ . (111):(111) =  $61^\circ 18'$ , (111):(111) =  $64^\circ 30'$ , (111):(111) =  $68^\circ 45'$ , (100):(111) =  $57^\circ 18'$ , (100):(111) =  $54^\circ 4'$ , (001):(111) =  $48^\circ 30'$ , (001):(111) =  $52^\circ 4'$ . Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach  $\omega\{11\bar{1}\}$ . Rotgelb. Starker Diamantglanz. — Zweite Modifikation: D. 1.555. Monoklin prismatisch.  $a:b:c=1.0517:1:2.7425$ ;  $\beta=90^\circ 15'$ .  $d\{101\}$ ,  $r\{10\bar{1}\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $t\{013\}$ ,  $\tau\{103\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $c\{001\}$ . Kristalle stets mehr oder weniger nach der Symmetrieachse verlängert;  $d$  und  $r$  herrschen vor; bisweilen ist  $c$  größer ausgebildet, sodaß die Kristalle das Aussehen von langen nach der  $b$ -Achse gestreckten Rechtecken haben. Sehr häufig kreuzförmige Durchdringungszwillinge nach  $\{110\}$ , wodurch, bei gegenseitiger Durchwachsung der einzelnen Individuen, B. rostartiger Gestalten. (101):(001) =  $69^\circ 14'$ , (001):(101) =  $68^\circ 48'$ , (101):(100) =  $20^\circ 54'$ , (001):(011) =  $69^\circ 58'$ , (101):(011) =  $82^\circ 48'$ , (101):(011) =  $83^\circ 9'$ , (001):(103) =  $41^\circ 2'$ , (001):(013) =  $42^\circ 32'$ . Vollkommene Spaltbarkeit nach  $c\{001\}$ , deutliche nach  $d\{101\}$ . Positive Doppelbrechung; optische Achsen ebene  $b\{010\}$ ; die erste Mittellinie bildet mit der Normalen zu  $c\{001\}$   $84^\circ 4'$ ;  $2E=104\frac{1}{2}^\circ$ . Gelbrot. RIES. Nach GROTH (*a. a. O.*, 526). — Gef. 30.40% Pt bei der ersten, 30.32 bei der zweiten Modifikation (ber. 30.51). RIES (II).

3. Mit *Tripropylmonobutylammoniumchlorid*.  $2(C_3H_7)_3(C_4H_9)NCl, PtCl_4$ . — U. Mk. erfolgt in h. wss. Lsg. bei schwacher Abkühlung zuerst Entmischung, dann bildet sich eine reguläre Modifikation in eisblumenähnlichen Aggregaten, hierauf lange, schwach bis mittelstark doppelbrechende Nadeln neben einer pseudotetragonalen Modifikation (die auch makroskopisch erhalten wurde,  $c:d=72^\circ 43'$  bis  $72^\circ 57'$ ,  $c:q=72^\circ 10'$  bis  $72^\circ 18'$ , von vollkommener Spaltbarkeit nach  $c$ ) und schließlich bei gewöhnlicher Temp. eine labile Modifikation in spindelförmigen Nadeln. A. RIES (*Z. Kryst.* 49, (1911) 573).

4. Mit *Monopropyltri-iso-butylammoniumchlorid*.  $2(C_3H_7)(C_4H_9)_3NCl, PtCl_4$ . — Drei Modifikationen. — Erste Modifikation: Durch Verdunsten der wss. Lsg. bei  $11^\circ$  bis  $12^\circ$ . Mit einer oberen Stabilitätsgrenze von etwa  $12^\circ$  bis  $17^\circ$ . D.<sup>16</sup> 1.509. Regulär. Symmetriegrad unbekannt ( $x$ ). Große Oktaeder, öfter mit untergeordnetem Hexaeder. Unvollkommene bis deutliche Spaltbarkeit nach  $\{111\}$ . Wandelt sich bei Zimmer-Temp. in 24 Stunden, schneller noch bei ganz mäßigem Erwärmen in die zweite Modifikation um. — Zweite Modifikation: Durch Abkühlen h. wss. Lsgg. auf mittlere oder Zimmer-Temp. Mimetisch (pseudotetragonal). Fläche quadratische Täfelchen mit  $c\{001\}$ ,  $r\{101\}$ ,  $q\{101\}$  und  $q\{011\}$  als Scheinflächen. (001):(011) =  $73^\circ 34'$ , (001):(011) =  $73^\circ 7'$ , (001):(101) =  $73^\circ 5'$ , (001):(101) =  $73^\circ 32'$ . Vollkommene Spaltbarkeit nach  $c\{001\}$ . Diagonale Aus-

Lösung. — Dritte Modifikation: Aus der zweiten durch Erhitzen auf  $49^{\circ}$  bis  $50^{\circ}$ . Tetragonal. [Mikrokristallisation im Original.] Rückumwandlung bei  $46^{\circ}$ . Schmp.  $168^{\circ}$ . RIES (*a. a. O.*, 580).

$a^{13}$  Mit Monoäthylmonopropyl mono-iso-butylaminchlorhydrat.  $2(C_2H_5)(C_3H_7)(C_4H_9)N.HCl.PtCl_4$ . — Von LE BEL dargestellt. A. RIES (*Z. Kryst.* **36**, (1902) 357). — D. 1.732. Ditetragonal bipyramidal.  $a:c = 1:0.9171$ .  $a\{100\}$ ,  $d\{201\}$ , selten  $q\{101\}$ .  $(201):(201) = *122^{\circ}48'$ ,  $(201):(021) = 75^{\circ}51'$ . Unvollkommene Spaltbarkeit nach  $a\{100\}$ . Positive Doppelbrechung. Lebhafter Diamantglanz. RIES. Nach GROTH (*a. a. O.*, 523).

$a^{14}$  Mit Monomethylmonoäthylmonopropylmono-iso-butylammoniumchlorid.  $2(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7)(C_4H_9)NCl.PtCl_4$ . — Fünf Modifikationen. — Erste Modifikation: Durch Verdunsten der wss. Lsg. über  $H_2SO_4$  bei  $11^{\circ}$ . Pseudosymmetrisch (-tetraedrisch-pentagondodekaedrisch). A. RIES (*Z. Kryst.* **49**, (1911) 560). D. 1.635, LE BEL bei RIES, 1.637. RIES. Mimetische Pseudooktaeder mit Kantenwinkeln zwischen  $70^{\circ}13'$  und  $70^{\circ}49'$ . Jedenfalls identisch mit der Modifikation, für die LE BEL (*Compt. rend.* **112**, (1891) 725; *Ber.* **33**, (1900) 1004) das Achsenverhältnis  $a:b:c = 0.996:1:0.992$  angibt. Ziemlich vollkommene Spaltbarkeit nach den Pseudooktaederflächen. Stabil von  $+29^{\circ}$  an; vielleicht metastabil bis zur Temp. der fl. Luft. Bei sehr tiefen Temp. schwach zitronengelb bis fast farblos. — Zweite Modifikation: Aus h. wss. Lsg. durch Abkühlen. Stabil oberhalb  $29^{\circ}$ . Regulär, tetraedrisch-pentagondodekaedrisch. Reguläre Oktaeder, die sich außerhalb der w. Lsg. sehr schnell umwandeln. Vollkommene Spaltbarkeit nach  $\{111\}$ . — Dritte Modifikation: Aus heißer gesättigter Lsg. zwischen etwa  $100^{\circ}$  und  $75^{\circ}$ . Konnte durch Abkühlung im schwedischen Topfe nicht erhalten werden. Regulär, dyakisdodekaedrisch. Gestrickte charakteristische Aggregate. — Vierte Modifikation: Beobachtet zwischen  $20^{\circ}$  (metastabil) und  $170^{\circ}$ . Nur durch starkes Erhitzen und Wiederabkühlen der ersten und zweiten Modifikation. Pseudosymmetrisch (-hexakistetraedrisch). Mimetische doppelbrechende Oktaeder. — Fünfte Modifikation: Stabil oberhalb  $173^{\circ}$ . Nur ebenso wie die vierte Modifikation darstellbar. Regulär, hexakistetraedrisch. — [Angaben über Mikrokristallisation und Umwandlungserscheinungen im Original.] RIES. — Schm. bei sehr vorsichtigem langsamem Erhitzen bei  $212^{\circ}$  bis  $213^{\circ}$ , RIES, unter Zers. bei  $236$ . Lf. in W., wl. in A. — Gef. 26.9% Pt (ber. 26.9). W. MARCKWALD und A. VON DROSTE-HUELSHOFF (*Ber.* **32**, (1899) 563).

$a^{15}$  Mit Amylaminen. 1. Mit Monoamylaminchlorhydrat.  $2(C_5H_{11})NH_2.HCl.PtCl_4$ .  $\alpha$  Mit Normal-Amyl. — Aus dem Gemisch der konz. Lsgg. von Amylaminchlorhydrat und  $PtCl_4$  auf Zusatz von A. Man krist. aus W. um. A. WURTZ (*Ann.* **76**, (1850) 335; *Ann. Chim. Phys.* [3] **30**, (1850) 443). Durch Behandlung von Amylamin mit überschüssigem  $PtCl_4$ . GR. WILLIAMS (*J. prakt. Chem.* **89**, (1863) 61). [Es ist nicht erwiesen, welches Amylamin WURTZ und WILLIAMS in Händen hatten.] — Goldgelbe Blättchen. WURTZ; WILLIAMS; O. MENDIUS (*Ann.* **121**, (1862) 143). — Dihexagonal bipyramidal.  $a:c = 1:1.1633$ . Aus wss. Lsg. sehr dünne Blättchen. Nur bei äußerst langsamer Abkühlung w. Lsgg. meßbare Täfelchen von  $c\{0001\}$ ,  $o\{10\bar{1}1\}$ ,  $x\{30\bar{3}2\}$ .  $(10\bar{1}1):(0001) = *53^{\circ}20'$ ,  $(30\bar{3}2):(0001) = 63^{\circ}41'$ . Vollkommene Spaltbarkeit nach  $c\{0001\}$ . Negative Doppelbrechung. RIES (*Privatmitteilung*) bei GROTH (*a. a. O.*, 501). — L. in W. beim Erwärmen, etwas l. in Alkohol. MENDIUS.

	Berechnet	WURTZ.	WILLIAMS. Gefunden		MENDIUS.	HOFMANN.
C	20.47	20.47				
H	4.77	4.85				
Pt	33.66		33.48	34.13	33.91	33.40
Cl	36.33	35.88				

A. W. HOFMANN (*Ber.* 15, (1882) 775).

β) *Mit Iso-Amyl.* β<sup>1</sup>) *Inaktiv.* — Aus h. W. Schuppen. R. T. PLIMPTON (*J. Chem. Soc.* 39, (1881) 333). Trigonal. Konnte nur in mkr. dreiseitigen optisch einachsigen Kristallen erhalten werden. RIES bei GROTH (*a. a. O.*, 472). In 100 T. W. lösen sich 1.7 T. bei 14°. Fast unl. in Alkohol. PLIMPTON. — Gef. 33.43% Pt (ber. 33.66), PLIMPTON; 33.40 (ber. 33.61). A. W. HOFMANN (*Ber.* 15, (1882) 771).

β<sup>2</sup>) *Aktiv.* — Aus h. W. glänzende Schuppen, die β<sup>1</sup>) sehr ähneln. 2.4 T. lösen sich in 100 T. W. bei 14°. Fast unl. in A. — Gef. 33.63% Pt (ber. 33.73). PLIMPTON (*a. a. O.*, 334).

γ) *Mit Sekundär-Amyl.* — Hellgelbe Nadelchen. L. in W.; sll. in h., weniger l. in k. A. — Gef. 33.33% Pt (ber. 33.33). J. TAFEL (*Ber.* 19, (1886) 1928). — Wurde auch erhalten von N. KURSANOFF (*J. russ. phys. Ges.* 30, 269; *C.-B.* 1898 II, 474).

δ) *Mit Tertiär-Amyl.* — Beim Versetzen der konz. alkoh. Lsg. des Chlorhydrats der Base mit PtCl<sub>4</sub> in gelben glänzenden Blättchen. M. FREUND u. F. LENZE (*Ber.* 23, (1890) 2867 [I]; 24, (1891) 2157 [II]). — Kristallographisch in zwei Modifikationen. — Erste Modifikation: Aus wss. Lsg. zwischen 9° und 13°. Monoklin sphenoidisch. a : b : c = 1.9402 : 1 : 1.4216; β = 102° 26'. Meist pseudo-hexagonale Tafeln nach b {010} bzw. β {010} mit den vorherrschenden Randflächen m {410} und μ {410}, o {111} und p {111}, ω {111} und π {111}; ferner c {001}, a {100}, τ {212}; selten t {212}, x {212} und ξ {212}. (111) : (111) = \*91° 8', (111) : (001) = \*53° 27', (111) : (001) = \*61° 40', (410) : (410) = 50° 43', (111) : (111) = 103° 04', (111) : (100) = 73° 3', (111) : (100) = 60° 53', (100) : (001) = 77° 34'. Vollkommene Spaltbarkeit nach b {010}, deren Normale zweite Mittellinie der optischen Achsen ist. — Zweite Modifikation: Aus der wss. Lsg. bei 15°. a : b : c = 0.9178 : 1 : 1.3575; β = 97° 18'. r {101}, q {011}, d {101}, c {001}, m {100}. Tafelig entweder nach r oder nach einem Flächenpaare von q. (101) : (001) = \*51° 0', (101) : (001) = \*61° 2', (011) : (001) = \*53° 24', (101) : (011) = 67° 57', (101) : (011) = 73° 14', (110) : (110) = 84° 38', (110) : (001) = 84° 32'. RIES (*Privatmitteilung*) bei GROTH (*a. a. O.*, 502). — Sll. in W. und Alkohol. RUDNER (*J. russ. phys. Ges.* 11, (1879) 171). — Gef. 32.7% Pt (ber. 33.3). FREUND u. LENZE (I).

2. *Mit Diamylaminchlorhydrat.* 2(C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>NH.HCl.PtCl<sub>4</sub>. α) *Mit Normal-Amyl.* *Inaktiv.* — Die von LE BEL (bei RIES (*Z. Kryst.* 36, (1902) 345)) dargestellten nur angenähert meßbaren Kristalle zeigen nach RIES die einfache Kombination d {101}, c {001}, q {011}. (101) : (011) = 82° 59'. Ebene der optischen Achsen b {010}. Erste Mittellinie ungefähr senkrecht zu d {101}. GROTH (*a. a. O.*, 516). — Gef. 27.17 u. 27.04% Pt (ber. 27.10). A. W. HOFMANN (*Phil. Trans.* 141, (1851) 357; *Ann.* 79, (1851) 22).

β) *Mit Iso-Amyl.* β<sup>1</sup>) *Inaktiv.* — Leicht in Prismen. PLIMPTON (*a. a. O.*, 333). Rötlichgelbe sehr kleine rhombische Kristalle, wohl monokline Prismen. Wl. in h. W.; sll. in A. und Aether. R. D. SILVA (*Compt. rend.* 64, (1867) 1301). Unl. in W.; l. in Alkohol. PLIMPTON.

	Berechnet	PLIMPTON. Gefunden	SILVA.
C	33.06		33.63
H	6.34		6.78
Pt	27.16	26.84	26.91

β<sup>2</sup>) *Aktiv.* — Aus der verd. alkoh. Lsg. große schlecht definierte tafelförmige Kristalle auf der Oberfläche der Fl., unten kleine Oktaeder, die anscheinend nicht zum kubischen System gehören. Wl. in W.; l. in A. [Analysen fehlen.] PLIMPTON (*a. a. O.*, 335).



3. Mit Triamylaminchlorhydrat.  $2(C_5H_{11})_3N.HCl, PtCl_4$ .  $\alpha$ ) Mit Normal-Amyl (?). — Gef. 22.90, 22.91 u. 22.66% Pt (ber. 22.78). HOFMANN.

$\beta$ ) Mit Iso-Amyl.  $\beta^1$ ) Inaktiv. — Rhombische Prismen mit zwei negativen Achsen. SILVA (a. a. O., 1302). Unl. in W.; l. in Alkohol. PLIMPTON (a. a. O., 333). — Gef. 41.89% C, 7.66 H [ber. Zahlen fehlen], SILVA; 22.8 Pt (ber. 22.78). PLIMPTON.

$\beta^2$ ) Aktiv. — Unl. in W.; l. in A. — Gef. 23.00% Pt (ber. 22.78). PLIMPTON (a. a. O., 335).

4. Mit Tetraamylammoniumchlorid.  $2(C_5H_{11})_4NCl, PtCl_4$ . — Blaßgelber käsiger, sich allmählich in orangegelbe schöne Nadeln umsetzender Nd. — Gef. 19.63% Pt (ber. 19.60). HOFMANN (a. a. O., 28).

$a^{16}$ ) Mit Methylamylaminen. 1. Mit Monomethylmono-iso-amylaminchlorhydrat.  $2(CH_3)(C_5H_{11})NH.HCl, PtCl_4$ . — Aus der wss. konz. Lsg. sofort; aus alkoh. durch Fällung mit Ae. gelbe bei  $196^\circ$  schm. Nadelchen. Ll. in W. und h. A. — Gef. 31.77% Pt (ber. 31.81). R. STÖRMER u. V. VON LEPEL (Ber. 29, (1896) 2119).

2. Mit Trimethylmonoamylammoniumchlorid.  $2(CH_3)_3(C_5H_{11})NCl, PtCl_4$ .  $\alpha$ ) Mit aktivem Amyl. — Von LE BEL dargestellt. — Krist. aus W. in der Hitze oder der Kälte in derselben Modifikation. Monoklin sphenoidisch.  $a:b:c = 1.6487:1:2.0808$ ;  $\beta = 90^\circ 19'$ .  $c\{001\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $p\{1\bar{1}1\}$ ,  $\omega\{11\bar{1}\}$ ,  $\pi\{1\bar{1}\bar{1}\}$ ,  $s\{201\}$ ,  $\sigma\{20\bar{1}\}$ ,  $t\{102\}$ ,  $\tau\{10\bar{2}\}$ .  $(001):(201) = *68^\circ 40'$ ,  $(001):(111) = *67^\circ 31'$ ,  $(001):(\bar{1}\bar{1}1) = 67^\circ 48'$ ,  $(001):(\bar{1}02) = 32^\circ 29'$  bis  $32^\circ 40'$ ,  $(001):(102) = 32^\circ 8'$  bis  $32^\circ 25'$ ,  $(201):(111) = 54^\circ 10'$ ,  $(201):(\bar{1}\bar{1}1) = 54^\circ 24'$  bis  $54^\circ 28'$ . Höchst vollkommene Spaltbarkeit nach  $c\{001\}$ . Optische Achsenebene parallel  $c\{010\}$ ; erste Mittellinie fast senkrecht auf  $c\{001\}$ . Achsenwinkel klein,  $\sigma > \nu$ . Negative Doppelbrechung. D.<sup>19</sup> 1.654. Beständig bis zum Schmp.  $220^\circ$ . Bildet sich aus dem Schmelzfluß beim Erstarren zurück. A. RIES (Z. Kryst. 49, (1911) 544).

$\beta$ ) Mit Iso-Amyl. — Aus den Bestandteilen. Man wäscht mit A., bis er farblos abläuft. H. u. A. MALBOT (Bull. soc. chim. [3] 6, (1891) 711). — Aus heißer konz. wss. Lsg. beim Erkalten kleine dünne, sechsseitig erscheinende Tafeln, die beim Liegen in der Mutterlauge in 2 bis 3 Wochen zu glänzend roten großen Tafeln werden. O. SCHMIEDEBERG u. E. HARNACK (Arch. exp. Path. 5, 101; C.-B. 1876, 559). — Nach der Darstellung von LE BEL (der D. 1.65 angibt) monoklin prismatisch.  $a:b:c = 0.5837:1:1.5880$ ;  $\beta = 96^\circ 29 \frac{1}{2}'$ . Aus wss. Lsg. bei  $10^\circ$  bis  $12^\circ$  die Kombination  $c\{001\}$ ,  $d\{101\}$ ,  $r\{10\bar{1}\}$ ,  $s\{103\}$ ,  $q\{011\}$ .  $(101):(001) = *64^\circ 11'$ ,  $(\bar{1}01):(001) = *75^\circ 38'$ ,  $(011):(001) = *57^\circ 38'$ ,  $(101):(011) = 76^\circ 30'$ ,  $(\bar{1}01):(011) = 82^\circ 23'$ ,  $(\bar{1}03):(001) = 45^\circ 0'$ . Vollkommene Spaltbarkeit nach  $d\{101\}$  und  $r\{10\bar{1}\}$ . Optische Achsenebene parallel  $\{010\}$ ; erste Mittellinie auf  $c\{001\}$  schief. Beständig bis zum Schmp.  $220^\circ$ . Scheidet sich aus dem Schmelzfluß beim Erstarren wieder ab. A. RIES (Z. Kryst. 49, (1911) 545). S. a. schon bei GROTH (a. a. O., 529). — Sehr beständig beim Erhitzen. — Gef. 29.34% Pt (ber. 29.51). MALBOT.

$a^{17}$ ) Mit Aethylamylaminen. 1. Mit Monoaethylmono-iso-amylaminchlorhydrat.  $2(C_2H_5)(C_5H_{11})NH.HCl, PtCl_4$ .  $\alpha$ ) Mit aktivem Normal-Amyl. — D.<sup>15</sup> 1.708. J. A. LE BEL (Compt. rend. 125, (1897) 351). Monoklin sphenoidisch.  $a:b:c = 1.0618:1:2.4403$  (bzw.  $0.886:1:0.975$ );  $\beta = 89^\circ 53'$  (bzw.  $88^\circ 45'$ ). LE BEL, [für pseudotetragonale Stellung ber. von RIES (Z. Kryst. 39, (1904) 59; s. a. 36, (1902) 344)].  $d\{101\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $s\{012\}$ ,  $x\{112\}$  und  $\{1\bar{1}2\}$ ,  $m\{1\bar{1}0\}$ ,  $\omega\{1\bar{1}\bar{1}\}$ ,  $e\{103\}$ ,  $r\{102\}$ . Aus h. wss. Lsg. nur d, q und c.  $(001):(\bar{1}11) = *67^\circ 43'$ ,  $(001):(101) = *66^\circ 35'$ ,  $(101):(102) = *64^\circ 31'$ ,  $(101):(103) = 75^\circ 51'$ ,  $(101):(011) = 81^\circ 14'$ ,  $(001):(012) = 50^\circ 54'$ ,  $(\bar{1}01):(\bar{1}10) = 51^\circ 37'$ ,  $(102):(\bar{1}12) = 38^\circ 57'$ ,  $(\bar{1}01):(\bar{1}12) = 71 \pm 1^\circ$ . LE BEL. Auch RIES maß diese und andere Winkel. Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach  $d\{101\}$ , deutliche nach  $c\{001\}$ . Ebene der optischen Achsen  $b\{010\}$ ; erste Mittellinie fast senkrecht zu  $d\{101\}$ . Durch letztere Fläche schwacher Pleochroismus. LE BEL; RIES. Nach GROTH (a. a. O., 514).

β) *Mit inaktivem Amyl.* — Man verdunstet ein Gemisch der Lsgg. der Bestandteile. — Orangerote Nadeln. — Gef. 30.42% Pt (ber. 30.36). A. DURAND (*Bull. soc. chim.* [3] 17, (1897) 407).

2. *Mit Diaethylmono-iso-amylaminchlorhydrat.*  $2(C_2H_5)_2(C_5H_{11})N.HCl, PtCl_4$ . — Durch Konzentrieren gemischter Lsgg. der Bestandteile. — Orangegelbe Nadeln. — Gef. 28.04 u. 28.02% Pt (ber. 28.26). A. W. HOFMANN (*Phil. Trans.* 141, (1851) 357; *Ann.* 78, (1851) 282).

3. *Mit Triethylmono-iso-amylammoniumchlorid.*  $2(C_2H_5)_3(C_5H_{11})NCl, PtCl_4$ . — Aus der höchst konz. Lsg. des Basenchlorids. — Aus sd. wss. Lsg. orangegelbe, oftmals hellgelbe Nadeln. — Gef. 25.76% Pt (ber. 26.16). HOFMANN (*a. a. O.*, 280).

a<sup>18</sup>) *Mit Methylaethylamylaminen.* 1. *Mit Monomethylmonoethylmono-iso-amylaminchlorhydrat.*  $2(CH_3)(C_2H_5)(C_5H_{11})N.HCl, PtCl_4$ . — Beim Vermischen oder Abdampfen höchst konz. Lsgg. der Bestandteile in tief orangegelben Öeltropfen, die beim Erkalten zu prachtvollen Nadeln erstarren. — Gef. 29.36% Pt (ber. 29.44). HOFMANN (*a. a. O.*, 286).

2. *Mit Monomethyldiaethylmonoamylammoniumchlorid.*  $2(CH_3)(C_2H_5)_2(C_5H_{11})NCl, PtCl_4$ . α) *Mit inaktivem Normal-Amyl.* — Dimorph. Rhombische und sehr labile monokline Nadeln. SCHRYVER u. COLLIE (*Chem. N.* 62, (1890) 105; *J. Chem. Soc.* 57, (1890) 767). Nach GROTH (*a. a. O.*, 480).

β) *Mit Iso-Amyl.* — Gef. 27.29% Pt (ber. 27.17). HOFMANN (*a. a. O.*, 284).

a<sup>19</sup>) *Mit Monomethylmonoethylmonopropylmono-iso-amylammoniumchlorid.*  $2(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7)(C_5H_{11})NCl, PtCl_4$ . — Zwei chemisch, nicht physikalisch, isomere Modifikationen: Reguläre Oktaeder und oktaederähnliche rhombische Bipyramiden. a : b : c = 0.996 : 1 : 0.992. J. A. LE BEL (*Compt. rend.* 112, (1891) 725; *s. a. Ber.* 33, (1900) 1004). Nach GROTH.

b) *Mit Allylamin und Allyl neben Alkyl enthaltenden Aminen.* b<sup>1</sup>) *Mit Allylaminen.* 1. *Mit Monoallylaminchlorhydrat.*  $2(C_3H_5)NH_2.HCl, PtCl_4$ . — Orangerot. L. in W. und daraus umkristallisierbar. A. CAHOUS u. A. W. HOFMANN (*Ann.* 102, (1857) 303). Aus W. umkristallisiert gelbe Schuppen. H. MALBOT (*Ann. Chim. Phys.* [6] 13, (1888) 489).

Berechnet	CAHOUS u. HOFMANN.				MALBOT.		LIEBERMANN
	Gefunden						u. PAAL.
C	13.68	12.61					
H	3.05	3.07					
Pt	37.50		37.44	37.5	37.5	37.61	37.62
							37.54
							37.15

C. LIEBERMANN u. C. PAAL (*Ber.* 16, (1883) 530).

2. *Mit Triallylaminchlorhydrat.*  $2(C_3H_5)_3N.HCl, PtCl_4$ . — Blaußgelb. CAHOUS u. HOFMANN (*a. a. O.*, 305). Nadelförmige Kristalle. MALBOT (*a. a. O.*, 487). — Gef. 28.37% Pt (ber. 28.76), CAHOUS u. HOFMANN; 28.72 (ber. 28.82). MALBOT.

3. *Mit Tetraallylammoniumchlorid.*  $2(C_3H_5)_4NCl, PtCl_4$ . — Blaußgelb. CAHOUS u. HOFMANN (*a. a. O.*, 306). Sehr wenig löslich. MALBOT (*a. a. O.*, 488).

Berechnet	CAHOUS u. HOFMANN.		MALBOT.
	Gefunden		
C	37.57	37.40	
H	5.24	5.19	
Pt	25.75		25.88
			25.79

b<sup>2</sup>) *Mit Trimethylmonoallylammoniumchlorid.*  $2(\text{CH}_3)_3(\text{C}_3\text{H}_5)\text{NCl}_2, \text{PtCl}_4$ . — Scheidet sich aus der wss. Lsg. erst nach längerem Stehen über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aus. J. WEISS (*Ann.* 268, (1892) 144, 149). — Orangerote oktaedrische Kristalle, WEISS; gelbrot, groß. A. PARTHEIL (*Ann.* 268, (1892) 154, 174, 175). Nach sorgfältigem Waschen mit A. und Trocknen sehr beständig beim Erhitzen. H. u. A. MALBOT (*Bull. soc. chim.* [3] 7, (1892) 139). Schm. unter Zers., PARTHEIL, bei 215°. Zll. in Wasser. WEISS.

	Berechnet	WEISS.		PARTHEIL.			MALBOT.
		Gefunden		Gefunden			
C	23.70		24.06				
H	4.60		4.60				
Pt	32.02	31.94	32.13	32.21	32.01	31.98	32.04
							32.10

b<sup>3</sup>) *Mit Aethylallylaminen.* 1. *Mit Monoaethylmonoallylaminchlorhydrat.*  $2(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_5)\text{NH.HCl}, \text{PtCl}_4$ . — Man versetzt die Lsg. des Chlorhydrats der Base mit überschüssigem  $\text{PtCl}_4$ , dampft ein, wäscht den Rückstand mit einem Gemisch von A. und Ae. und krist. aus A. um. — Rote monokline Prismen. A. RINNE (*Ann.* 168, (1873) 264). Aus W. orangefarbige Kristalle, aus A. Nadeln. Schmp. 154° bis 156°. C. LIEBERMANN u. C. PAAL (*Ber.* 16, (1883) 526). — Gef. 33.87% Pt (ber. 33.89), RINNE; 33.45 (ber. 33.62). LIEBERMANN u. PAAL.

2. *Mit Diaethylmonoallylaminchlorhydrat.*  $2(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_3\text{H}_5)\text{N.HCl}, \text{PtCl}_4$ . — Rötliche kleine nicht sehr gut ausgebildete Kristalle. RINNE. Aus A. hellorangefarbige große spießige bei 128° bis 130° schm. Kristalle ( $\alpha$ ), aus W. orangerote flächenreiche triklinen Formen ( $\beta$ ). Bei 110° bereits etwas zers. — Gef. 30.20 u. 30.53 ( $\alpha$ ), 30.76 ( $\beta$ )% Pt (ber. 30.54). LIEBERMANN u. PAAL.

3. *Mit Triaethylmonoallylammoniumchlorid.*  $2(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{C}_3\text{H}_5)\text{NCl}_2, \text{PtCl}_4$ . — Dunkelgelber Nd.; swl. in k. W., etwas mehr l. in h. Durch Erkalten h. Lsgg. dunkelorangefarbige Kristalle, u. Mk. gestreifte Lamellen mit rhombischer Basis. — Gef. 28.3% Pt (ber. 28.3). E. REBOUL (*Compt. rend.* 92, (1881) 1423).

b<sup>4</sup>) *Mit Propylallylaminen.* 1. *Mit Monopropylmonoallylaminchlorhydrat.*  $2(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{C}_3\text{H}_5)\text{NH.HCl}, \text{PtCl}_4$ . — Orangefarbige Kristalle. — Gef. 31.89% Pt (ber. 31.90). LIEBERMANN u. PAAL (*a. a. O.*, 527).

2. *Mit Dipropylmonoallylaminchlorhydrat.*  $2(\text{C}_3\text{H}_7)_2(\text{C}_3\text{H}_5)\text{N.HCl}, \text{PtCl}_4$ . — Aus W. orangerote glänzende dicke, nicht verwitternde Kristalle, die ein gelbes Pulver liefern. LIEBERMANN u. PAAL. Rhombisch bipyramidal.  $a:b:c = 0.9831:1:1.1217$ . Die aus wss. Lsg. erhaltenen tiefroten Kristalle sind rektanguläre Prismen  $b\{010\}$ ,  $a\{100\}$ , mit den Endflächen  $o\{111\}$ ,  $r\{101\}$ ,  $x\{122\}$  und  $y\{142\}$ .  $(111):(111) = *72^\circ 58'$ ,  $(111):(111) = *74^\circ 25'$ ,  $(111):(122) = 16^\circ 25'$ ,  $(142):(100) = 76^\circ 36'$ ,  $(142):(111) = 23^\circ 38'$ ,  $(142):(010) = 27^\circ 3'$ . Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach  $a\{100\}$ , deutliche nach  $o\{111\}$ . Ebene der optischen Achsen  $c\{001\}$ ; erste Mittellinie Achse  $a$ ;  $2E = 51^\circ 58'$  Li,  $61^\circ 26'$  Na. BÄRWALD bei LIEBERMANN u. PAAL. Nach P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig 1910, III, 200). — Gef. 28.17, 28.17 u. 28.31% Pt (ber. 28.13). LIEBERMANN u. PAAL.

c) *Mit Anilin und seinen Homologen.* c<sup>1</sup>) *Mit Anilinchlorhydrat.*  $2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2.\text{HCl}, \text{PtCl}_4$ . — Aus Anilin, HCl und  $\text{PtCl}_4$ . Die Base darf nicht vorwalten, da das Gemisch sich sonst leicht unter B. von Zers.-Prodd. bräunt. Man wäscht mit einem Gemisch von A. und Ae. und trocknet bei 100°. A. W. HOFMANN (*Ann.* 47, (1843) 61). — Orange gelber Kristallbrei, bei Zusatz von A. zur Lsgg. schöne feine Nadeln. HOFMANN. Braune Nadeln. E. LIPPMANN u. G. VORTMANN (*Ber.* 12, (1879) 79). Kochen zers. leicht, anscheinend ohne B. bestimmter Produkte. TH. ANDERSON (*Ann.* 96, (1855) 204).

	HOFMANN.		LIPPMANN u. VORTMANN.		
C	24.282	24.153			
N	4.722				
H	2.666	2.674			
Pt	32.905		32.890	32.883	32.69
Cl	35.425	34.816			34.80

$C_6H_5NH_2.HCl.PtCl_4$  100.000

c<sup>2</sup>) Mit *Toluidinchlorhydrat*.  $2C_7H_9N.HCl.PtCl_4$ . α) Mit *m-Toluidin*. — Gelbe feine Nadeln. Zwl. in W. — Gef. 31.41% Pt (ber. 31.51). O. WIDMANN (*Ber.* 13, (1880) 677).

β) Mit *p-Toluidin*. — Man mischt die salzsaure Lsg. der Base mit  $PtCl_4$ , wäscht mit einem Gemisch von A. und Ae. und trocknet auf dem Wasserbad. — Orangeelber Brei von Kristallflittern. — Gef. 31.63% Pt (ber. 31.51). J. S. MUSPRATT u. A. W. HOFMANN (*Ann.* 54, (1845) 22, 15); 31.33. A. W. HOFMANN (*Ber.* 5, (1872) 721).

c<sup>3</sup>) Mit *Xylidinchlorhydrat*.  $2C_8H_{11}N.HCl.PtCl_4$ . α) Mit *1<sup>1</sup>-Amino-1,3-Dimethylphen.* — Goldgelbe glänzende Blättchen. — Gef. 30.1% Pt (ber. 30.1). O. PIEPER (*Ann.* 151, (1869) 132).

β) Mit *1<sup>1</sup>-Amino-1,4-Dimethylphen.* — Aus wss. Lsg. der Bestandteile orangeelber Nd., aus h. W. diamantglänzende große viereckige Tafeln. E. BAMBERGER u. W. LODTER (*Ber.* 20, (1887) 1710). Orangeelbe kleine Würfel. Wl. in einem Gemisch von A. und Aether. E. PATERNO u. P. SPICA (*Gazz. chim. ital.* 5, (1875) 27). — Gef. 29.88% Pt (ber. 29.8), BAMBERGER u. LODTER; 30.00 u. 30.06 (ber. 30.12). PATERNO u. SPICA.

γ) Mit *ω-1<sup>1</sup>-Aminoxylo.* — Aus h. Lsg. gelbe Nadeln. — Gef. 30.09% Pt (ber. 30.22). H. STRASSMANN (*Ber.* 21, (1888) 577).

d) Mit *Alkylendiaminen*. d<sup>1</sup>) Mit *Aethylendiamin*. α) Mit der Base.  $PtCl_4.2C_2H_4(NH_2)_2$ . — S.  $[Pt(C_2H_4(NH_2)_2)_2Cl_2]Cl_2$  bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

β) Mit dem *Chlorhydrat*.  $C_2H_4(NH_2)_2.2HCl.PtCl_4$ . — Dichter kristallinischer Nd., der sich beim Erwärmen wieder löst und beim Erkalten schöne zu Warzen vereinigte Kristalle liefert. Zers. sich ohne zu schm. unter Schwärzung. W. SCHACHT (*Arch. Pharm.* 235, (1897) 459).

	Berechnet	NEUBERG.	SCHACHT.
		Gefunden	
N	6.15	5.96	
Pt	41.30	41.48	41.41

NEUBERG (*Z. physiol. Chem.* 45, (1905) 120).

d<sup>2</sup>) Mit *Propylendiamin*. α) Mit der Base.  $PtCl_4.xC_3H_6(NH_2)_2$ . α<sup>1</sup>) Mit 1 Mol.  $C_3H_6(NH_2)_2$ . — S.  $[Pt(C_3H_6(NH_2)_2)Cl_4]$  bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

α<sup>2</sup>) Mit 2 Mol.  $C_3H_6(NH_2)_2$ . — S.  $[Pt(C_3H_6(NH_2)_2)_2Cl_2]Cl_2$  bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

β) Mit dem *Chlorhydrat*.  $C_3H_6(NH_2)_2.2HCl.PtCl_4$ . — Aus mäßig konz. Lsgg. der Bestandteile nach einiger Zeit sehr schöne vierseitige Täfelchen. Viel löslicher als d<sup>1</sup>, β). — Gef. 40.25, 40.37 u. 40.55% Pt (ber. 40.63). A. W. HOFMANN (*Ber.* 6, (1873) 311).

e) Mit *Hydrazinen*. e<sup>1</sup>) Mit *Dimethylhydrazinchlorhydrat*.  $2(CH_3)_2N_2H_2.HCl.PtCl_4$ . — Hellgelber kristallinischer Niederschlag. E. FISCHER (*Ber.* 8, (1875) 1589). Orangeelbe in W. ll., in A. wl. Prismen. E. RENOUF (*Ber.* 13, (1880) 2171). — Gef. 10.27% C, 10.71 N, 3.17 H, 36.83 Pt, 40.4 Cl, (ber. 9.01, 10.52, 3.38, 37.09, 40.00). FISCHER. [Bei RENOUF keine Analysen.]

e<sup>2</sup>) *Mit Diaethylhydrazinchlorhydrat.*  $2(C_2H_5)_2N_2H_2.HCl, PtCl_4$ . — Aus der alkoh. Lsg. des Chlorhydrats auf Zusatz von  $PtCl_4$ . — Gelbe feine Nadeln. Man trocknet zur Analyse in der Leere. — Gef. 33.34% Pt (ber. 33.5). E. FISCHER (*Ann.* 199, (1879) 311).

f) *Mit Pyridin und seinen Homologen.* — Uebersicht: f<sup>1</sup>) Mit Pyridin, S. 387. — f<sup>2</sup>) Mit Pikolin, S. 388. — f<sup>3</sup>) Mit Lutidin, S. 391. — f<sup>4</sup>) Mit Collidin, S. 394.

f<sup>1</sup>) *Mit Pyridin.* 1. *Allein.* α) *Mit der Base.*  $PtCl_4, xC_5H_5N$ . α<sup>1</sup>) *Mit 2 Mol. C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N.* α<sup>1, α</sup>) *Wasserfrei.* — S. trans- und cis- $[Pt(C_5H_5N)_2Cl_4]$  bei den Diamminplatinisalzen und  $[Pt(C_5H_5N)_4Cl_2]PtCl_6$  bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

α<sup>1, β</sup>) *Mit  $\frac{2}{3}$  Mol. H<sub>2</sub>O.* — S.  $[Pt(C_5H_5N)_4Cl_2][Pt(C_5H_5N)Cl_5]_2, 2H_2O$  bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

α<sup>2</sup>) *Mit 4 Mol. C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N.* — S.  $[Pt(C_5H_5N)_4Cl_2]Cl_2$  bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

β) *Mit dem Chlorhydrat.*  $2C_5H_5N.HCl, PtCl_4$ . — Abgeplattete Prismen. TH. ANDERSON (*Trans. Edinb. Soc.* 20, II; *Ann.* 80, (1851) 56). Beim langsamen Verdunsten der Lsg. in konz. HCl unter der Luftpumpe über CaO große stark glänzende dicke Prismen. H. WEIDEL u. K. HAZURA (*Monatsh.* 3, (1882) 778). Gelb, kristallinisch. F. C. GARRETT u. J. A. SMYTHE (*J. Chem. Soc.* 81, (1902) 452). Hoch rotgelbe breite Nadeln. R. MEYER u. A. TANZEN (*Ber.* 46, (1913) 3196). Triklin. a : b : c = 1.5726 : 1 : 0.9842  $\xi = 88^\circ 24'$ ,  $\eta = 96^\circ 7.3'$ ,  $\zeta = 95^\circ 6.9'$ . An Kristallen, die mit einem aus Cinchonin gewonnenen Pyridin dargestellt waren, wurden beobachtet die Formen a{100}, c{001}, d{201}, m{110}, n{110}, r{111}, p{111}, q{111}, an mit Pyridin aus animalischem Teer erhaltenen dieselben außer c, m, n, r; Zwillingbildung nach b{010}. BRĚZINA bei WEIDEL u. HAZURA. Die zuerst erwähnten Formen außer c, n, r, q beobachtete auch G. LA VALLE bei G. CIAMICIAN u. P. SILBER (*Atti dei Linc. Rend.* [4] 1, (1885) I, 124; *Gazz. chim. ital.* 15, (1885) 190). Negative Bisektrix beinahe senkrecht zu a{100}; optische Achsenebene ziemlich senkrecht zur Zone a m; Achsenwinkel  $59^\circ 54'$  (Na). BRĚZINA. Die Angaben von BRĚZINA wurden bestätigt von V. VON LANG (*Ber. Wien. Akad.* [II<sup>a</sup>] 102, (1893) 883; *Z. Kryst.* 25, (1895) 527). [Winkelmessungen in den Originalen.] — Schm. ohne Zers. bei  $228^\circ$  bis  $230^\circ$ , GARRETT u. SMYTHE; ohne merkliche Zers. bei  $240^\circ$  bis  $242^\circ$ , A. LADENBURG (*Ann.* 247, (1888) 5); bei  $236^\circ$ , bei wenig höherer Temp. tritt Zers. ein, W. KÖNIGS (*Ber.* 14, (1881) 1857 *Ann.*); unter Zers. bei  $262^\circ$  bis  $264^\circ$ . MEYER u. TANZEN. Zill. in sd. [h., WEIDEL u. HAZURA] W., weniger l. in A., unl. in Aether. ANDERSON. L. in einer größeren Menge konz. HCl bei anhaltendem Erhitzen. WEIDEL u. HAZURA. Längeres Kochen mit W. zers. unter Abscheidung goldfarbiger Schuppen. ANDERSON. [Näheres über diese Zers. s. bei  $[Pt(C_5H_5N)_2Cl_4]$  unter den Diamminplatinisalzen (Platiaken).] — Ueber die Anwendung der Verb. zur Best. von Pyridin s. M. DELÉPINE u. R. SORNET (*Bull. soc. chim.* [4] 9, (1911) 706).

	ANDERSON.		WEIDEL u. HAZURA.	
10C	120	21.03	21.48	20.29
2N	28	4.93		
12H	12	2.10	2.30	2.24
Pt	197.4	34.60	34.30	34.56
6Cl	213.0	37.34		
$2C_5H_5N.HCl, PtCl_4$	570.4	100.00		
				34.24
				37.61

	MEYER u. TANZEN.		CIAMICIAN u. SILBER.		WILLIAMS.
	Berechnet	Gefunden			
C	21.14	21.16			21.05
H	2.11	2.10			2.27
Pt	34.33	34.34	34.31	34.30	34.32
					34.71

WILLIAMS (*Phil. Mag.* [4] 8, (1854) 211).

γ) *Mit der Base und dem Chlorhydrat.*  $C_5H_5N.HCl, PtCl_4, C_5H_5N$ . — S.  $[Pt(C_5H_5N)Cl_5]H_2C_5H_5N$  bei den Monaminplatinisalzen (Platiaken).

2. Mit Ammoniak.  $\text{PtCl}_4, \text{NH}_3, \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Cl}_4]$  bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

(<sup>2</sup>) Mit Pikolinen. 1. Mit der Base.  $\text{PtCl}_4, x\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ .  $\alpha$ ) Mit 1 Mol.  $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ . [Pikolin von unbekannter Konstitution.] — S.  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_7\text{N})\text{Cl}_4]$  bei den Monaminplatinisalzen (Platiaken).

$\beta$ ) Mit 2 Mol.  $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ . [Pikolin von unbekannter Konstitution,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Pikolin.] — S.  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_7\text{N})_2\text{Cl}_4]$  bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

2. Mit dem Chlorhydrat.  $2\text{C}_6\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HCl}, \text{PtCl}_4$ .  $\alpha$ ) Mit  $\alpha$ -Pikolin. — Krist. ohne erkennbaren Grund bald mit, bald ohne  $\text{H}_2\text{O}$ . A. BÄYER (Ber. 12, (1879) 1322).

$\alpha^1$ ) Wasserfrei. — B. s. a. unter  $\alpha^2$ ). — Aus  $\alpha$ -Pikolin aus Teeröl (rein erhalten aus der Fraktion  $128^\circ$  bis  $133^\circ$  mit Hilfe des Hg-Salzes) stets wasserfrei, sowohl direkt aus konz. Lsgg. wie aus verd. durch allmähliche Abscheidung, bei überschüssigem wie bei unzureichendem  $\text{PtCl}_4$ , aus reinem oder HCl enthaltendem W. umkrist., bei Abscheidung in der Hitze oder in der Kälte. C. STOEHR (J. prakt. Chem. [2] 42, (1890) 421). — Bei direktem Ausfällen sechseckige, meist lang gestreckte mkr. Täfelchen; in schönster Ausbildung beim langsamen Kristallisieren aus verd. wss. Lsg. unter Zusatz einiger Tropfen HCl: so zum Teil sehr große meist tafelförmig ausgebildete glänzende Kristalle. STOEHR. Aus der sehr stark mit HCl versetzten Lsg. morgenrote stark glänzende große kristallwasserfreie Prismen. H. WEIDEL (Ber. Wien. Akad. [II] 79, (1879) 865; Ber. 12, (1879) 2009). Aus wss. Lsg. nach mehrtägigem Stehen in der Leere gut ausgebildete kleine Kristalle. O. LANGE (Ber. 18, (1885) 3438); A. LADENBURG (Ann. 247, (1888) 7). Nach mehrfachem Umkristallisieren gelbe große Platten. N. COLLIE u. W. S. MYERS (J. Chem. Soc. 61, (1892) 727). Orangerote, F. C. GARRETT u. J. A. SMYTHE (J. Chem. Soc. 81, (1902) 452), vorzüglich ausgebildete, H. FRESE (Z. angew. Chem. 1903, 11), Kristalle. — Schief prismatisch.  $a:b:c = 0.9185:1:0.9279$ .  $ac = 116^\circ 10'$ . Beobachtete Formen  $\{110\}$ ,  $\{001\}$ ,  $\{241\}$ .  $(110):(110) = 82^\circ 40'$ ,  $(110):(001) = 70^\circ 40'$ ,  $(241):(001) = 63^\circ 30'$ ,  $(110):(241) = 18^\circ 10'$ ,  $(110):(241) = 84^\circ 23'$ . DITSCHNEIDER bei WEIDEL. An einem von H. GOLDSCHMIDT u. E. J. CONSTAM (Ber. 16, (1883) 2976) erhaltenen Prod. bestätigt durch S. WLEÜGEL bei GOLDSCHMIDT u. CONSTAM. Das von STOEHR dargestellte Salz untersuchte K. HAUSHOFER bei STOEHR kristallographisch. — Schm. bei  $178^\circ$ , LANGE, LADENBURG, E. DÜRKOPF u. M. SCHLAUGK (Ber. 21, (1888) 298); scharf und unter Zers. bei  $183^\circ$ , FRESE; unter Zers. bei  $194^\circ$ , GARRETT u. SMYTHE; bei  $195^\circ$ , STOEHR;  $216^\circ$  bis  $217^\circ$ . COLLIE u. MYERS. [Die hohen Schmp. sind durch Umwandlung in  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_7\text{N})\text{Cl}_5]\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$  und  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_7\text{N})_2\text{Cl}_4]$  zu erklären.] Zll. in W., LANGE, LADENBURG; 1 T. in 25 bis 26 T. mit HCl angesäuertem. STOEHR.

Berechnet	COLLIE u. MYERS.		STOEHR.	GARRETT u. SMYTHE. Gefunden		GOLDSCHMIDT u. CONSTAM. LANGE.	
	C	H		Frese.	Constam.	Lange.	
C 24.19	24.27						
H 2.69	3.13						
Pt 32.55	32.61	32.50	32.65	32.67	32.58	32.69	

$\alpha^2$ ) Mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . — Aus  $\text{PtCl}_4$  und dem Chlorhydrat von unreinem  $\alpha$ -Pikolin (Sdp.  $128^\circ$  bis  $134^\circ$ ). STOEHR (a. a. O., 422). — Kleine glänzende Kristalle. STOEHR. Aus der mäßig konz. etwas angesäuerten Lsg. gelbe, wenig glänzende große prismenförmige Tafeln, die bei häufigerem Umkristallisieren zwar wieder von gleicher Zus., aber von anderem Habitus erhalten werden. WEIDEL. Schief prismatisch.  $a:b = 1.0548:1$ .  $ac = 102^\circ 6'$ . Beobachtete Formen  $\{001\}$ ,  $\{110\}$ .  $(110):(110) = 91^\circ 46'$ ,  $(110):(001) = 81^\circ 35'$ ,  $(110):(110) = 88^\circ 36'$ ,  $(110):(001) = 98^\circ 45'$ . DITSCHNEIDER bei WEIDEL. Gibt das  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $194^\circ$  ab. Schmp.  $195^\circ$ . STOEHR. — Gef. 3.10%  $\text{H}_2\text{O}$  (ber. 2.93), STOEHR, 2.93 u. 2.90%  $\text{H}_2\text{O}$  (ber. 2.88), nach dem Trocknen bei  $110^\circ$  32.62% Pt, 35.31 Cl (ber. 32.98, 35.59). WEIDEL.

$\alpha^3$ ) Mit 2 Mol.  $H_2O$ . — Einmal beim längeren Stehen der Lsgg. der Bestandteile. — Hellrote in W. ll. Prismen. — Gef. 23.17% C, 2.69 H, 30.83 Pt, 5.33  $H_2O$  (ber. 22.81, 2.53, 30.79, 5.70). E. SEYFFERTH (*J. prakt. Chem.* [2] 34, (1886) 248).

$\beta$ ) Mit  $\beta$ -Pikolin.  $\beta^1$ ) Wasserfrei. — Einmal beim Umkristallisieren von  $\beta^2$ ). — Gef. 32.7% Pt (ber. 33.0). A. BAEYER (*Ann.* 155, (1870) 287). [S. a. unter  $\beta^2$ ].

$\beta^2$ ) Mit 1 Mol.  $H_2O$ . — Verd. Lsg. von  $PtCl_4$  erzeugt in der salzsauren Lsg. der Base einen erst nach und nach auftretenden und zunehmenden Nd. von regelmäßig vierseitig begrenzten oder auch lang gestreckten mkr. Rhomben mit abgestumpfter Ecke. Beim allmählichen Abscheiden aus h. bereiteter wss. Lsg. (am schönsten bei Zusatz einiger Tropfen HCl) sehr einfach und scharf ausgebildete Kristalle mit stark glänzenden Flächen. C. STOEHR (*Ber.* 20, (1887) 2730 [I]). Bestätigt wurden diese und die folgenden Angaben von STOEHR durch F. BACHÉR (*Ber.* 21, (1888) 293). Kurze dicke Prismen, die beim Umkristallisieren ihren Habitus verändern, BAEYER (*a. a. O.*, 286, 291); von der Farbe des  $K_2Cr_2O_7$ . BAEYER; WEIDEL (*a. a. O.*, 2010). Bei langsamem Verdunsten einer nicht zu stark konz. Lsg. große stark glänzende prismatische Kristallkörner, bei schnellem Kristallisieren aus konz. Lsgg. Nadeln. WEIDEL. Orangegelbe Nadeln. A. HESEKIEL (*Ber.* 18, (1885) 3093). Lange feine Prismen. J. MOHLER (*Ber.* 21, (1888) 1009). Kleine gut ausgebildete Prismen. A. LADENBURG (*Ann.* 247, (1888) 9). Ist leicht in großen glänzenden Kristallen zu erhalten. C. STOEHR (*J. prakt. Chem.* [2] 45, (1892) 26 [III]). — Monoklin. P. GROTH bei BAEYER; HJORTDAHL bei HESEKIEL; LADENBURG; H. TRAUBE bei STOEHR; H. FOCK bei C. STOEHR (*J. prakt. Chem.* [2] 43, (1891) 154 [II]). Triklin. FOCK bei STOEHR (III, 28).  $a : b : c = 0.9089 : 1 : 0.6641$ ;  $\gamma = 81^\circ 7'$ . GROTH. [Wegen weiterer kristallographischer Daten sei auf die angeführten Originale verwiesen.] Die Angaben von DITSCHNER bei WEIDEL, nach dem die Verb. prismatisch krist., beruhen wohl auf einer Verwechslung. HESEKIEL. — Wird an der Luft nach wochenlangem Liegen matt, schnell im Exsikkator über  $CaCl_2$  oder  $H_2SO_4$  unter Verlust von Kristallwasser. Verliert in 40 Stunden über  $H_2SO_4$  1 Mol.  $H_2O$ , bei  $100^\circ$  nichts mehr, STOEHR (I), LADENBURG; bei  $120^\circ$  noch 3%, STOEHR (I); bei  $120^\circ$  in 2 Stunden 2.48%, in 3 Stunden (nach 24-stündigem Trocknen im Exsikkator) 1 Mol.  $H_2O$ . BAEYER. Schm. bei  $191^\circ$ , LADENBURG,  $193^\circ$  (unter Zers.), J. MOHLER (*Ber.* 21, (1888) 1009),  $195^\circ$ , STOEHR (I),  $197^\circ$  bis  $198^\circ$  (nach dem Trocknen bei  $100^\circ$ ), A. LADENBURG u. J. SIEBER (*Ber.* 23, (1890) 2727), in wasserfreiem Zustande bei  $201^\circ$  bis  $202^\circ$ , STOEHR (II), P. SCHWARZ (*Ber.* 24, (1891) 1678), unter lebhafter Entw. von Gas, STOEHR (III),  $214^\circ$ . HESEKIEL. Schm. bei  $214^\circ$  erst nach dem Verlust von 1 Mol. HCl. LADENBURG. Ll. in h. W., mäßig l. in k. W., kaum l. in Alkohol. STOEHR (I). Geht [in trockenem Zustand und in wss. Lsg.] beim Erhitzen unter Verlust von HCl in  $[Pt(C_6H_7N)Cl_5] \cdot H_2C_6H_7N$ , STOEHR (I), LADENBURG, bzw.  $[Pt(C_6H_7N)_2Cl_4]$  über, viel schneller als die  $\alpha$ -Verbindung. STOEHR (III, 29). [S. hierzu die allgemeinen Angaben über die Anderson'sche Rk. bei  $[Pt(C_6H_7N)_2Cl_4]$  unter den Diamminplatinisalzen (Platiaken).]

Berechnet <sup>1)</sup>	BAEYER.			BEHREND u. STOEHR. <sup>2)</sup>		HESEKIEL.
	( $\alpha$ )	( $\beta$ )	( $\gamma$ )	Gefunden		
C	24.80	24.7	24.15			23.97
H	2.69	2.79	2.9			2.86
Pt	32.99	32.8	32.7	32.70	32.67	32.87

<sup>1)</sup> Ber. von HESEKIEL. — <sup>2)</sup> *J. prakt. Chem.* [2] 42, (1890) 419, nach dem Trocknen bei  $100^\circ$  bis  $105^\circ$ .

	Berechnet <sup>1)</sup>		LADENBURG.	STOHR (I). Gefunden	WEIDEL. ( $\delta$ )		
C	24.21		23.97				
H	2.69		2.86				
Pt	32.69		32.87		32.7		32.32
Cl	35.59						35.66
	LADENBURG u. SIEBER.		BEHREND u. STOHR. Gefunden		WEIDEL.	STOHR.	BAEYER.
	Berechnet <sup>2)</sup>						
C	23.48	23.54					
H	2.61	2.99					
Pt	31.69	31.72					
H <sub>2</sub> O	2.93	2.81	3.32	2.95	2.83	2.81	2.85

<sup>1)</sup> Ber. von LADENBURG, die Zahl für Cl von WEIDEL. — <sup>2)</sup> Ber. von LADENBURG u. SIEBER. (a) [s. S. 389] mit Pikolin aus Acroleinammoniak erhaltenes Prod. vor, ( $\beta$ ) nach dem Umkristallisieren. — ( $\gamma$ ) mit Pikolin aus Tribromallyl. — ( $\delta$ ) nach dem Trocknen bei 110°.

$\gamma$ ) Mit  $\gamma$ -Pikolin. — Gelbe Nadeln. A. LADENBURG (*Ber.* 21, (1888) 287 [I]). Blättchen, K. E. SCHULTZE (*Ber.* 20, (1887) 413); vierseitige. A. BEHRMANN u. A. W. HOFMANN (*Ber.* 17, (1884) 2698). Aus h. W. gut umkristallisierbar. O. LANGE (*Ber.* 18, (1885) 3439). Verliert nach dem Trocknen in der Leere bei 140° nicht an Gewicht. BEHRMANN u. HOFMANN. Das orangegelbe Salz wird beim Erhitzen gegen 200° hellgelb und schm. bei 235° bis 237° oder 239° bis 240° (je nach der Schnelligkeit des Erhitzens) unter Schäumen zu einer braunen das Glas überziehenden Schicht. S. GABRIEL u. J. COLMAN (*Ber.* 35, (1902) 2850). Schmp. 231° (unter Zers.), LADENBURG (I; *Ann.* 247, (1888) 12 [II]), 225° bis 226°, LANGE, 222° (unter starkem Aufschäumen). SCHULTZE. [Wegen der Differenz der Schmp. s. die Notiz bei der  $\alpha$ -Pikolin-Verb.]. Zwl., BEHRMANN u. HOFMANN, SCHULTZE; wl., LANGE, wl. in k. Wasser. LADENBURG (II).

	BEHRMANN u. HOFMANN.		LADENBURG (I u. II).	LANGE.		SCHULTZE.	
	Berechnet		Gefunden				
C	24.08	24.37		24.50*			
H	2.68	3.20		2.96*			
Pt	32.94		32.85	32.67	32.59*	32.82	32.72

\*) Diese Zahlen auch bei LADENBURG (II).

$\delta$ ) Mit Pikolin von fraglicher Konstitution und Gemengen verschiedener Pikoline. — Man gibt Pikolin zu überschüssige HCl enthaltender Lsg. von PtCl<sub>4</sub>, reinigt von überschüssigem Pikolin durch nochmaliges Lösen der Kristalle in verd., HCl enthaltender PtCl<sub>4</sub>-Lsg., wäscht mit A. und Ae. und trocknet bei 100°. TH. ANDERSON (*Trans. Edinb. Soc.* 16; *Ann.* 60, (1846) 92, 98). Man fügt zu alkoh. Pikolin-Lsg. (aus Piperin) überschüssige HCl, versetzt mit alkoh. Lsg. von PtCl<sub>4</sub>, wäscht mit A. und Ae. und trocknet bei 100°. TH. WERTHEIM (*Ber. Wien. Akad.*; *Ann.* 70, (1849) 63). — Orangefarbige lange feine Nadeln. ANDERSON. Orangegelbe äußerst zarte Federchen. WERTHEIM. Gelbe Nadeln. H. VOHL (*Arch. Pharm.* 194, (1870) 233). Viel leichter l. in W. und A. als die Anilinverb. (1 T. in 4 T. sd. W.). ANDERSON. Die Zers. zu [Pt(C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>Cl)] [die auch VOHL beobachtete] erfolgt bei 8- bis 10-tägigem Kochen, bei Zusatz von etwas Pikolin zur Lsg. in einigen Stunden. TH. ANDERSON (*Ann.* 96, (1855) 203).

	ANDERSON.		WILLIAMS.		WERTHEIM.	
C	24.07	24.09			23.39	
N	4.73					
H	2.67	3.05			2.94	
Pt	32.94		32.54	32.52	32.22	32.69
Cl	35.59				32.30	32.95

2C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>HCl, PtCl<sub>4</sub> 100.00

	VOHL.	CHURCH u. OWEN.	
Pt	33	33.01	32.97
Cl	35.49		32.98
			32.95

WILLIAMS (*Phil. Mag.* [4] 8, (1854) 211). — A. H. CHURCH u. E. OWEN (*Phil. Mag.* [4] 20, (1860) 116).



3. Mit der Base und dem Chlorhydrat.  $C_6H_7N.HCl, PtCl_4, C_6H_7N$ . Mit der  $\beta$ -Verbindung. — S.  $[Pt(C_6H_7N)Cl_3]_2.H_2C_6H_7N$  bei den Monaminplatinisalzen (Platiaken).

f<sup>3</sup>) Mit Lutidinen. 1. Mit der Base.  $PtCl_4, 2C_7H_9N$ . Mit der  $\beta$ -Aethyl-Verbindung. — S.  $[Pt(C_7H_9N)_2Cl_4]$  bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

2. Mit dem Chlorhydrat.  $2C_7H_9N.HCl, PtCl_4$ .  $\alpha$ ) Mit Dimethylpyridin.  $\alpha^1$ ) Mit der  $\alpha$ - $\gamma$ (2-4)-Verbindung. — Orangerote, am Licht ohne Gew.-Verlust matt werdende Kristalle. F. C. GARRETT u. J. A. SMYTHE (*J. Chem. Soc.* 81, (1902) 453). Aus W. bräunliche oder dunkel orangefarbige Tafeln. A. HANTZSCH (*Ber.* 17, (1884) 2909). Beim Verdampfen der Lsg. orangegelbe Prismen, beim langsamen Verdunsten glänzende derbe Tafeln. A. LADENBURG mit C. F. ROTH (*Ber.* 18, (1885) 915); A. LADENBURG (*Ann.* 247, (1888) 36 [I]). Rhomboeder. Isomorph mit  $2C_2H_5NH_2.HCl, PtCl_4$ . V. VON LANG (*Ber. Wien. Akad.* [II] 55, 408; *J.-B.* 1867, 490). — Schm. scharf unter lebhafter Zers. bei 216° bis 217°, HANTZSCH; beim gelinden Erhitzen bei 216°, beim schnellen unter Zers. bei 223°, GARRETT u. SMYTHE; unter Zers. bei 220° bis 230°, LADENBURG u. ROTH, LADENBURG (I), 231°. A. LADENBURG (*Ber.* 21, (1888) 286 [II]). Zll. in k. Wasser. HANTZSCH.

	Berechnet	HANTZSCH.	GARRETT u. SMYTHE.	LADENBURG, ROTH. Gefunden	LADENBURG (II).	HANTZSCH.*)
C	26.9	26.8				
H	3.2	3.4				
Pt	31.3	31.2	31.49	31.21	32.67	31.26
Cl	34.0		33.78			

C, H und Pt ber. von HANTZSCH, Cl von GARRETT u. SMYTHE. — \*) HANTZSCH (*Ann.* 215, (1882) 57).

$\alpha^2$ ) Mit der  $\alpha$ - $\beta$ (2-5)-Verbindung.  $\alpha^2, \alpha$ ) Wasserfrei. — Schm. unter Zers. bei 238°. GARRETT u. SMYTHE (*a. a. O.*, 454).

	Berechnet	GARRETT u. SMYTHE. Gefunden	
C	26.93	27.14	26.79
H	3.21	3.17	3.36
Pt	31.24	30.62	

$\alpha^2, \beta$ ) Mit 2 Mol.  $H_2O$ . — Orangerote Kristalle. GARRETT u. SMYTHE. Schm. unter Aufschäumen bei 160° bis 192°, F. B. AHRENS u. GORKOW (*Chem. Ztschr.* 2, 414; *C.-B.* 1903 I, 1034); bei 195° bis 216°. — Gef. 5.44%  $H_2O$  (ber. 5.46). GARRETT u. SMYTHE.

$\alpha^3$ ) Mit der  $\alpha$ - $\alpha$ (2-6)-Verbindung. — Orangerote Kristalle mit verschiedenen Formen. [S. das Original]. W. EPSTEIN (*Ann.* 231, (1885) 21). Aus mäßig verd. Lsg. orangerote stark lichtbrechende Kristalle. LADENBURG (I, 31). Aus W. orangerote kompakte sechsseitige Prismen, M. CONRAD u. W. EPSTEIN (*Ber.* 20, (1887) 163); aus h. W. dicke Prismen. F. ENGELMANN (*Ann.* 231, (1885) 55). Fällt auf Zusatz von  $PtCl_4$  zur salzsauren Lsg. der Base erst nach einiger Zeit in orangefarbenen stark lichtbrechenden kleinen Kristallen, aus der stark eingedampften Lsg. in matten weniger scharf begrenzten. C. F. ROTH u. O. LANGE (*Ber.* 19, (1896) 788). Gut krist. GARRETT u. SMYTHE (*a. a. O.*, 454). Monoklin.  $a:b:c = 0.8921:1:0.6601$ .  $\beta = 81^\circ 54\frac{1}{2}'$ .  $a$  {100},  $m$  {110},  $b$  {010},  $c$  {001},  $d$  {101},  $x$  {121},  $y$  {121}. E. KALKOWSKY bei F. GRÜNLING (*Z. Kryst.* 13, 30; *C.-B.* 1888, 39) und bei ROTH u. LANGE. Weitere kristallographische Angaben von LIWEH bei LADENBURG (*Ber.* 20, (1887) 227); GROTH; HJORTDAHL. — Schmp. 208°, ROTH u. LANGE, LADENBURG, CONRAD u. EPSTEIN; 210° (unter Zers.), GARRETT u. SMYTHE; 215° bis 216°. EPSTEIN; ENGELMANN. Mäßig l. [I., EPSTEIN, etwas schwerer als in h., LADENBURG] in k., leichter l. [sll., EP-

STEIN, II., LADENBURG, CONRAD u. EPSTEIN] in h. W., namentlich in stark salzsaurer Lösung. ROTH u. LANGE. Selbst in sd. A. nicht merklich löslich. EPSTEIN.

	Berechnet		EPSTEIN. ROTH u. LANGE.		GARRETT u. SMYTHE. Gefunden	LIWEH.	CONRAD u. EPSTEIN.	ENGELMANN.
C	26.95	27.07				26.40*)	27.32	26.88
H	3.21	3.36				3.33*)	3.58	3.52
Pt	31.20	31.68	31.43	31.13*)	31.22		31.10	30.96

\*) Diese Zahlen auch bei LADENBURG.

$\alpha^4$ ) Mit der  $\beta$ - $\gamma$ (3-4)-Verbindung.  $\alpha^{4,c}$ ) Wasserfrei. — S. unter  $\alpha^4$ . $\gamma$ ). — Gef. 31.4%, Pt (ber. 31.2). F. B. AHRENS (Ber. 20, (1896) 2997).

$\alpha^4$ . $\gamma$ ) Mit 2 Mol.  $H_2O$ . — Glänzende Kristalle, die bei 205° unter Zers. schm., den Rest des  $H_2O$  erst bei 230° abgeben und in W. zll. sind. — Gef. 29.57% Pt, 5.3  $H_2O$  (ber. 29.48, 5.4). AHRENS.

$\alpha^5$ ) Mit der  $\beta$ - $\beta'$  (3-5)-Verbindung. — Dunkelrote Nadeln und Blätter. Schm. unter Zers. bei 255° bis 266°. Wl. in k. W. — Gef. 27.09% C, 3.53 H, 30.99 Pt (ber. 26.97, 3.21, 31.14). E. DÜRKOPF u. H. GÖTTSCHE (Ber. 23, (1890) 1113).

$\beta$ ) Mit Aethylpyridin.  $\beta^1$ ) Mit der  $\alpha$ -Verbindung. — Orangegelbe kleine sechs- oder achtseitige Täfelchen. A. LADENBURG (Ber. 16, (1883) 2061 [I]). Gut ausgebildete Kristalle. A. LADENBURG (Ber. 20, (1887) 1651 [III]). Orangegelbe Tafeln oder Kristalle von oktaedrischem Habitus. A. LADENBURG (Ann. 247, (1888) 16 [IV]). Aus wss. Lsg. bei schnellem Abscheiden vierseitige Blättchen, bei langsamem Verdunsten größere glänzende tafelförmige oder prismatische Kristalle, aus abs. A. hellgelbe äußerst dünne glänzende Blättchen. C. STOEHR (Ber. 22, (1889) 1128). Wahrscheinlich rhombisch. LADENBURG (I). — Schm. unter Zers. und Entw. von Gas bei 160° bis 161°, STOEHR, unter Aufschäumen bei 163° bis 165°, LADENBURG (III), unter Zers. bei 164°, LADENBURG (IV), unter Aufschäumen bei 165° bis 167°, A. LADENBURG (Ber. 32, (1899) 44 [V]), bei 168° bis 170°. A. LADENBURG (Ber. 18, (1885) 2962 [II]). Sl. in W., LADENBURG (IV), II. LADENBURG (III); STOEHR. Swl. selbst in sd. abs. Alkohol. STOEHR.

	Berechnet		LADENBURG (I, IV). LADENBURG (III). STOEHR. LADENBURG (V). Gefunden	
C	26.96		26.44	26.55
H	3.21		3.63	3.44
Pt	31.27		31.43	
				31.0
				31.29

$\beta^2$ ) Mit der  $\beta$ -Verbindung. — Aus der Lsg. der Base in konz. HCl auf Zusatz von  $PtCl_4$  orangeroter Nd., aus der Lsg. in konz. HCl beim langsamen Verdunsten unter der Luftpumpe gelbrote prächtig glänzende monokline Tafeln. H. WEIDEL u. K. HAZURA (Monatsh. 3, (1882) 781). Orangefarbene Tafeln. W. OECHSNER DE CONINCK (Compt. rend. 91, (1880) 296; Ann. Chim. Phys. [5] 27, (1882) 465). Stets wasserfreie rote glänzende, C. STOEHR (J. prakt. Chem. [2] 43, (1891) 155 [I]), tafelförmige Kristalle. C. STOEHR (J. prakt. Chem. [2] 45, (1892) 37 [II]). Oktaedrisch erscheinende Kristalle, beim Umkristallisieren monokline Tafeln oder Prismen. A. LADENBURG (Ann. 301, (1898) 151). Monoklin.  $a:b:c = 1.9064:1:0.7511$ ;  $\eta = 120^\circ 34.6'$ . Beobachtete Formen  $b\{010\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $g\{011\}$ ,  $d\{201\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $p\{111\}$ .  $(010):(110) = 51^\circ 59'$ ,  $(001):(201) = 83^\circ 31'$ ,  $(110):(001) = 66^\circ 23'$ ,  $(001):(111) = 59^\circ 0'$ ,  $(001):(011) = 32^\circ 50'$ . Optische Achsen in der Symmetrieebene. BREZINA bei WEIDEL und HAZURA. Bestätigt durch MILCH bei LADENBURG. — Schm. bei 196°, LADENBURG, unter lebhafter Zers. und Entw. von Gas bei 208° bis 209°. STOEHR (I, II). [208° ist nach LADENBURG der Schmp. der  $\gamma$ -Verb.] Ll. in h. W., WEIDEL u. HAZURA; in W.

anscheinend schwerer, STOEHR (I), etwas leichter I., STOEHR (II), als das Pikolinsalz. In konz. HCl erst bei längerem Erwärmen löslich. WEIDEL u. HAZURA. Sd. W., OECHSNER DE CONINCK, anhaltendes Kochen der wss. Lsg., STOEHR (II), führt in  $[\text{Pt}(\text{C}_7\text{H}_9\text{N})_2\text{Cl}_4]$  [s. dieses bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken)] über.

	C. GR. WILLIAMS. <sup>2)</sup>	WEIDEL u. HAZURA.	LADENBURG.	STOEHR (II).
C	26.81 <sup>1)</sup>	26.94	26.99	
N	5.56			4.57
H	3.19	3.36	3.31	
Pt	31.51	31.14	30.92	31.14
Cl	32.93		34.25	31.17 <sup>3)</sup>

$2\text{C}_7\text{H}_9\text{N.HCl.PtCl}_4$  100.00

	OECHSNER DE CONINCK.		Gefunden		OECHSNER DE CONINCK. <sup>6)</sup>			
	Berechnet <sup>4)</sup>							
C	26.84	26.57			26.62			
H	3.20	3.40				3.41		
Pt	31.47	31.20	31.35 <sup>5)</sup>	31.38 <sup>5)</sup>	31.10	31.21	31.23	31.27

<sup>1)</sup> Ber. von ANDERSON [s. bei  $\gamma$ ]. — <sup>2)</sup> *Chem. Gaz.* 1855, 301, 325; *J. prakt. Chem.* 66, (1855) 337. [Wohl ein Gemenge der  $\beta$ -Verb. mit anderen Lutidinen.] — <sup>3)</sup> Diese Zahl auch bei L. BEHREND und C. STOEHR (*J. prakt. Chem.* [2] 42, (1890) 420). — <sup>4)</sup> Ber. von OECHSNER DE CONINCK. — <sup>5)</sup> *a. a. O.*, 509. — <sup>6)</sup> *Compt. rend.* 92, (1881) 413; *Bull. soc. chim.* [2] 35, (1881) 299.

$\beta^3)$  Mit der  $\gamma$ -Verbindung. — Aus h. W. leicht rein in gut ausgebildeten Tafeln, LADENBURG (II, 2964; IV, 19); aus mit wenig HCl versetztem W. sehr glänzende Blätter oder undeutlich ausgebildete Prismen. A. LADENBURG (*Ber.* 32, (1899) 45 [VI]). Schmp. 208°, LADENBURG (II, IV), 213°. LADENBURG (VI). Zwl. in W., LADENBURG (II), wl., LADENBURG (IV), swl. LADENBURG (VI).

	Berechnet	LADENBURG (II).	LADENBURG (VI).
		Gefunden	
C	26.98	27.07*	
H	3.21	3.76*	
Pt	31.27	31.18	31.28

\*) Auch bei LADENBURG (IV).

Ein in W. zll. Doppelsalz mit einem durch Erhitzen von Pyridin und Aethylchlorid auf 100° erhaltenen Lutidin vom Schmp. 223° bis 224° [wobei es sich nur um ein bereits teilweise in  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_7\text{N})_2\text{Cl}_4]$  umgewandeltes Prod. handeln kann], mit 27.3% C, 3.2 H, 30.7 Pt (ber. 27.0, 3.2, 31.0) erwähnen J. FERNS und A. LAPWORTH (*J. Chem. Soc.* 101, (1912) 273).

$\gamma)$  Mit Lutidin von fraglicher Konstitution und Gemengen verschiedener Lutidine. — Scharf begrenzte, aber auch unregelmäßige und durcheinander gewachsene quadratische Tafeln. TH. ANDERSON (*Trans. Edinb. Soc.* 20, II; *Ann.* 80, (1851) 58 [I]). Granatrote rhombische Tafeln. ANDERSON (*Phil. Mag.* [4] 9, (1885) 145; *Ann.* 94, (1855) 364 [II]). Dunkelorange sehr regelmäßige flache quadratische Tafeln. A. H. CHURCH u. E. OWEN (*Phil. Mag.* [4] 20, (1860) 117). Orangerote große Tafeln. H. VOHL (*Arch. Pharm.* 194, (1870) 233). — Sll. in k. W., ANDERSON (I), wl., ANDERSON (II), weniger I. als Anderson's Prod., CHURCH und OWEN; noch leichter I. in sd. W., anscheinend auch sll. in überschüssiger HCl, ANDERSON (I); unl. in einem Gemisch von A. und Aether. ANDERSON (II).

	ANDERSON (I).				ANDERSON (II).			
	Berechnet							
C	26.81	26.41			26.20			26.33
N	5.56							
H	3.19	3.33			3.16			2.92
Pt	31.51	31.51	31.67	31.50	31.52	31.55	31.45	31.35
Cl	32.93							31.62

$2\text{C}_7\text{H}_9\text{N.HCl.PtCl}_4$  100.00

	Berechnet	VOHL.	WILLIAMS.			Gefunden	CHURCH u. OWEN.		
Pt	31.51	31.48	31.81	31.48	31.70	31.33	31.40	31.31	31.32
Cl		34							

WILLIAMS (*Phil. Mag.* [4] 8, (1854) 211).

3. Mit der Base und dem Chlorhydrat. Mit der  $\beta$ -Aethyl-Verbindung.  $C_7H_9N.HCl, PtCl_4, C_7H_9N$ . — S.  $[Pt(C_7H_9N)Cl_5].H.C_7H_9N$  bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

f<sup>4</sup>) Mit Collidinen. 1. Mit der Base. Mit der  $\beta$ -Methyl- $\gamma$ -Aethyl-Verbindung. [? s. A. CALM und K. VON BUCHKA (*Die Chemie des Pyridins und seiner Derivate, Braunschweig 1889, 91, 75*).] —  $PtCl_4, 2C_8H_{11}N$ . — S.  $[Pt(C_8H_{11}N)_2Cl_4]$  bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

2. Mit dem Chlorhydrat.  $2C_8H_{11}N.HCl, PtCl_4$ .  $\alpha$ ) Mit Trimethylpyridin.  $\alpha^1$ ) Mit der  $\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$  (2-3-4)-Verbindung. — Aus den Bestandteilen. — Aus wss. Lsg. gelbe kurze Prismen. Schmp. 211° bis 212°. J. GUARESCHI (*Atti di Torino 35; C.-B. 1900 I, 1161*).

$\alpha^2$ ) Mit der  $\alpha$ - $\gamma$ - $\beta$  (2-4-5)-Verbindung. Mit 1 Mol.  $H_2O$ . — Rote Kristalle. Gibt das  $H_2O$  bei 100° ab, schäumt bei 205° lebhaft auf. — Gef. 28.66% C, 4.2 H, 28.96 Pt, 2.51  $H_2O$  (ber. 28.74, 3.9, 29.04, 2.7). F. B. AHRENS (*Ber. 29, (1896) 2999*).

$\alpha^3$ ) Mit der  $\alpha$ - $\gamma$ - $\alpha'$  (2-4-6)-Verbindung. — Fällt auf Zusatz von  $PtCl_4$  zum Chlorhydrat der Base sofort aus. Aus W. ohne großen Verlust umkristallisierbar. E. DÜRKOPF (*Ber. 21, (1888) 2715*). — Gelber kristallinischer Niederschlag. A. HANTZSCH (*Ueber die Synthese pyridinartiger Verb. aus Acetessigestern und Aldehydammoniak, Habilitationsschr., Leipzig; Ann. 215, (1882) 35*). Hell orangegelber kristallinischer Nd., der aus HCl und mit wenig konz. HCl veretztem A. gut umkristallisierbar ist. P. RIEHM (*Ann. 238, (1887) 18, 23*). Orange-rote Kristalle. F. C. GARRETT und J. A. SMYTHE (*J. Chem. Soc. 81, (1902) 455*). Auch dargestellt [Näheres fehlt] von F. B. AHRENS (*Ber. 28, (1895) 796*). Schm. bei 217°, J. N. COLLIE (*J. Chem. Soc. 71, (1897) 308*), unter Zers. bei 223° bis 224°. GARRETT und SMYTHE. Wird über 200° zers., kocht bei 245° auf unter Entw. von HCl, RIEHM; wird bei 240° völlig verkohlt. DÜRKOPF. Zwl., RIEHM, verhältnismäßig wl., DÜRKOPF, in W.; ll. in k. HCl. RIEHM.

	Berechnet	DÜRKOPF.			HANTZSCH.		RIEHM.			COLLIE.	
		Gefunden			Gefunden			Gefunden			
C	29.34	29.5	29.7	29.8	29.21	29.49	29.50	29.05	29.40	29.79	29.4
N	4.28						4.42			4.57	
H	3.67	4.1	4.1	3.9	4.03	3.98	3.95	3.82	3.89	3.82	3.9
Pt	30.17	29.4	29.6		30.04	30.07	30.29	30.07	30.21		29.9
Cl	32.7										33.1

Berechnet von RIEHM, die Zahl für Cl von COLLIE.

$\beta$ ) Mit Methylaethylpyridin.  $\beta^1$ ) Mit der  $\alpha$  (2)-Methyl- $\gamma$  (4)-Aethylverbindung. — Rotbrauner viskoser unkristallisierbarer A. RICHARD (*Bull. soc. chim. [2] 32, (1879) 488*), dunkelgelber amorpher Nd. W. OECHSNER DE CONINCK (*Ann. Chim. Phys. [5] 27, (1882) 509*). Scheidet sich bei einer gewissen Konz. in öligen Tropfen ab, die von h. W. aufgenommen werden. Trocknet unter der Luftpumpe zu einem gelben durchsichtigen Firnis ein. H. WEIDEL u. B. PICK (*Monatsh. 5, (1884) 660*). Aus h. W. rotgelbe tafelförmige Kristalle vom Schmp. 190°. SCHULTZ (*Ber. 20, (1887) 2720*); A. LADENBURG (*Ann. 247, (1888) 47*). — Unl. in W., RICHARD, wl. in k. W., SCHULTZ, LADENBURG, l. in h. W., WEIDEL u. PICK; unl. in Säuren, RICHARD, l. in verd. und konz. HCl. WEIDEL u. PICK.

	Berechnet	OECHSNER DE CONINCK.		LADENBURG.
		Gefunden		
C	29.35	29.02		29.64
H	3.66	3.87		3.89
Pt	30.12	29.90		29.93

$\beta^2$ ) Mit der  $\alpha(2)$ -Methyl- $\beta'(5)$ -Aethylverbindung. — Aus der angesäuerten Lsg. der Bestandteile. H. VOHL (*Arch. Pharm.* 194, (1870) 235). — Große Kristalle, A. BAEYER (*Ber.* 2, (1869) 400); beim Vermischen konz. Lsgg. Nadeln, beim Verdunsten verdünnterer orangerote Prismen, E. ADOR u. A. BAEYER (*Ann.* 155, (1870) 296, 302); dunkelorange gelbe, anscheinend rhombische Tafeln, A. HESEKIEL (*Ber.* 18, (1885) 3096); orangerote Prismen und hell orangerote rechtwinklige Tafeln, fein zerriebene gelb. F. AUERBACH (*Ber.* 25, (1892) 3487, 3489). Triklin. GROTH bei ADOR u. BAEYER. S. a. die kristallographischen Angaben von MILCH bei AUERBACH. — Verwittert [nicht, AUERBACH] schnell an der Luft, indem es sich hellgelb färbt. HESEKIEL. Ist bei 100° noch glänzend, wird beim Erhitzen dunkelrot, beim Erkalten wieder gelb. AUERBACH. Schmp. 180°, HESEKIEL, 182° bzw. 183° (ohne Zers. bzw. unter lebhafter Entw. von Gas). AUERBACH. Ll. in W., ADOR u. BAEYER, AUERBACH; in 1 T. W. von 60° 0.0500 bzw. 0.0495 g (während sich ebenso nur 0.0213 g der Verb. mit Collidin aus Cinchonin (WILLIAMS) lösen). RICHARD. Unl. in A. und Aether. ADOR u. BAEYER. Setzt sich beim Kochen nicht unter Verlust von HCl [s. dagegen  $\beta^4$ ] um. ADOR u. BAEYER; AUERBACH.

	Berechnet	ADOR u. BAEYER.			AUERBACH.	
		Gefunden				
C	29.31	29.3	29.4	29.3	29.81	29.59
H	3.66	3.78	3.4	3.9		3.93
Pt	30.2	30.0	30.0	30.2		

$\beta^3$ ) Mit der  $\alpha(2)$ -Methyl- $\alpha'(6)$ -Aethylverbindung. — Tafelförmige anscheinend triklin Kristalle. Schmp. 173° bis 174°. Wl. in k., ll. in h. W. — Gef. 29.16% C, 3.73 H, 30.01 Pt (ber. 29.37, 3.67, 30.21). SCHULTZ; LADENBURG (*a. a. O.*, 46).

$\beta^4$ ) Mit der  $\beta(3)$ -Methyl- $\gamma(4)$ -Aethylverbindung. — [?, s. CALM u. VON BUCHKA (*Die Chemie des Pyridins und seiner Derivate*, Braunschweig 1889/91, 75).] — Dunkel-orangerotes kristallinisches Pulver. Sd. W. wandelt unter Verlust von 2 Mol. HCl in  $[\text{Pt}(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N})_2\text{Cl}_4]$  um. W. OECHSNER DE CONINCK (*Compt. rend.* 91, (1880) 296; *Ann. Chim. Phys.* [5] 27, (1882) 472, 510).

	Berechnet	OECHSNER DE CONINCK.			
		Gefunden			
C	29.36	29.05		29.80	
H	3.65	3.93		3.70	
Pt	30.12	30.05	29.92	30.18	

$\gamma$ ) Mit Propylpyridin.  $\gamma^1$ ) Mit der  $\alpha(2)$ -Verbindung.  $\gamma^{1,\alpha}$ ) Mit Normal-Propyl. [*Conyryn.*] — Beim langsamen Verdunsten der Lsg. große Kristalle. LADENBURG (*a. a. O.*, 20). — Monoklin. Bald von tafelförmiger Gestalt durch Vorwalten der Basis {001}, bald von mehr kubischer Form durch gleiche Ausbildung von {001} und {100}.  $a:b:c = 1.0622:1:1.5356$ .  $\beta = 87^\circ 13'$ . (001):(100) =  $87^\circ 13'$ , (111):(111) =  $80^\circ 54'$ , (001):(111) =  $63^\circ 4'$ , (001):(012) =  $37^\circ 28'$ , (001):(111) =  $66^\circ 8'$ , (111):(111) =  $50^\circ 41'$ , (100):(111) =  $52^\circ 44'$ , (111):(012) =  $41^\circ 8'$ , (111):(111) =  $83^\circ 30'$ . WLEUGEL. Die Winkel wurden ebenfalls gemessen von LIWEH [s. das Original]. Durch die Basis sind die optischen Achsen sichtbar; die Verbindungslinie beider läuft parallel der Kombinationskante {100} {001}. WLEUGEL. Schmp. 159° bis 160°, LADENBURG, 172°. E. LELLMANN u. W. O. MÜLLER (*Ber.* 23, (1890) 682).

	192	29.35	HOFMANN.		LELLMANN u. MÜLLER.	
			29.42			
16C	28	4.28			29.91	
2N	24	3.67	3.77		4.14	
24H	197	30.13		29.93	30.19	29.71
Pt	213	32.57				
6Cl						

$2\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N.HCl.PtCl}_4$  654 100.00

A. W. HOFMANN (*Ber.* 17, (1884) 825).

$\gamma^1$ ) *Mit Iso-Propyl.* — Aus der konz. Lsg. des Chlorhydrats der Base durch  $\text{PtCl}_4$  nach kurzem Reiben mit dem Glasstab kleine Kristalle, die zur Analyse bei  $120^\circ$  getrocknet wurden. W. KOENIGS u. G. HAPPE (*Ber.* 35, (1902) 1347). — Hexagonal rhomboedrisch.  $a : c = 1 : 0.9489$ .  $(1101) : (21\bar{1}0) = 50^\circ 14'$ ,  $(1101) : (10\bar{1}1) = 79^\circ 31'$ ,  $(1101) : (0112) = 39^\circ 44'$ ,  $(0112) : (10\bar{1}2) = 49^\circ 1' \frac{1}{2}'$ ,  $(21\bar{1}0) : (10\bar{1}2) = 65^\circ 25'$ . Prismatisch nach  $a$ , oft tafelförmig nach zwei Prismenflächen, wobei ein monokliner Habitus entsteht. Wird beim Aufbewahren undurchsichtig und sprüde. HJORTDAHL bei LADENBURG (*a. a. O.*, 23). Schm. bei  $170^\circ$ , LADENBURG; unter Zers. KOENIGS u. HAPPE. Zll., LADENBURG, sll. in Wasser. KOENIGS u. HAPPE.

	Berechnet	LADENBURG.		KOENIGS u. HAPPE.
		Gefunden		
C	29.50	30.08		
H	3.68	3.90		
Pt	29.87	30.07	30.28	29.65

$\gamma^2$ ) *Mit der  $\gamma(4)$ -Verbindung. Iso-Propyl-Verb.* — Aus W., in dem es wlist, schöne Tafeln oder Blättchen. Schmp.  $205^\circ$ . LADENBURG (*a. a. O.*, 26).

	Berechnet	LADENBURG.	
		Gefunden	
C	29.50	29.3	29.33
H	3.69	4.29	3.80
Pt	29.87	29.95	29.86

$\delta$ ) *Mit Collidin von fraglicher Konstitution und Gemengen verschiedener Collidine.* — Aus einer Mischung der konz. Lsgg. des Chlorhydrats der Base und von  $\text{PtCl}_4$  langsam in orangegelben Prismen oder Nadeln. TH. ANDERSON (*Phil. Mag.* [4] 9, (1855) 145; *Ann.* 94, (1855) 361, 363). Aus ziemlich verd. wss. Lsg. glänzende platte Tafeln mit abgestumpften Ecken. Wird beim Erhitzen bei  $210^\circ$  schwarz und schäumt bei  $255^\circ$  lebhaft auf. F. B. AHRENS (*Ber.* 28, (1895) 796). Ll. in W.; unl. in A. und Aether. ANDERSON.

		ANDERSON.				CHURCH u. OWEN.			
16C	192	29.33	28.77	29.00	29.15				
24H	24	3.66	3.57	3.63	3.76				
2N	28	4.31							
Pt	197.4	30.16	30.33	30.03	29.89	29.75	29.78	29.91	30.17
6Cl	213	32.54							30.10
									30.22

$2\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N.HCl.PtCl}_4$  654.4 100.00

CHURCH u. OWEN (*Phil. Mag.* [4] 20, (1860) 118). — Enthält 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (gef. 27.92% Pt, 5.45  $\text{H}_2\text{O}$ ; ber. 28.28, 5.25). AHRENS.

3. *Mit der Base und dem Chlorhydrat.*  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N.HCl.PtCl}_4.\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$ . *Mit der  $\beta(3)$ -Methyl- $\gamma(4)$ -Aethyl-Verbindung.* — S.  $[\text{Pt}(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N})\text{Cl}_5]\text{H.C}_8\text{H}_{11}\text{N}$  bei den Monaminplatinisalzen (Platiaken).

$g$ ) *Mit Piperidin.  $\alpha$ ) Allein. Mit dem Chlorhydrat.*  $2\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N.HCl.PtCl}_4$ .  $\alpha^1$ ) *Alkoholfrei.* — Aus den wss. Lsgg. der Bestandteile in sehr starker Konz. nach einigem Stehen kompakte Prismen oder hoch rote spießige Kristalle. O. WALLACH u. F. LEHMANN (*Ann.* 237, (1887) 240). Aus der sehr konz. hellroten Lsg. orangefarbige konzentrisch gruppierte, anscheinend hexagonale Säulen; durch Umkristallisieren aus h. A. stark glänzende Nadeln oder hexagonale Säulen. E. SEYFFERTH (*J. prakt. Chem.* [2] 34, (1886) 242). Aus A. glänzende Nadeln ( $\alpha$ ), A. LADENBURG (*Ber.* 17, (1884) 156 [I]); lange glänzende Prismen ( $\beta$ ). LADENBURG (*Ber.* 18, (1885) 2959 [II]). Wird beim Umkristallisieren aus A. zersetzt. LADENBURG (II, 3101; hier Analyse ( $\gamma$ )). — Monoklin.  $a : b : c = 2.3723 : 1 : 1.0128$ ;  $\beta = 89^\circ 55'$ .  $c\{001\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $r\{201\}$ ,  $p\{110\}$  und  $a\{100\}$ .  $(100) : (001) = 89^\circ 52'$ ,  $(111) : (001) = 133^\circ 15'$ . Ebene der optischen Achsen senkrecht zur Symmetrieebene. TH. HJORTDAHL (*Forh. Vidensk. Selsk. Christiania* 1878, No. 8, 3). Auch gemessen von V. VON ZEPHAROWICH (*Ber. Wien. Akad.* [I] 52



	WILLIAMS.		HOOGEWERF u. VAN DORP.				GOLDSCHMIEDT u. SCHMIDT.		
	Berechnet		Gefunden						
C	32.24	32.96				32.8		32.6	
H	2.89	2.74				2.5		2.9	
Pt	29.40	29.30	29.26	29.30	29.2	29.2	29.2	29.4	29.75
Cl	31.79								32.26

	LELLMANN u. ALT.		OECHSNER DE CONINCK.		WEIDEL u. HAZURA.		SKRAUP.	
			(2)					
C				31.90				
H				2.55				
Pt		29.04		29.09*)			29.01	28.98
Cl				31.36**)			32.07	

\*) Mittel aus 2, \*\*) aus 7 Analysen. — SKRAUP (*Monatsh.* 1, (1880) 317).

$\alpha^2$ ) Mit 1 Mol.  $H_2O$ . — Aus W. gelbe kleine Nadeln, die nach dem Waschen mit A. und Ae. in der Leere getrocknet werden. — Verliert bei  $110^\circ$  das  $H_2O$  (gef. 2.64%, ber. 2.60). BAEYER.

	Berechnet		BAEYER.	
			Gefunden	
C		31.39		31.36
H		2.61		3.02
Pt		28.64	28.48	28.39
Cl		30.96		30.98

$\alpha^3$ ) Mit 2 Mol.  $H_2O$ . — Man mischt die Lsg. der Base in schwacher HCl mit sd. wss.  $PtCl_4$ , läßt erkalten und trocknet an der Luft. HOOGEWERF u. VAN DORP. — Hell gelblichrote Nadeln. HOOGEWERF u. VAN DORP. Hell orangegelber kristallinisch werdender Nd., aus verd. HCl beim Erkalten glänzende Nadelchen. SKRAUP. Prismen. ECKSTEIN. Verliert das  $H_2O$  bei  $100^\circ$  bis  $105^\circ$  in einigen Stunden, ebenso in längerer Zeit über  $H_2SO_4$ . HOOGEWERFF u. VAN DORP; größtenteils schon bei  $100^\circ$ , vollständig bei  $105^\circ$  bis  $110^\circ$  und wird dabei stumpf. SKRAUP.

	SKRAUP.				HOOGEWERFF u. VAN DORP.					ECKSTEIN.	
	Berechnet				Gefunden						
Pt	28.00	27.54	27.62	27.63	27.94						27.56
$H_2O$	5.09	5.03	5.12	5.26	5.10	5.2	5.3	4.8	5.1		4.87

	LELLMANN u. ALT.		KRETSCHY.	GOLDSCHMIEDT u. SCHMIDT.	
$H_2O$	4.88	4.96	4.87	5.09	

KRETSCHY (*Monatsh.* 2, (1881) 19).

$\beta$ ) Mit Iso-Chinolin.  $\beta^1$ ) Wasserfrei. — B. s. unter  $\beta^2$ )

	HOOGEWERFF u. VAN DORP.		PICTET u. POPOVICI.		
	Berechnet		Gefunden		
C	32.4		32.3		
H	2.4		2.7		
Pt	29.1		28.9	29.3	29.05

$\beta^2$ ) Mit 2 Mol.  $H_2O$ . — Gelblich hellrote [rötlichgelbe, A. PICTET u. S. POPOVICI (*Ber.* 25, (1892) 734)] Nadeln, die an der Luft getrocknet wurden. S. HOOGEWERFF u. W. A. VAN DORP (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* 4, (1885) 127). Verliert das  $H_2O$  bei  $110^\circ$ , HOOGEWERFF u. VAN DORP;  $115^\circ$ , wird im Kapillarrohr erst rot, dann hellgelb. PICTET u. POPOVICI. Schm. bei  $246^\circ$  bis  $248^\circ$  (nach dem Umkristallisieren aus W. bei  $243^\circ$  bis  $245^\circ$ ), HOOGEWERFF u. VAN DORP, bei  $263^\circ$  unter Zers., PICTET u. POPOVICI, bei  $260^\circ$  bis  $264^\circ$ . GABRIEL bei PICTET u. POPOVICI. Wl. in k. Wasser. HOOGEWERFF u. VAN DORP. — Gef. 5.3 u. 5.4%  $H_2O$ , HOOGEWERFF u. VAN DORP, 5.19 (ber. 5.1). PICTET u. POPOVICI.



i) *Mit Harnstoffchlorhydrat.*  $2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4$ .  $\alpha$ ) *Wasserfrei.* — Aus  $\beta$ ) bei  $105^\circ$ . — L. in abs. Alkohol. W. HEINTZ (*Ann.* 198, (1879) 91).

		HEINTZ.	
C	4.51		4.64
O	6.01		
N	10.52	10.36	
H	1.88		2.12
Pt	37.08	37.03	37.12
Cl	40.00		

$2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4$  100.00

$\beta$ ) *Mit 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .* — Man mischt konz. Lsgg. von Harnstoff (2 Mol.) und  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (1 Mol.), konz. in der Leere über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , zerstört wiederholt die sich auf der Oberfläche bildende feste Decke durch Umrühren, saugt die sich endlich auf dem Boden absetzenden Kristalle ab, preßt ab, krist. um und trocknet (nach dem Zerreiben zu Pulver) zuerst 12 Stunden über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , dann  $\frac{1}{2}$  Stunde bei  $95^\circ$  bis  $97^\circ$ . — Gelbe rhombische Prismen, groß, jedoch meist unvollkommen ausgebildet. Verändert sich an der Luft leicht, zerfließt an sehr feuchter, verwittert in ganz trockner. Gibt das  $\text{H}_2\text{O}$  über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nur sehr langsam ab, erreicht bei  $105^\circ$  erst in 24 Stunden konstantes Gew. Erhitzen zers. [Näheres im Original.] Sll. in W. und A., selbst abs. Aus der Lsg. durch abs. Ae. in Form einer Fl. abscheidbar. Unl. in Ae. — Gef. im Mittel 6.55%  $\text{H}_2\text{O}$  (ber. 6.33). HEINTZ.

k) *Mit Alkylsulfinen.*  $k^1$ ) *Mit Methylsulfinen.*  $\alpha$ ) *Mit Dimethylsulf.*  $\text{PtCl}_4 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{S}$ . — S. [Pt(( $\text{CH}_3$ ) $_2\text{S}$ ) $_2\text{Cl}_4$ ] bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

$\beta$ ) *Mit Trimethylsulfoniumchlorid.*  $2(\text{CH}_3)_3\text{SCl} \cdot \text{PtCl}_4$ . — Aus alkoh.-äth. Lsg. der Bestandteile. Man krist. aus W. um. G. CARRARA (*Atti dei Linc. Rend.* [5] 1, (1892) I, 309, 311). — Reguläre Kristalle, CARRARA, aus konz. sd. Lsgg. regelmäßige Oktaeder und Kubooktaeder; A. CAHOURS (*Ann. Chim. Phys.* [5] 10, (1877) 18), beim Erkalten der wss. Lsg. Kombinationen von Würfel mit Oktaeder. H. KLINGER (*Ber.* 10, (1877) 1880). Reguläres Oktaeder mit Hexaeder. Schmp.  $225^\circ$ . G. L. LAIRD (*Z. Kryst.* 14, (1888) 3). Wl. in k., leichter l. in h. Wasser. CAHOURS. Die wss. Lsg. enthält bei  $16^\circ$  0.47% Salz. D. STRÖMHOLM (*Om sulf- och tetinföreningar, Dissert., Upsala* 1899; *Ber.* 33, (1900) 828).

Berechnet	CAHOURS.		Gefunden				CARRARA.	
C 12.8	12.74						12.86	
H 3.2	3.28						3.52	
Pt 34.8		34.6	34.62	34.25	34.27			34.43
Cl 37.8		37.5						

$k^2$ ) *Mit Aethylsulfinen.*  $\alpha$ ) *Mit Diaethylsulf.*  $\text{PtCl}_4 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$ . — S. [Pt(( $\text{C}_2\text{H}_5$ ) $_2\text{S}$ ) $_2\text{Cl}_4$ ] bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

$\beta$ ) *Mit Triäthylsulfoniumchlorid.*  $2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SCl} \cdot \text{PtCl}_4$ . — Dunkelrote Prismen. A. VON OEFELE (*Ann.* 132, (1864) 85). Bei schnellem Erkalten einer h. gesättigten Lsg. hellrote kleine Nadeln, bei sehr langsamem Erkalten einer in der Wärme nicht ganz gesättigten Lsg. oder bei freiwilligem Verdunsten granatrote Kristalle. F. DEHN (*Ann. Suppl.* 4, (1866) 91). Bei sehr langsamem Erkalten der Lsg. orangefarbige lange Nadeln. CAHOURS (*a. a. O.*, 41). Monoklin prismatisch.  $a:b:c = 1.4930:1:1.6504$ ;  $\beta = 125^\circ 12'$ . Prismen von  $a\{100\}$  und  $m\{110\}$ , am Ende  $c\{001\}$ ,  $r\{10\bar{1}\}$ , selten  $o\{11\bar{1}\}$ .  $(110):(110) = 78^\circ 38'$ ;  $(100):(001) = *54^\circ 48'$ ;  $(10\bar{1}):(001) = *68^\circ 7'$ ;  $(110):(001) = *68^\circ 37'$ ;  $(110):(10\bar{1}) = 69^\circ 51\frac{1}{2}'$ ;  $(11\bar{1}):(001) = 77^\circ 23'$ ;  $(11\bar{1}):(100) = 71^\circ 26\frac{1}{2}'$ ;  $(11\bar{1}):(10\bar{1}) = 54^\circ 10'$ ;  $(\bar{1}11):(110) = 64^\circ 49'$ . Ziemlich vollkommen spaltbar nach  $r\{10\bar{1}\}$ . Starke

negative Doppelbrechung. Ebene der optischen Achsen senkrecht zu b, nahezu parallel r. Erste Mittellinie für Rot und Gelb in {010}, für Grün senkrecht dazu.  $2V = 88^{\circ}29'$  (Li),  $89^{\circ}45'$  (Na);  $\delta = 1.6290$  (Li),  $1.6371$  (Na). G. L. LAIRD (*Z. Kryst.* 14, (1888) 11; *Ann.* 243, (1888) 209). S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig 1906, I, 532). Auch von A. KNOP bei DEHN gemessen. — Luftbeständig. VON OEFELE. Schmp.  $195^{\circ}$  bis  $196^{\circ}$ . LAIRD. Schm. unter Aufblähen bei  $170^{\circ}$  bis  $172^{\circ}$  und färbt sich schwarz unter Abgabe eines eigentümlichen Geruchs. Bei beginnender Rotglut verglimmt die Kohle, und es hinterbleibt reines schwammiges Platin. DEHN. — Zll. in Wasser. VON OEFELE. Wl. in k., beträchtlich l. in sd. Wasser. CAHOURS. L. in 30 T. W. von  $20.7^{\circ}$ , in 3 bis 4 T. sd. Wasser. DEHN. Die bei  $16^{\circ}$  gesättigte Lsg. enthält 1.98% des Salzes. STRÖMHOLM. Wl. in A., VON OEFELE, in sd. starkem A., der aus der wss. Lsg. fast das gesamte Salz ausfällt. Unl. in Aether. DEHN.

	DEHN.		VON OEFELE.		CAHOURS.	
C	22.19	21.90	21.9	22.36		
H	4.62	4.73	4.9	4.50		
S	9.86					
Pt	30.51	29.90	30.01	30.1		30.28
Cl	32.82	33.08			32.79	

$2(C_2H_5)_2S, PtCl_4$  100.00

Ferner fanden H. KLINGER u. A. MAASSEN (*Ann.* 252, (1889) 246) 30.19, G. CARRARA (*Atti dei Linc. Rend.* [5] 1, (1892) I, 310) 30.15% Pt.

$k^3$ ) Mit Methyläthylsulfinen.  $\alpha$ ) Mit Methyläthylsulfen.  $PtCl_4, 2(CH_3)(C_2H_5)_2S$ . — S. [Pt((CH<sub>3</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)S)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

$\beta$ ) Mit Dimethylmonoäthylsulfoniumchlorid.  $2(CH_3)_2(C_2H_5)_2S, PtCl_4$ . — Eine mit der vorliegenden isomere Verb. der Formel  $2(CH_3)(C_2H_5)(CH_3)S, PtCl_4$  gibt es nicht. Beide Verb. sind identisch. H. KLINGER u. A. MAASSEN (*Ann.* 252, (1889) 243 [II]). S.  $\gamma$ ). — Man gibt  $PtCl_4$  zu einer so konz. Lsg. des Alkylsulfinchlorids, daß eine Ausscheidung des Nd. erst nach einigen Stunden erfolgt. H. KLINGER u. A. MAASSEN (*Ann.* 243, (1888) 216 [I]). — Orangerote Kristalle. Sehr große sind im Inneren geschichtet und erscheinen daher heller und weniger durchsichtig. KLINGER u. MAASSEN (I). Reguläres Oktaeder mit Hexaeder. LAIRD (*a. a. O.*, 3). Verhält sich beim Erhitzen ähnlich wie  $\gamma$ ); schm. beim langsamen Steigen der Temp. gewöhnlich bei  $212^{\circ}$  bis  $215^{\circ}$ , bisweilen  $208^{\circ}$ . Direkt einer Temp. von  $205^{\circ}$  ausgesetzt und nun höher erhitzt, sintert es bei  $213^{\circ}$  und schm. bei  $217^{\circ}$  bis  $218^{\circ}$  unter lebhaftem Schäumen. In W. weniger l. als  $\gamma$ ) und  $k^2, \beta$ ), leichter als  $k^1, \beta$ ). KLINGER u. MAASSEN (I). Wss. Lsgg. von  $16^{\circ}$  enthalten 3.51 bzw. 3.35% Salz. STRÖMHOLM. Unl. in A. und Aether. KLINGER u. MAASSEN (I).

	Berechnet		KLINGER u. MAASSEN.				CARRARA.	
			Gefunden					
C	16.27	16.19	16.20					
H	3.74	4.10	4.15					
Pt	33.03			32.85	33.00	32.97	33.06	32.95 32.82

G. CARRARA (*a. a. O.*, 308).

$\gamma$ ) Mit Monomethyldiäthylsulfoniumchlorid.  $2(CH_3)(C_2H_5)_2S, PtCl_4$ . — Während F. KRÜGER (*J. prakt. Chem.* [2] 14, (1876) 197, 207) glaubte, zwei verschiedene isomere Verb. erhalten zu haben, je nachdem er von „Diäthylmethyl-“ oder von „Aethylmethyläthylsulfinchlorid“ ausging, welcher Ansicht R. NASINI u. A. SCALA (*Atti dei Linc. Rend.* [4] 4, (1888) I, 237; *Gazz. chim. ital.* 18, (1888) 67) beipflichteten, wiesen KLINGER u. MAASSEN (I, 206; II, 243) nach, daß man stets dasselbe Salz erhält, wie man auch bei der Darst. verfahren mag, und daß es nicht zwei Isomere gibt. — 1. Man vermischt „Diäthylmethylsulfinchlorid“ mit überschüssigem  $PtCl_4$ , konz. die Lsg., wäscht das überschüssige  $PtCl_4$  mit A. und Ae. fort, krist. aus h. W. um und trocknet bis zur Gewichtskonstanz. KRÜGER (*a. a. O.*, 197). — 2. Aus „Aethylmethyl-

äthylsulfinchlorid“ und  $\text{PtCl}_4$ . KRÜGER (*a. a. O.*, 207). — 3. Man gibt  $\text{PtCl}_4$  zu einer so konz. Lsg. von  $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SCl}$ , daß eine Kristallisation erst nach 4 bis 5 Stunden eintritt. In sehr konz. Lsg. erfolgt sie sofort. KLINGER u. MAASSEN (I).

Krist. leicht in schönen Nadeln. F. DEHN (*Ann. Suppl.* 4, (1866) 108). Orangefarbig. CAHOURS (*a. a. O.*, 43). Nach (1) hellrote Kristalle in regulären Formen, hauptsächlich Würfel, Oktaeder und Tetraeder; nach (2) dunkelrotes kristallinisches Pulver; aus der wss. Lsg. lange, anscheinend monokline Prismen, die beim Trocknen in ein rosarotes Pulver zerfallen, und nach häufigem Umkristallisieren aus h. W. oder längerem Digerieren der wss. Lsg. auf dem Wasserbade unter Ersatz des verdampfenden W. schließlich in reguläre Formen, also in das nach (1) erhaltene Prod. übergehen. KRÜGER (*a. a. O.*, 197, 207). Nach (1) stets monometrisch, nach (2) stets monoklin. NASINI u. SCALA. Nach (3) orangefarbig, bei flüchtiger Betrachtung regulär erscheinend, daneben sehr häufig, bei schneller Kristallisation ausschließlich, säulenartig ausgebildete Kristalle. KLINGER u. MAASSEN (I). Monoklin prismatisch.  $a : b : c = 1.1236 : 1 : 0.7794$ ;  $\beta = 129^\circ 25'$ . Kubooktaederähnliche Kombination von  $m\{110\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $o\{11\bar{1}\}$  u.  $b\{010\}$  oder prismatisch nach  $m$ .  $(110) : (1\bar{1}0) = *81^\circ 55\frac{1}{2}'$ ;  $(11\bar{1}) : (110) = *63^\circ 25'$ ;  $(111) : (110) = 69^\circ 5'$ ;  $(11\bar{1}) : (1\bar{1}\bar{1}) = 75^\circ 42'$ ;  $(110) : (001) = 61^\circ 21'$ . Unvollkommen spaltbar nach  $m$ . Positive Doppelbrechung; Ebene der optischen Achsen senkrecht zu  $b$ , nahezu senkrecht zur  $c$ -Achse. Erste Mittellinie in  $\{010\}$ .  $2E = 33^\circ 1'$  (Li),  $31^\circ 52'$  (Na),  $30^\circ 13'$  (Ti),  $26^\circ 46'$  (Blau).  $\beta = 1.6872$ ,  $\gamma = 1.7043$ ; daraus  $\alpha = 1.6867$ .  $2V = 18^\circ 44'$ . LAIRD (*a. a. O.*, 4); auch bei KLINGER u. MAASSEN (I). S. a. GROTH (*a. a. O.*, 532). Die von NASINI u. SCALA erhaltenen Kristalle untersuchte G. LA VALLE bei NASINI u. SCALA [Näheres im Original], der an den nach (1) erhaltenen monometrischen Individuen nie Doppelbrechung beobachten konnte. — Zerfällt (nach (1)) beim Trocknen (schon über  $\text{CaCl}_2$ ) zu einem gelben Pulver, KRÜGER (*a. a. O.*, 197); verliert über  $\text{CaCl}_2$  höchstens etwas an Glanz; sehr große Kristalle werden rissig, behalten aber ihre Form. KLINGER u. MAASSEN (I). Schm. nach (1) bei  $214^\circ$  unter Zers. und Entw. höchst unangenehm riechender Dämpfe, nach (2) bei  $186^\circ$  unter Zers. KRÜGER (*a. a. O.*, 197, 207). Verliert in 1 bis 2 Stunden bei  $100^\circ$  bis  $110^\circ$  nicht an Gew.; erst nach längerer Zeit erfolgt Zers., die mit steigender Temp. ungleichmäßig wächst. Schm. bei langsamem Erhitzen gewöhnlich zwischen  $185^\circ$  und  $200^\circ$ , bisweilen auch erst zwischen  $200^\circ$  und  $210^\circ$ . Taucht man in ein  $205^\circ$  h. Bad und erhitzt dann weiter, so erfolgt das Schmelzen stets bei  $210^\circ$ . Einige Grade unter dem Schmp. tritt starke Sinterung ein. Schmilzt zu einer rotschwarzen Fl. unter lebhaftem Aufschäumen und völliger Zers. KLINGER u. MAASSEN (I, 208). — Wl., KRÜGER, KLINGER u. MAASSEN (I), zll. in k. W., ll., DEHN, zll. in h. W.; scheidet sich aus h. Lsg. sehr langsam wieder ab. KLINGER u. MAASSEN (I). Die wss. Lsg. von  $16^\circ$  enthält 2.42% Salz. D. STRÖMHOLM (*Om sulfins- och tetinföreningar, Dissert., Upsala 1899; Ber.* 33, (1900) 828). Unl. in A. und Aether. KRÜGER; KLINGER u. MAASSEN (I). Bleibt bei 6- bis 8-stündigem Kochen der wss. Lsg. vollständig (auch kristallographisch) unverändert. Die von KRÜGER dabei beobachtete „Umlagerung“ war nur eine Zerlegung des Gemenges, das er in Händen hatte, in seine wl. und ll. Bestandteile, von denen  $2(\text{CH}_3)_3\text{SCl}, \text{PtCl}_4$  und  $2(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SCl}, \text{PtCl}_4$  regulär,  $2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SCl}, \text{PtCl}_4$  und  $2(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SCl}, \text{PtCl}_4$  monoklin kristallisieren. KLINGER u. MAASSEN (II, 248). S. a. LOSSEN (*Ann.* 186, (1877) 69, Anmerk.).

	Berechnet		CAHOURS. Gefunden	
10C	120	19.34	19.45	
26H	26	4.19	4.31	
Pt	197.4	31.82		31.68
6Cl	213	34.33		

		KRÜGER. Gefunden				KLINGER u. MAASSEN. DEHN.			
		nach	(1)		(2)				
C		19.42	19.44		19.28	19.42			
H		4.13	4.22		4.12	4.53			
Pt	31.66		31.84		31.92	31.78			
Cl					34.14	34.48			
Berechnet		NASINI u. SCALA. Gefunden							
		nach	(1)		(2)	(3)			
C	19.43	19.49	19.81		19.84				
H	4.21	4.54	4.39		4.46				
Pt	31.49	31.36	31.34	31.52	31.17	31.37	31.38	31.55*	31.74

\*) Mittel aus 9 Best., Grenzwerte 31.32 und 31.68.

k<sup>4</sup>) Mit Propylsulf.  $\alpha$ ) Mit der Base.  $\text{PtCl}_4 \cdot 2(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{S}$ . — S.  $[\text{Pt}((\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{S})_2\text{Cl}_4]$  bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

$\beta$ ) Mit Tripropylsulfoniumchlorid.  $2(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{S} \cdot \text{PtCl}_4$ . — Gut krist. — Gef. 29.32% C, 5.68 H, 27.20 Pt (ber. 29.54, 5.74, 26.81). CAHOURS (a. a. O., 48).

k<sup>5</sup>) Mit Monomethyldipropylsulfoniumchlorid.  $2(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{S} \cdot \text{PtCl}_4$ .  $\alpha$ ) Mit Normal-Propyl. — Rotgelbe wahrscheinlich asymmetrische Kristalle. STRÖMHOLM (a. a. O., 834). Monoklin prismatisch.  $a : b : c = 0.9707 : 1 : 0.9807$ ;  $\beta = 99^\circ 10'$ . Vorherrschend  $o\{111\}$  und  $\omega\{11\bar{1}\}$ ; untergeordnet  $a\{100\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $m\{110\}$ ;  $(111) : (001) = 50^\circ 8'$ ;  $(111) : (1\bar{1}\bar{1}) = 64^\circ 38'$ ;  $(110) : (100) = 43^\circ 47'$ ;  $(111) : (110) = 33^\circ 18'$ ;  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) : (001) = 53^\circ 52'$ ;  $(11\bar{1}) : (110) = 37^\circ 23'$ . AMINOFF (Z. Kryst. 42, (1906) 381). S. a. P. GROTH (Chem. Kryst., Leipzig 1906, I, 534). Die gesättigte Lsg. enthält bei  $16^\circ$  1.59% der Verb. — Gef. 28.76% Pt (ber. 28.93). STRÖMHOLM.

$\beta$ ) Mit Iso-Propyl. — Sehr schöne rhombische Kristalle. STRÖMHOLM. Rhombisch bipyramidal.  $a : b : c = 0.9846 : 1 : 0.7217$ . Tafeln von  $c\{001\}$  mit  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $q\{011\}$ .  $(111) : (001) = 45^\circ 53'$ ;  $(111) : (100) = 59^\circ 14'$ ;  $(011) : (001) = 35^\circ 53'$ ;  $(111) : (011) = 30^\circ 46'$ . AMINOFF. S. a. GROTH (a. a. O., 535). Verhältnismäßig sll. in W. — Gef. 29.07% Pt (ber. 28.93). STRÖMHOLM.

k<sup>6</sup>) Mit Diäthylmonopropylsulfoniumchlorid.  $2(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_3\text{H}_7)\text{S} \cdot \text{PtCl}_4$ . — Orangefarbige Prismen. — Gef. 24.49% C, 5.23 H, 29.2 Pt (ber. 24.88, 5.03, 29.04). A. CAHOURS (Ann. Chim. Phys. [5] 10, (1877) 44).

k<sup>7</sup>) Mit Methyläthylpropylsulfoniumchlorid.  $2(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_7)\text{S} \cdot \text{PtCl}_4$ .  $\alpha$ ) Mit Normal-Propyl. — Hell rotgelbe Kristalle. STRÖMHOLM (a. a. O., 381). Rhombisch.  $a : b : c = 1.1524 : 1 : 0.8759$ . Beobachtete Formen  $m\{110\}$ ,  $r\{101\}$ ,  $q\{011\}$ .  $(110) : (\bar{1}10) = 81^\circ 54'$ ;  $(011) : (0\bar{1}\bar{1}) = 82^\circ 26'$ ;  $(110) : (\bar{1}01) = 74^\circ 28'$ ;  $(101) : (110) = 66^\circ 38'$ ;  $(101) : (011) = 53^\circ 13'$ . STRÖMHOLM; AMINOFF (a. a. O., 379). S. a. GROTH (a. a. O., 534). Zers. sich im Luftbade bei  $140^\circ$ , ohne dabei ein ähnliches Prod. wie  $\beta$ ) zu liefern. Die gesättigte Lsg. enthält bei  $14^\circ$  1.36%, bei  $17^\circ$  1.55% der Verb. STRÖMHOLM.

$\beta$ ) Mit Iso-Propyl. — Rotgelbe große wahrscheinlich rhombische Kristalle. Schm. unter Zers. bei etwa  $171^\circ$ ; wenn das Bad vorher auf  $160^\circ$  erwärmt war, bei  $175^\circ$  bis  $176^\circ$ ; bei längerem Erhitzen im Luftbade schon bei  $140^\circ$  [s. unten]. Die gesättigte Lsg. enthält bei  $12^\circ$  4.84%, bei  $17^\circ$  6.40% der Verb. Das bei  $140^\circ$  unter langsamer Entw. von Gas geschm. Salz ist nach einiger Zeit in rein gelbes  $[\text{Pt}((\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{S})_2\text{Cl}_4]$  [s. dieses bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken)] umgewandelt (Gew.-Verlust 24.09%, ber. für 2 Mol.  $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$  24.30), der Anderson'schen Rk. [s. bei  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_2\text{Cl}_4]$ ] entsprechend. STRÖMHOLM (a. a. O., 829).

	Berechnet	STRÖMHOLM. Gefunden	
S	9.90	9.92	
Pt	30.18	30.00	30.31
Cl	32.97	33.02	

k<sup>6</sup>) *Mit Butylsulf. α) Mit der Base (Normal- und Iso-Butyl).* PtCl<sub>4</sub>·2(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>S. — S. [Pt((C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

β) *Mit Tributylsulfoniumchlorid.* 2(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>SCI, PtCl<sub>4</sub>. — Deutlich krist. — Gef. 24.3% Pt (ber. 24.04). CAHOURS (a. a. O., 48).

k<sup>9</sup>) *Mit Monomethyl-di-iso-butylsulfoniumchlorid.* 2(CH<sub>3</sub>)(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>SCI, PtCl<sub>4</sub>. α) *Wasserfrei.* — Aus β) im Exsikkator. Die bei 16° gesättigte Lsg. enthält 0.97% der Verb. — Gef. 26.40 Pt (ber. 26.71). STRÖMHOLM (a. a. O., 834).

β) *Mit 1 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Gelbe Blättchen. — Gef. 2.20% H<sub>2</sub>O (ber. 2.41). STRÖMHOLM.

k<sup>10</sup>) *Mit Methyläthylbutylsulfoniumchlorid.* 2(CH<sub>3</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)SCI, PtCl<sub>4</sub>. α) *Mit Normal-Butyl.* — Undeutlich ausgebildete Kristalle. STRÖMHOLM (a. a. O., 831). Monoklin prismatisch. a:b:c = 0.7949:1:0.6166; β = 126° 13'. Kombination von c{001}, m{110}, sehr schmal ω{111}. (110):(110) = \*65° 21'; (110):(001) = \*60° 11'; (111):(001) = \*55° 33'. AMINOFF (a. a. O., 382). S. a. GROTH (a. a. O., 534). Die Lsg. enthält bei 16° 3.36% der Verb. — Gef. 28.95% Pt (ber. 28.93). STRÖMHOLM.

β) *Mit Iso-Butyl.* — Rotbraune glänzende monokline Kristalle. STRÖMHOLM. Monoklin prismatisch. a:b:c = 1.0272:1:0.8873; β = 96° 21'. Tafelförmig nach a{100}, mit o{111}, ω{111}. (111):(100) = \*60° 27'; (111):(111) = \*65° 50'; (111):(111) = 70° 32'; (111):(111) = 64° 41'. STRÖMHOLM; AMINOFF (a. a. O., 380). S. a. bei GROTH. — Gef. 28.65% Pt (ber. 28.93). STRÖMHOLM.

γ) *Mit secundärem Butyl.* — Reguläre Oktaeder. Schm. unter süßlichem Geruch. Die gesättigte Lsg. enthält bei 16° 7.27% der Verb. — Gef. 29.07 u. 29.21% Pt (ber. 28.93). STRÖMHOLM.

k<sup>11</sup>) *Mit Methylpropylbutylsulfoniumchlorid.* 2(CH<sub>3</sub>)(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)SCI, PtCl<sub>4</sub>. α) *Mit Normal-Propyl und Iso-Butyl.* — Kristalle. STRÖMHOLM (a. a. O., 834). Monoklin prismatisch. a:b:c = 1.2594:1:1.5211; β = 125° 2'. Dünne Prismen von m{110}, am Ende c{001}, r{101}. (110):(110) = \*91° 46'; (110):(001) = \*66° 27'; (101):(001) = \*72° 46'; (110):(101) = 64° 42'. AMINOFF (a. a. O., 381). S. a. GROTH (a. a. O., 535). Die Lsg. enthält bei 16° 1.30% der Verb. — Gef. 27.61% Pt (ber. 27.77). STRÖMHOLM.

β) *Mit Iso-Propyl und Iso-Butyl.* — Rotbraune Kristalle. STRÖMHOLM. Monoklin prismatisch. a:b:c = 1.2259:1:1.3230; β = 92° 5'. Kombination von o{111}, ω{111}, sehr klein c{001}. (111):(111) = \*82° 53'; (111):(111) = \*84° 57'; (111):(111) = 66° 6'; (111):(001) = \*58° 39'; (111):(001) = 60° 37'. AMINOFF (a. a. O., 382). S. a. GROTH. Die wss. Lsg. enthält bei 16° 2% der Verb. — Gef. 27.80% Pt (ber. 27.77). STRÖMHOLM.

k<sup>12</sup>) *Mit Methyläthylamylsulfoniumchlorid.* 2(CH<sub>3</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)SCI, PtCl<sub>4</sub>. — Lange Prismen. — Gef. 27.39% Pt (ber. 27.77). STRÖMHOLM.

k<sup>13</sup>) *Mit Dibenzylsulf.* PtCl<sub>4</sub>·2(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>S. — S. [Pt((C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

k<sup>14</sup>) *Mit Dimethylbenzylsulfoniumchlorid.* 2(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)SCI, PtCl<sub>4</sub>. — Nadeln. — Gef. 27.1% Pt (ber. 27.4). A. CAHOURS (Ann. Chim. Phys. [5] 10, (1870) 25).

k<sup>15</sup>) Mit *Methyläthylbenzylsulfoniumchlorid*.  $2(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_7\text{H}_7)\text{SCl}_4, \text{PtCl}_4$ . — Rotgelbe kleine Nadeln. Nur die Prismenzone ist gut ausgebildet. Auslöschungswinkel gegen die Prismenkante  $17^\circ$  bis  $20^\circ$ . Schmp.  $142^\circ$  bis  $144^\circ$ . Die bei  $13^\circ$  gesättigte Lsg. enthält  $0.14\%$  der Verb. — Gef.  $8.81\%$  S,  $26.09\%$  Pt (ber.  $8.64$ ,  $26.28$ ). STRÖMHOLM (*a. a. O.*, 834).

k<sup>16</sup>) Mit *Methyl-iso-propylbenzylsulfoniumchlorid*.  $2(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{C}_7\text{H}_7)\text{SCl}_4, \text{PtCl}_4$ . — Dünne bei etwa  $160^\circ$  schm., swl. Blätter. — Gef.  $34.24\%$  C,  $4.86\%$  H,  $25.04\%$  Pt (ber.  $34.33$ ,  $4.43$ ,  $25.32$ ). STRÖMHOLM (*a. a. O.*, 835).

l) Mit *Diaethylsulfid*.  $\text{PtCl}_4, \text{S.C}_2\text{H}_5. \text{S.C}_2\text{H}_5$ . — s.  $[\text{Pt}(\text{S.C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_4]$  bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

m) Mit *Thioharnstoffchlorhydrat*.  $2\text{CS}(\text{NH}_2)_2. \text{HCl}, \text{PtCl}_4$ . — Wird nur unter gewissen Umständen beim Verdunsten der Mutterlaugen von  $[\text{Pt}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_3\text{Cl}_3]\text{H}$ .  $(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)$  erhalten. — Weingelbe schöne Prismen. Läßt sich ohne Zers. bei  $100^\circ$  trocknen. Schm. unter gleichzeitiger Zers. zwischen  $110^\circ$  und  $120^\circ$ . Ll. in W. und A. — Gef.  $34.97\%$  Pt (ber.  $34.97$ ). G. PRÄTORIUS-SEIDLER (*J. prakt. Chem.* [2] 21, (1880) 143).

n) Mit *Derivaten des Selenwasserstoffs*. n<sup>1</sup>) Mit *Methylderivaten*. α) Mit *Dimethylselenin*.  $\text{PtCl}_4, 2(\text{CH}_3)_2\text{Se}$ . — s.  $[\text{Pt}((\text{CH}_3)_2\text{Se})_2\text{Cl}_4]$  bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

β) Mit *Trimethylselenoniumchlorid*.  $2(\text{CH}_3)_3\text{SeCl}, \text{PtCl}_4$ . — Aus den Bestandteilen. Man krist. aus h. W. um und trocknet auf dem Wasserbad. — Rote Oktaeder. — Gef.  $11.42\%$  C,  $2.79\%$  H,  $29.27\%$  Pt (ber.  $10.96$ ,  $2.74$ ,  $30.07$ ). C. L. JACKSON (*Ann.* 179, (1875) 18).

n<sup>2</sup>) Mit *Aethylderivaten*. 1. *Allein*. α) Mit *Diaethylselenin*.  $\text{PtCl}_4, 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$ . — s.  $[\text{Pt}((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se})_2\text{Cl}_4]$  bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

β) Mit *Triaethylselenoniumchlorid*.  $2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SeCl}, \text{PtCl}_4$ . — Man gibt überschüssiges  $\text{PtCl}_4$  zu  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SeCl}$ -Lsg. und krist. den Nd. aus viel h. W. um. — Rote prachtvoll reflektierende spitze Rhomboeder mit grader Endfläche. L. VON PIEVERLING (*Ber.* 9, (1876) 1471). Monoklin prismatisch. a : b : c = 1.7899 : 1 : 1.8266;  $\beta = 121^\circ 54'$ . Kombination von etwa gleich groß entwickeltem c{001}, a{100}, p{110} und r{101̄}. Auch tafelig nach r. (110):(110) =  $113^\circ 18'$ ; (110):(101̄) =  $74^\circ 0'$ ; (110):(001) =  $73^\circ 6'$ ; (001):(101) =  $62^\circ 0'$ ; (100):(001) =  $58^\circ 6'$ ; (100):(101̄) =  $59^\circ 54'$ . Sehr vollkommen spaltbar nach c. Ebene der optischen Achsen b, durch r ein Achsenbild sichtbar. SCHIMPER (*Z. Kryst.* 1, (1877) 218). S. a. GROTH (*a. a. O.*, 533). — Gef.  $26.13\%$  Pt (ber.  $26.58$ ). VON PIEVERLING.

2. Mit *Diaethylsulfid*.  $\text{PtCl}_4, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$ . — s.  $[\text{Pt}((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S})((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se})\text{Cl}_4]$  bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

n<sup>3</sup>) Mit *Benzylderivaten*. 1. Mit *Dibenzylselenin*.  $\text{PtCl}_4, 2(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{Se}$ . — s.  $[\text{Pt}((\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{Se})_2\text{Cl}_4]$  bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

2. Mit *Dimethylmonobenzylselenoniumchlorid*.  $2(\text{CH}_3)_2(\text{C}_7\text{H}_7)\text{SeCl}, \text{PtCl}_4$ . — Aus den Bestandteilen. Man wäscht mit A. und trocknet in der Leere. — Korngelbe mkr. quadratische Blättchen, die unter  $100^\circ$  braun, bei gelindem Glühen schwarz werden und einen brennbaren Dampf entwickeln. Unl. in W. und A. — Gef.  $24.03\%$  Pt (ber.  $24.42$ ). JACKSON (*a. a. O.*, 20).

o) Mit *Derivaten des Phosphorwasserstoffs*. o<sup>1</sup>) Mit *Methylderivaten*. α) Mit *Trimethylphosphinchlorhydrat*.  $2(\text{CH}_3)_3\text{P.HCl}, \text{PtCl}_4$ . — Aus den Bestandteilen. Trocknen über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — Orangegelber undeutlich kristallinischer Nd., ähnlich o<sup>2</sup>, γ). Zers. sich bei  $100^\circ$ . — Gef.  $34.86\%$  Pt (ber.  $34.97$ ). A. CAHOURS u. A. W. HOFMANN (*Ann.* 104, (1857) 31).

$\beta$ ) *Mit Tetramethylphosphoniumchlorid.*  $2(\text{CH}_3)_4\text{P}\text{Cl}_4, \text{PtCl}_4$ . — 1. Aus den Bestandteilen. CAHOURS u. HOFMANN. Man gibt eine Lsg. von  $\text{PtCl}_4$  zur alkoh. Lsg. des Phosphoniumchlorids, A. PARTHEIL u. A. VAN HAAREN (*Arch. Pharm.* 238, (1900) 42), und krist. aus sd. W. um. CAHOURS u. HOFMANN; PARTHEIL u. VAN HAAREN. — 2. Bildet sich, wenn man das Prod. des starken Erhitzen von  $(\text{CH}_3)_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{P}\text{Cl}$  mit  $\text{PtCl}_4$  behandelt, im Gemenge mit  $2(\text{CH}_3)_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{P}\text{Cl}, \text{PtCl}_4$ , da sich  $(\text{CH}_3)_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{P}\text{Cl}$  sowohl in  $(\text{CH}_3)_3\text{P}\cdot\text{HCl}$  und  $\text{C}_2\text{H}_4$ , als auch (2 Mol.) in  $2(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{P}\cdot\text{HCl} + \text{C}_2\text{H}_4$  zers. N. COLLIE (*J. Chem. Soc.* 53, (1888) 718). — Gelbe Oktaeder. PARTHEIL u. VAN HAAREN; CAHOURS u. HOFMANN. Bei  $260^\circ$  noch nicht geschmolzen. PARTHEIL u. VAN HAAREN. Unl. in A. und Aether. PARTHEIL u. VAN HAAREN; CAHOURS u. HOFMANN.

Berechnet	PARTHEIL u. VAN HAAREN.		CAHOURS u. HOFMANN.		COLLIE.
	nach	(1)	(1)	(2)	(2)
Pt	32.99	33.10	33.30	32.14	32.19
Cl	36.10	35.91			

Ber. für  $2(\text{CH}_3)_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{P}\text{Cl}, \text{PtCl}_4$  31.55% Platin. COLLIE.

$\alpha$ ) *Mit Monoäthylphosphinchlorhydrat.*  $2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{PH}_2, \text{HCl}, \text{PtCl}_4$ . — Carmoisinrote Nadeln. [Nähere Angaben fehlen.] A. W. HOFMANN (*Ber.* 4, (1871) 433).

$\beta$ ) *Mit Diaethylphosphinchlorhydrat.*  $2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}\cdot\text{HCl}, \text{PtCl}_4$ . — Orangegelbe leicht veränderliche Prismen. HOFMANN (*a. a. O.*, 436).

$\gamma$ ) *Mit Triäethylphosphinchlorhydrat.*  $2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}\cdot\text{HCl}, \text{PtCl}_4$ . — Schön kristallinisch; leicht zersetzlich. [Nähere Angaben fehlen.] E. DRECHSEL u. E. FINKELSTEIN (*Ber.* 4, (1871) 352). Muß wegen seiner leichten Zersetzlichkeit im Exsikkator getrocknet werden. Schm. auf dem Wasserbade unter Zers. Wl. in k. W., unl. in A. und Aether. CAHOURS u. HOFMANN (*a. a. O.*, 13). — Gef. 30.59% Pt, 32.96 Cl (ber. 30.44, 32.85). CAHOURS u. HOFMANN.

$\delta$ ) *Mit Tetraäethylphosphoniumchlorid.*  $2(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{P}\text{Cl}, \text{PtCl}_4$ . — Man gibt  $\text{PtCl}_4$  zur mäßig verd. Lsg. von  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{P}\text{Cl}$ . CAHOURS u. HOFMANN (*a. a. O.*, 17). — Blaß orangegelber Nd., CAHOURS u. HOFMANN, orangefarbene einfach brechende Kristalle, {111} mit untergeordnetem {100}. QU. SELLA (*Mem. Accad. Torino* [2] 20, (1863) 355). Nach P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig 1906, I, 480). Bei  $100^\circ$  unverändert. Ohne Zers. l. in sd. W.; unl. in A. und Aether. CAHOURS u. HOFMANN.

		CAHOURS u. HOFMANN.			
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{P}$	41.75				
Pt	28.02	27.53		27.95	27.98
Cl	30.23	30.14	30.12		
$2(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{P}\text{Cl}, \text{PtCl}_4$	100.00				

$\alpha$ ) *Mit Trimethylmonoäethylphosphoniumchlorid.*  $2(\text{CH}_3)_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{P}\text{Cl}, \text{PtCl}_4$ . — Ueber das Gemenge der Verb. mit  $2(\text{CH}_3)_4\text{P}\text{Cl}, \text{PtCl}_4$  s. unter  $\alpha^1, \beta$ . — Man behandelt  $(\text{CH}_3)_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{P}\text{Cl}$  mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  und das erhaltene Prod. mit  $\text{HCl}$  und  $\text{PtCl}_4$ . — Oktaeder. Zll. in Wasser. CAHOURS u. HOFMANN (*a. a. O.*, 33).

	CAHOURS u. HOFMANN.		COLLIE.
	Berechnet	Gefunden	
Pt	31.81	31.72	31.21
Cl	34.33	33.95	

COLLIE (*a. a. O.*, 720).

$\beta$ ) *Mit Dimethyldiäethylphosphoniumchlorid.*  $2(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}\text{Cl}, \text{PtCl}_4$ . — Gef. 30.00% Pt, 32.30 Cl (ber. 30.19, 32.97). COLLIE.

γ) Mit *Monomethyltriaethylphosphoniumchlorid*.  $2(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}\text{Cl}_1\text{PtCl}_4$ . — Oktaeder mit stark hervortretenden Würfelflächen. Aus sd. W. umkristallisierbar. CAHOUS u. HOFMANN (*a. a. O.*, 27). Nach der Reinigung tief orangefarbene zwl. Oktaeder. A. W. HOFMANN (*Ann. Suppl.* 1, (1861) 34, 44). Unl. in A. und Aether. CAHOUS u. HOFMANN.

	CAHOUS u. HOFMANN.		HOFMANN. Gefunden		COLLIE.
	Berechnet				
C	24.92				24.38
H	5.41				5.62
Pt	31.49	31.72			
Cl	29.31	29.55	29.21	28.96	28.41

C und H ber. von COLLIE (*a. a. O.*, 719), Pt und Cl von CAHOUS u. HOFMANN.

ο<sup>4</sup>) Mit *Triaethylmonopropylphosphoniumchlorid*.  $2(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{C}_3\text{H}_7)\text{P}\text{Cl}_1\text{PtCl}_4$ . — Gef. 29.23% C, 6.29 H, 26.08 u. 26.28 Pt (ber. 29.51, 6.03, 26.64). COLLIE (*a. a. O.*, 721).

ο<sup>5</sup>) Mit *Trimethylmonoamylphosphoniumchlorid*.  $2(\text{CH}_3)_3(\text{C}_5\text{H}_{11})\text{P}\text{Cl}_1\text{PtCl}_4$ . — Man setzt aus  $(\text{CH}_3)_3(\text{C}_5\text{H}_{11})\text{P}\text{J}$  durch  $\text{Ag}_2\text{O}$  das Oxyd in Freiheit und behandelt es mit HCl und  $\text{PtCl}_4$ . — Tief orangegelbe sphärisch gruppierte Nadeln. Sl. und ohne Zers. umkristallisierbar. CAHOUS u. HOFMANN (*a. a. O.*, 34).

	CAHOUS u. HOFMANN.		
$(\text{CH}_3)_3(\text{C}_5\text{H}_{11})\text{P}$	41.74		
Pt	28.02	27.91	
Cl	30.24	30.16	30.33
$2(\text{CH}_3)_3(\text{C}_5\text{H}_{11})\text{P}\text{Cl}_1\text{PtCl}_4$	100.00		

ο<sup>6</sup>) Mit *Triaethylmonoamylphosphoniumchlorid*.  $2(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{C}_5\text{H}_{11})\text{P}\text{Cl}_1\text{PtCl}_4$ . — Aus den Bestandteilen. — Prismen mit grader Endfläche. CAHOUS u. HOFMANN (*a. a. O.*, 28). Dicke Nadeln. COLLIE (*a. a. O.*, 722). Zll. in W., CAHOUS u. HOFMANN; mäßig löslich. COLLIE. Weniger l. in A.; unl. in Aether. CAHOUS u. HOFMANN.

	CAHOUS u. HOFMANN.		COLLIE.	
	Berechnet		Gefunden	
C	33.59		33.10	
H	6.61		6.78	
Pt	24.87	25.18	23.75	24.97
Cl	27.03	27.42		26.82

ο<sup>7</sup>) Mit *Triaethylmonoallylphosphoniumchlorid*.  $2(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{C}_3\text{H}_5)\text{P}\text{Cl}_1\text{PtCl}_4$ . — Leicht kristallisierbar. Oktaedrisch. [Analysen fehlen.] A. W. HOFMANN (*Ann. Suppl.* 1, (1861) 52).

ο<sup>8</sup>) Mit *Aethylbenzylderivaten*. α) Mit *Diaethyldibenzylphosphoniumchlorid*.  $2(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{P}\text{Cl}_1\text{PtCl}_4$ . — Dünne Nadeln, fast unl. in W., leichter l. in A. — Gef. 44.98% C, 4.99 H, 20.55 Pt (ber. 45.47, 5.05, 20.52). COLLIE (*a. a. O.*, 725).

β) Mit *Monoaethyltribenzylphosphoniumchlorid*.  $2(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_7\text{H}_7)_3\text{P}\text{Cl}_1\text{PtCl}_4$ . — Unl. in k. W., leichter l. in h. W. und in Alkohol. COLLIE.

	Berechnet		COLLIE. Gefunden	
C	51.40		50.99	
H	4.84		5.00	
Pt	18.15	17.86	18.27	
Cl	19.80		19.64	

p) Mit *Derivaten des Arsenwasserstoffs*. p<sup>1</sup>) Mit *Methylderivaten*. α) Mit *Dimethylarsinchlorhydrat*.  $2(\text{CH}_3)_2\text{AsH}\text{HCl}\text{PtCl}_4$ . — Homogen nicht erhalten. — Man behandelt 0.59 g Dimethylarsin (2 Mol.) mit 4 ccm einer 10%ig.  $\text{PtCl}_4$ -



Lsg. (1 Mol.), verdunstet fast zur Trockne, wäscht und trocknet. — Hellgelbe kompakte Kristalle. — Gef. 30.00 u. 33.20% Pt (ber. 31.57). W. M. DEHN u. B. B. WILCOX (*Am. Chem. J.* **35**, (1906) 32).

$\beta$ ) *Mit Tetramethylarsoniumchlorid.*  $2(\text{CH}_3)_4\text{AsCl}_2\text{PtCl}_4$ . — Die Verb. hat nicht die Formel  $[(\text{CH}_3)_3\text{AsCl}_2\text{PtCl}_4$  (ber. 30.04% Pt, 32.89 Cl), die A. PARTHEIL mit E. AMORT (*Arch. Pharm.* **237**, (1899) 138) und E. AMORT (*Über die Einw. von Arsenwasserstoff auf Quecksilberchlorid und über hexaalkylierte Diarsoniumverbindungen, Dissert., Heidelberg 1898*, 27) aufstellten. E. MANNHEIM (*Ann.* **341**, (1905) 197, 216). — Man saugt den aus den konz. wss. Lsgg. der Bestandteile erhaltenen Nd. ab, wäscht aus und krist. aus A. um. PARTHEIL mit AMORT; AMORT; MANNHEIM. — Gelbe Blättchen oder Nadeln, die sich bei  $245^\circ$  schwärzen, aber bei  $260^\circ$  noch nicht geschm. sind. PARTHEIL mit AMORT; AMORT. Gelbe kleine derbe Kristalle, die sich bei  $240^\circ$  bis  $245^\circ$  dunkler färben und bei  $250^\circ$  bis  $260^\circ$  zers. MANNHEIM. Wl. in W., leichter l. in Alkohol. PARTHEIL mit AMORT; AMORT. Wl. in k. W., leichter l. in heißem. MANNHEIM.

	Berechnet	AMORT.	MANNHEIM.	
			Gefunden	
Pt	28.74	29.83	28.58	28.85
Cl	31.38	34.68	31.30	31.20

$\gamma$ ) *Mit Hexamethyldiarsoniumchlorid.*  $[(\text{CH}_3)_3\text{AsCl}]_2\text{PtCl}_4$  [?]. — S. unter  $\beta$ ).

$p^2$ ) *Mit Aethylderivaten.*  $\alpha$ ) *Mit Tetraethylarsoniumchlorid.*  $2(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{AsCl}_2\text{PtCl}_4$ . — Die Verb. hat nicht die unter  $\beta$ ) angeführte Formel, die PARTHEIL und AMORT (ber. 26.46% Pt, 29.1 Cl) aufstellten. MANNHEIM (*a. a. O.*, 199, 214). — Aus der konz. Lsg. von  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{AsCl}$  auf Zusatz von  $\text{PtCl}_4$  nach einiger Zeit in bedeutender Menge, aus verd. Lsg. erst nach dem Abdampfen. H. LANDOLT (*J. prakt. Chem.* **63**, (1854) 283; *Ann.* **92**, (1854) 371). — Orangegelbe kleine Kristalle. LANDOLT. Aus W. kleine derbe Kristalle. MANNHEIM. Aus W. oder A. gelbe Blättchen oder kleine Nadeln. Schm. bei  $237^\circ$ , PARTHEIL mit AMORT (*a. a. O.*, 139; *Ber.* **31**, (1898) 596), AMORT (*Dissert.*, 29), bei  $224^\circ$  unter lebhafter Zers. Löslichkeit wie bei der Methyl-Verb. MANNHEIM. Swl. in k. W., leichter l. mit gelber Farbe in sd.; unl. in verd. HCl, l. in konz. beim Erwärmen. LANDOLT.

	Berechnet	AMORT.	LANDOLT.	MANNHEIM.		
				Gefunden		
Pt	24.68	26.39	24.55	24.70	24.67	24.48
Cl	26.92	29.02			26.95	26.75

$\beta$ ) *Mit Hexaethyldiarsoniumchlorid.*  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{AsCl}]_2\text{PtCl}_4$  [?]. — S. unter  $\alpha$ ).

$p^3$ ) *Mit Dimethyldiaethylarsoniumchlorid.*  $2(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AsCl}_2\text{PtCl}_4$ . — Aus den Lsgg. der Bestandteile. — Rötlichgelber Nd. Aus der sd. Mischung gleicher Teile A. und W. bei langsamem Erkalten orangerote Nadeln. — Gef. 19.22% C, 4.47 H, 26.50 Pt, 29.12 Cl (ber. 19.59, 4.35, 26.67, 28.98). A. CAHOURS (*Ann. Chim. Phys.* [3] **62**, (1861) 257; *Ann.* **122**, (1862) 209).

$p^4$ ) *Mit Propylderivaten.*  $\alpha$ ) *Mit Tetrapropylarsoniumchlorid.*  $2(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{AsCl}_2\text{PtCl}_4$ . — Diese Formel ist statt der unter  $\beta$ ) von PARTHEIL und AMORT aufgestellten (ber. 23.85% Pt, 26.1 Cl) zu setzen. MANNHEIM (*a. a. O.*, 191).

$\alpha^1$ ) *Mit Normal-Propyl.* — Man gibt eine konz. Lsg. von  $\text{PtCl}_4$  zur wss. Lsg. von Hexapropylarsoniumchlorid, saugt ab, wäscht aus und krist. aus h. W. um. PARTHEIL mit AMORT (*a. a. O.*, 134; *Ber.* **31**, (1898) 596); AMORT (*Dissert.*, 25). — Aus konz. Lsg. gelbe Blättchen; bei langsamem Eindunsten der kalt gesättigten wss. Lsg. in der Leere gelbe Säulen. PARTHEIL mit AMORT; AMORT. Durch Umkristallisieren aus W. gelbrote kleine Kristalle.

MANNHEIM (*a. a. O.*, 201, 219). Schm. bei 189°, PARTHEIL mit AMORT, AMORT, scharf. Löslichkeit wie bei der Aethyl-Verb. MANNHEIM.

	MANNHEIM.			AMORT.			
	Berechnet	Gefunden		Gefunden			
Pt	21.60	21.71	21.72	23.71	21.8	22.22	19.7
Cl	23.58	23.75	23.80		25.98		26.3

$\alpha^2$ ) *Mit Iso-Propyl.* — Aus A. gelbe Kristalle, aus W. Blättchen vom Schmp. 211°. PARTHEIL mit AMORT (*a. a. O.*, 140; bzw. 596); AMORT (*Dissert.*, 31). Das aus W. umkrist. Salz beginnt sich bei 211° unter Weichwerden zu zers. MANNHEIM (*a. a. O.*, 203, 221). Wl. in k. W., PARTHEIL mit AMORT, AMORT, MANNHEIM; leichter l. in [w., MANNHEIM] A., PARTHEIL mit AMORT, AMORT; wl. k. Alkohol. MANNHEIM.

	MANNHEIM.		AMORT.	
	Berechnet	Gefunden	Gefunden	
Pt	21.60	21.77	21.63	
Cl	23.58	23.82	23.46	
			23.74	
			26.03	

$\beta$ ) *Mit Hexapropyldiarsoniumchlorid.*  $[(C_3H_7)_3AsCl]_2, PtCl_4$  [?]. — S. unter  $\alpha$ ).

$p^5$ ) *Mit Butylderivaten.*  $\alpha$ ) *Mit Tetrabutylarsoniumchlorid.*  $2(C_4H_9)_4AsCl, PtCl_4$ . — Die Formel unter  $\beta$ ), die PARTHEIL und AMORT angeben (ber. 21.63% Pt, 23.67 Cl), ist falsch. MANNHEIM (*a. a. O.*, 191). — Gelbe Kristalle. PARTHEIL mit AMORT (*a. a. O.*, 141); AMORT (*Dissert.*, 32). Aus W. gelbrote derbe Kristalle. MANNHEIM (*a. a. O.*, 205, 222). Schmp. 147°. PARTHEIL mit AMORT; AMORT. Beginnt sich bei 145° bis 147° etwas zu färben, wird dann immer dunkler und von 220° an sehr lebhaft zers. MANNHEIM. Fast unl. in W., PARTHEIL mit AMORT, AMORT; ll. in Alkohol. MANNHEIM; PARTHEIL mit AMORT, AMORT.

	MANNHEIM.		AMORT.	
	Berechnet	Gefunden	Gefunden	
Pt	19.21	19.49	19.30	
Cl	20.97	21.13	20.82	
			21.44	
			23.7	

$\beta$ ) *Mit Hexabutylldiarsoniumchlorid.*  $[As(C_4H_9)_3Cl]_2, PtCl_4$  [?]. — S. unter  $\alpha$ ).

$p^6$ ) *Mit Benzylderivaten.*  $\alpha$ ) *Mit Tetrabenzylarsoniumchlorid.*  $2As(C_6H_5)_4Cl, PtCl_4$ . — Die von PARTHEIL (*a. a. O.*, 147) und A. GRONOVER (*Beiträge zur Kenntnis der Hexaalkyldiarsoniumverbindungen, Dissert., Heidelberg 1899*, 30) aufgestellte, unter  $\beta$ ) angegebene Formel (ber. 17.62% Pt (für das wasserfreie Salz), 18.98 Cl, gef. 1.80%  $H_2O$  (ber. 1.60)) ist falsch. MANNHEIM (*a. a. O.*, 207, 232). — Man versetzt die [wss., A. MICHAELIS u. U. PAETOW (*Ann.* 233, (1886) 79)] alkoh. Arsoniumchlorid-Lsg. mit  $PtCl_4$ -Lsg. im Ueberschuß und wäscht mit Alkohol. PARTHEIL; GRONOVER. — Farblose Nadelchen. PARTHEIL; GRONOVER. Gelber dichter, MICHAELIS u. PAETOW; gern ölig ausfallender Nd. MANNHEIM. Schm. (unschärf) bei 196° bis 198°, PARTHEIL, GRONOVER; 198°. MANNHEIM. Unl. in W. und Alkohol. MICHAELIS u. PAETOW. Kann nicht umkrist. werden. Erhitzen mit A. reduziert. PARTHEIL; GRONOVER.

	MANNHEIM.		GRONOVER.		MICHAELIS u. PAETOW.	
	Berechnet	Gefunden		Gefunden		
Pt	15.15	15.39	15.34	17.39	15.45	
Cl	16.55	16.74	16.61	18.59*		

\*) Gef. im wasserhaltigen Prod.; s. unter  $\beta$ ).

$\beta$ ) *Mit Hexabenzylldiarsoniumchlorid.*  $[(C_6H_5)_3AsCl]_2, PtCl_4, H_2O$  [?]. — S. unter  $\alpha$ ).

$p^7$ ) *Mit Monomethyltribenzylarsoniumchlorid.*  $2(CH_3)(C_6H_5)_3AsCl, PtCl_4$ . — Aus den wss. Lsgg. der Bestandteile. — Gelber Nd. Schm. bei 173°. L. in HCl. — Gef. 17.22% Pt (ber. 17.18). MICHAELIS u. PAETOW (*a. a. O.*, 76).

q) *Mit Derivaten des Antimonwasserstoffs.* q<sup>1</sup>) *Mit Tetramethylstiboniumchlorid.*  $2(\text{CH}_3)_4\text{SbCl}_2\text{PtCl}_4$ . — Man löst den aus wss. Lsgg. erhaltenen Nd. durch Kochen in W., läßt erkalten und trocknet zwischen Papier. — Orangegelbes kristallinisches Pulver. Färbt sich beim Erhitzen schwarz, entzündet sich sehr bald und hinterläßt Kugeln einer Legierung von Pt mit Sb, aus der sich das Sb durch Kochen mit Königswasser nur unvollständig entfernen läßt. Färbt k. W. gelb. Swl. in Alkalien; leichter l. in HCl. Unl. in A. und Ae. — Gef. 24.75 u. 25.62% Pt (ber. 25.02). H. LANDOLT (*Ann.* 84, (1852) 61).

q<sup>2</sup>) *Mit Tetraethylstiboniumchlorid.* a)  $4(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{SbCl}_2\text{PtCl}_4$ . — Man verdunstet die etwas verd. alkoh. Lsg. der Bestandteile. — Gelbe luftbeständige, in W. und A. zll. Kristalle. — Gef. 69.2, 67.2 u. 68.6  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  (ber. 68.53). R. LÖWIG (*Dissert., Breslau; J. prakt. Chem.* 64, (1855) 424).

β)  $2(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{SbCl}_2\text{PtCl}_4$ . — Aus den Lsgg. der Bestandteile. A. PARTHEIL u. E. MANNHEIM (*Arch. Pharm.* 238, (1900) 175, 178). — Gelber Nd. G. B. BUCKTON (*J. Chem. Soc.* 13, 115; *J. B.* 1860, 373). Orangegelber Nd.; aus HCl enthaltendem W. gelbrote große Oktaeder. Bei 141° zers. Wl. in k. W., PARTHEIL u. MANNHEIM, und in A., PARTHEIL u. MANNHEIM, BUCKTON; leichter l. in h. salzsaurem W. und in Aceton. — Gef. 22.24 u. 22.22% Pt (ber. 22.14). PARTHEIL u. MANNHEIM.

q<sup>3</sup>) *Mit Tetrapropylstiboniumchlorid.*  $2(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{SbCl}_2\text{PtCl}_4$ . — Gelber kristallinischer Nd.; aus salzsaurem W. gelbrote derbe oktaedrische Kristalle. Schm. unter Zers. bei 133°. Ll. in w. W., A. und Aceton; so gut wie unl. in Ae. — Gef. 19.80 u. 19.57% Pt, 14.25 an Pt gebundenes Cl (ber. 19.64, 14.29). PARTHEIL u. MANNHEIM (*a. a. O.*, 182, 184).

r) *Mit Derivaten des Tellurwasserstoffs.* *Mit Trimethyltelluroniumchlorid.*  $2(\text{CH}_3)_3\text{TeCl}_2\text{PtCl}_4$ . — Kristalle, die denen der S-Verb. [s. 399] gleichen. — Gef. 9.72% C, 2.48 H, 25.9 Pt (ber. 9.51, 2.38, 25.88). A. CAHOURS (*Ann. Chim. Phys.* [5] 10, (1877) 50).

X<sup>d,2</sup>. Von Platin und Chlor mit Sauerstoff und Wasserstoff. *Von basischen Platochloriden.* a) *Mit Hydroxylamin und Pyridin.*  $\text{Pt}(\text{OH})_2\text{PtCl}_2\text{Cl}_2$ ,  $5\text{NH}_2\text{OH}$ ,  $5\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ,  $4\text{H}_2\text{O}$ . — S.  $2[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2](\text{OH})_2$ ,  $3[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]\text{PtCl}_4$ ,  $3\text{H}_2\text{O}$  bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

b) *Mit Propylsulfid.*  $\text{Pt}(\text{OH})\text{Cl}_2(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{S}$ . — S.  $[\text{Pt}((\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{S})_2(\text{OH})\text{Cl}]$  bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

X<sup>d,3</sup>. Von Platin und Chlor mit Stickstoff. A. *Von Platininitratchlorid.* *Mit Aethylselenin.*  $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2$ ,  $2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$ . — S.  $[\text{Pt}((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se})_2(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2]$  bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

B. *Von Platininitratchloriden.* B<sup>1</sup>. *Von Platonitratchlorid.* a) *Mit Iso-Butylsulfid.*  $\text{Pt}(\text{NO}_3)\text{Cl}_2(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{S}$ . — S.  $[\text{Pt}((\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{S})_2(\text{NO}_3)\text{Cl}]$  bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

b) *Mit Aethylselenin.* b<sup>1</sup>) *Allein.*  $\text{Pt}(\text{NO}_3)\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$ . — S.  $[\text{Pt}((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se})_2(\text{NO}_3)\text{Cl}]$  bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

b<sup>2</sup>) *Mit Aethylsulfid.*  $\text{Pt}(\text{NO}_3)\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$ . — S.  $[\text{Pt}((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S})_2((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se})(\text{NO}_3)\text{Cl}]$  bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

B<sup>2</sup>. *Von Platininitratchloriden.* a) *Von normalem.* α) *Mit Methylamin.*  $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2\text{Cl}_2$ ,  $4\text{CH}_3\text{NH}_2$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{CH}_2\text{NH}_2)_4\text{Cl}_2](\text{NO}_3)_2$  bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

β) *Mit Pyridin.* Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>·4C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N. — S. [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

b) *Von saurem.* *Mit Pyridin.* Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>·2HNO<sub>3</sub>·4C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N·2H<sub>2</sub>O. — S. [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2HNO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

B<sup>3</sup>. *Von Nitrosoplatinverbindungen.* — Sämtliche folgenden Verbb. s. bei den Platiaken unbekannter Natur.

a) *Salzsaures Nitrosoplatonitrit mit Dimethylamin.* Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·NO·HCl, 2(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH. — S. Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·NO·HCl.

b) *Platochlorid-salzsaures Nitrosoplatonitrit mit Aethylsulfm.* 2PtCl<sub>2</sub>·Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·NO·HCl, 6(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S. — S. Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·NO·HCl, 2[Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>].

c) *Salpetersaures Nitrosoplatochlorid mit Ammoniak und Pyridin.* PtCl<sub>2</sub>·NO·HNO<sub>3</sub>·NH<sub>3</sub>·C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N·H<sub>2</sub>O. — S. Pt(NH<sub>3</sub>)(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)Cl<sub>2</sub>·NO·HNO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O.

d) *Verbindungen des salzsauren Nitrosoplatochlorids.* α) *Mit Ammoniak und Aethylamin.* PtCl<sub>2</sub>·NO·HCl, 2NH<sub>3</sub>, 2C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>, 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O. — S. Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>·NO·HCl, 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O.

β) *Mit Ammoniak und Pyridin.* PtCl<sub>2</sub>·NO·HCl, 2NH<sub>3</sub>, 2C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N·H<sub>2</sub>O. — S. Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>·NO·HCl, H<sub>2</sub>O.

e) *Platinichlorid-salzsaures Nitrosoplatochlorid mit Ammoniak und Dimethylamin.* PtCl<sub>4</sub>·PtCl<sub>2</sub>·NO·HCl, 4NH<sub>3</sub>, 4(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH, <sup>1</sup>/<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O. — S. Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>·NO·HCl, [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, <sup>1</sup>/<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O.

f) *Salzsaures Nitrosoplatooxychlorid mit Aethylamin.* Pt(OH)Cl·NO·HCl, 2(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>. — S. Pt(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(OH)Cl·NO·HCl.

g) *Salzsaures Nitrosoplatonitritchlorid mit Aethylamin.* Pt<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)Cl<sub>3</sub>·2NO·2HCl, 8C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. — S. Pt<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>(NO<sub>2</sub>)Cl<sub>3</sub>·2NO·2HCl, 2H<sub>2</sub>O.

X<sup>d.4</sup>. *Von Platin und Chlor mit Schwefel.* *Platosulfatchlorid mit Ammoniak und Pyridin.* Pt(HSO<sub>3</sub>)Cl, NH<sub>3</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N. — S. [Pt(NH<sub>3</sub>)(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)(HSO<sub>3</sub>)Cl] bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

Xe. *Von Verbindungen des Platins mit Brom.* *Uebersicht:* Xe.<sup>1</sup>. Von Platin und Brom allein, S. 410. — Xe.<sup>2</sup>. Von Platin und Brom mit Stickstoff, S. 420. — Xe.<sup>3</sup>. Von Platin und Brom mit Chlor, S. 420.

Xe.<sup>1</sup>. *Von Platin und Brom allein.* A. *Von Platinsubbromid. Mit Kohlenoxyd und Pyridin.* PtBr, CO, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N. — S. Pt<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub> bei den Platiaken unbekannter Natur.

B. *Von Platabromid.* a) *Mit Alkylaminen.* a<sup>1</sup>) *Mit Methylaminen.* α) *Mit Monomethylamin.* PtBr<sub>2</sub>·2CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>. — S. trans-[Pt(CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>] bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

β) *Mit Dimethylamin.* β<sup>1</sup>) *Allein.* PtBr<sub>2</sub>·2(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH. — S. trans-[Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>] bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

β<sup>2</sup>) *Mit Ammoniak.* 1. PtBr<sub>2</sub>·NH<sub>3</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH. — S. [Pt(NH<sub>3</sub>)((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH)Br<sub>2</sub>] bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

2. PtBr<sub>2</sub>·2NH<sub>3</sub>, 2(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH. — S. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH)<sub>2</sub>]Br<sub>2</sub> bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

a<sup>2</sup>) *Mit Aethylamin.* α) *Allein.* PtBr<sub>2</sub>·xC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>. α<sup>1</sup>) *Mit 2 Mol. Aethylamin.* — S. trans- und cis-[Pt(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>] bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

$\alpha^2$ ) *Mit 4 Mol. Aethylamin.* — S. [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]Br<sub>2</sub> bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

$\beta$ ) *Mit Ammoniak.* PtBr<sub>2</sub>,NH<sub>3</sub>,C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>. — S. [Pt(NH<sub>3</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)Br<sub>2</sub>] bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

b) *Mit racemischem Propylendiamin.* PtBr<sub>2</sub>,2C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. — S. [Pt(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Br<sub>2</sub> bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

c) *Mit Pyridin.*  $c^1$ ) *Allein.* *Mit der Base.* PtBr<sub>2</sub>,x C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N.  $\alpha$ ) *Mit 2 Mol. C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N.* — S. trans- und cis-[Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>] bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

$\beta$ ) *Mit 4 Mol. C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N und 3 und 5 Mol. H<sub>2</sub>O.* — S. [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>4</sub>]Br<sub>2</sub> bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

$c^2$ ) *Mit Kohlenoxyd.* 1. *Mit der Base.* PtBr<sub>2</sub>,CO,C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N. — S. [Pt(CO)(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)Br<sub>2</sub>] bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

2. *Mit dem Bromhydrat.* C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N.HBr,PtBr<sub>2</sub>,CO. — S. [Pt(CO)Br<sub>3</sub>]H.C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N bei den Monaminplatosalzen (Platiaken).

d) *Mit Alkylsulfinen.*  $d^1$ ) *Mit Methylsulf.* PtBr<sub>2</sub>,2(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S. — S. [Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>] bei den Diamminplatosalzen und [Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>4</sub>]PtBr<sub>4</sub> bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

$d^2$ ) *Mit Aethylsulf.* PtBr<sub>2</sub>,2(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S. — S. [Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>] bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

$d^3$ ) *Mit Normal- und mit Iso-Propylsulf.* PtBr<sub>2</sub>,2(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>S. — Wie  $d^2$ ).

$d^4$ ) *Mit Normal-, Iso- und Sekundär-Butylsulf.* PtBr<sub>2</sub>,2(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>S. — Wie  $d^2$ ).

e) *Mit Aethylensulf.* PtBr<sub>2</sub>,2S(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S. — S. [Pt(S(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>]Br<sub>2</sub> bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

f) *Mit Thioharnstoff.* PtBr<sub>2</sub>,4CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. — S. [Pt(CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]Br<sub>2</sub> bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

g) *Mit Aethylselenin.*  $g^1$ ) *Allein.* PtBr<sub>2</sub>,x(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se.  $\alpha$ ) *Mit 1 Mol. (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se.* — S. [Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>],PtBr<sub>2</sub> bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

$\beta$ ) *Mit 2 Mol. (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se.* — S. [Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>] bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

$g^2$ ) *Mit Pyridin.* PtBr<sub>2</sub>,C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N,(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se. — S. [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se)Br<sub>2</sub>] bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

$g^3$ ) *Mit Aethylsulf.* PtBr<sub>2</sub>,(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S,(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se. — S. [Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S)((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se)Br<sub>2</sub>] bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

C. *Von Platoplatinibromid.* *Mit Ammoniak und Aethylamin.* PtBr<sub>3</sub>,NH<sub>3</sub>,C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>. — S. bei den Platiaken unbekannter Natur.

D. *Von Platinibromid.* *Uebersicht:* a) Mit Alkylaminen, S. 411. — b) Mit Allylaminbromhydrat, S. 417. — c) Mit Anilin und seinen Homologen, S. 417. — d) Mit Naphthylaminbromhydrat, S. 418. — e) Mit Alkyldiaminen, S. 419. — f) Mit Pyridin und seinen Homologen, S. 419. — g) Mit Piperidinbromhydrat, S. 419. — h) Mit Chinolinbromhydrat, S. 419. — i) Mit Alkylsulfinen, S. 420. — k) Mit Aethylselenin, S. 420.

a) *Mit Alkylaminen.*  $a^1$ ) *Mit Methylaminen.* 1. *Mit Monomethylamin.*  $\alpha$ ) *Mit dem Bromhydrat.* 2CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>.HBr,PtBr<sub>4</sub>. — Aus den Bestandteilen in der Kälte gelbroter kristallinischer Nd.; aus verd. HBr braunrote bis hellbraune glitzernde sechsseitige reguläre Täfelchen. A. GUTBIER u.

F. BAURIEDEL (*Ber.* 42, (1909) 4246); F. BAURIEDEL (*Unterss. über das Platin, Dissert., Erlangen (Nürnberg)* 1910, 18). — Schwarzbraun mit halbmatalischem Glanze. Ditrigonal skalenoedrisch.  $a = 80^{\circ}42'$  ( $a:c = 1:1.5387$ ). Durch sehr langsame Abkühlung w. wss. Lsgg. mit den Formen  $c\{111\}$ ,  $s\{1\bar{1}\bar{1}\}$  und  $r\{100\}$ .  $111:(1\bar{1}\bar{1}) = *74^{\circ}17'$ ,  $(111):(100) = 60^{\circ}31'$ ,  $(111):(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = 113^{\circ}2'$ ,  $(100):(1\bar{1}\bar{1}) = 56^{\circ}27'$ . Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach  $c\{111\}$ . Stark negative Doppelbrechung. RIES (*Privatmitteilung*) bei P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* 1906, I, 493). Nach H. LENK bei BAURIEDEL meist Oktaeder, dazu untergeordnet Würfel. — Aus der Mutterlauge beim nachträglichen Verdunsten lassen noch meßbare rhombische Kristalle. Nach dem Zerreiben gelbbraunes Pulver, das bei  $260^{\circ}$  nicht schm. Kaum l. in abs. A. — Gef. 26.07, 26.03 u. 26.26% Pt (ber. 26.40). GUTBIER u. BAURIEDEL; BAURIEDEL.

3) *Mit dem Chlorhydrat.*  $2\text{CH}_3\text{NH}_2\cdot\text{HCl}, \text{PtBr}_4$ . — Aus HBr enthaltender Methylamin-Lsg. [Näheres im Original] und  $\text{PtCl}_4$ . — Zinnoberrote lebhaft glänzende Kristalle. — Gef. 30.42% Pt, 0.9250 g  $\text{AgCl} + \text{AgBr}$  (ber. 30.23, 0.940). R. MALY u. FR. HINTEREGGER (*Monatsh.* 3, (1882) 89 *Anmerkung*).

2. *Mit Dimethylaminbromhydrat.*  $2(\text{CH}_3)_2\text{NH}\cdot\text{HBr}, \text{PtBr}_4$ . — Aus den Bestandteilen gelblich roter kristallinischer Nd., aus verd. HBr prachtvolle rote Nadeln. GUTBIER u. BAURIEDEL (*a. a. O.*, 4247); BAURIEDEL. U. Mk. breite Spieße, schlanke dünne rhombische Prismen und rote Nadeln. LENK. — Rhombisch bipyramidal.  $a:b:c = 0.9939:1:1.9951$ . H. TOPSÖE (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* 1882; *Z. Kryst.* 8, (1884) 250). Beobachtete Formen  $q\{011\}$  und  $m\{110\}$ , nach  $q$  dünnprismatisch, HJORTDAHL (*Univers.-Programm, Christiania* 1881; *Z. Kryst.* 6, (1886) 463);  $q\{011\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $c\{001\}$ , zuweilen noch sehr klein ausgebildet  $s\{012\}$  und selten in Spuren  $b\{010\}$ ,  $(011):(0\bar{1}\bar{1}) = *53^{\circ}14\frac{1}{2}'$ ,  $(011):012 = 18^{\circ}38\frac{1}{2}'$ ,  $(110):(1\bar{1}0) = *89^{\circ}39'$ ,  $(110):(111) = 19^{\circ}28'$ ,  $(110):(011) = 50^{\circ}59\frac{1}{2}'$ ,  $(111):(011) = 41^{\circ}58'$ . TOPSÖE. Auch HJORTDAHL maß die Winkel. Vollkommene Spaltbarkeit nach  $q\{011\}$ , deutliche nach  $c\{001\}$ . Tief karmoisinrot. S. a. RIES (*Z. Kryst.* 36, (1902) 332). — Das durch Zerreiben erhaltene gelblich-rote Pulver färbt sich beim schnellen Erhitzen bei etwa  $200^{\circ}$  dunkler und schm. gegen  $232^{\circ}$ . — Gef. 25.62, 25.72 u. 25.67% Pt (ber. 25.43). GUTBIER u. BAURIEDEL; BAURIEDEL.

3. *Mit Trimethylaminbromhydrat.*  $2(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{HBr}, \text{PtBr}_4$ . — Aus den Bestandteilen in der Kälte roter kristallinischer Nd.; aus verd. HBr dunkelrote reguläre Kristalle, meist Oktaeder, untergeordnet Hexaeder. GUTBIER u. BAURIEDEL; BAURIEDEL (*Dissert.*, 19). — Karmoisinrote diamantglänzende Kubooktaeder oder Hexaeder mit untergeordnetem  $\{111\}$ , von vollkommener hexaedrischer Spaltbarkeit. TOPSÖE. Oktaedrisch spaltbar. D. 2.718. RIES (*a. a. O.*, 346). Nach GROTH (*a. a. O.*, 475). — Nach dem Zerreiben rötlich-gelbes Pulver, das sich bei wenig über  $200^{\circ}$  dunkler färbt und bei  $253^{\circ}$  bis  $254^{\circ}$  unter Zers. schm. Kaum merklich l. in h. abs. A. — Gef. 24.23, 24.03 u. 24.40% Pt (ber. 24.54). GUTBIER u. BAURIEDEL; BAURIEDEL.

4. *Mit Tetramethylammoniumbromid.*  $2(\text{CH}_3)_4\text{NBr}, \text{PtBr}_4$ . — Aus den gemischten Lsgg. der Bestandteile dicker sehr fein kristallinischer Nd., nach der Reinigung rote lebhaft glänzende Kristalle von oktaedrischem Habitus. Farbe nach RADDLE 28. Karmin g. A. GUTBIER u. A. RAUSCH (*J. prakt. Chem.* [2] 88, (1913) 413). Hat dieselben Eigenschaften wie die (I.-Verb. [s. 362]). TOPSÖE. — Von den beiden Modifikationen der Verb. wird die pseudosymmetrische (-hexakisoktaedrische) durch Abkühlung der regulären hexakisoktaedrischen auf tiefe Temp. erhalten. Die letztere, D.<sup>18</sup> 2.402, von vollkommener Spaltbarkeit nach  $\{111\}$ , bildet sich bei sehr langsamer Abkühlung im schwedischen Topf aus wss. Lsg. in großen Oktaedern. A. RIES (*Z. Kryst.* 49, (1911) 522). — Gef. 23.37% Pt (ber. 23.72). GUTBIER u. RAUSCH.

a<sup>2</sup>) *Mit Aethylaminen*. 1. *Mit Monoäthylaminbromhydrat*.  $2C_2H_5NH_2.HBr, PtBr_4$ . — Aus den Bestandteilen in der Kälte gelbroter stark glitzernder Nd.; aus verd. HBr schimmernde Plättchen. GUTBIER u. BAURIEDEL; BAURIEDEL (*Dissert.*, 20). U. Mk. ungewöhnlich glänzende sechsseitige taflig verzerrte Kristalle, ein deutlich monoklines Hohlprisma oder von eher monoklinem als rhombischem Habitus. Die Kristalle sind meist flachprismatisch skalenoeidrisch.  $a:c=1:1.1468$ ;  $\alpha=93^\circ 27\frac{1}{2}'$ . H. TOPSÖE (*Ber. Wien. Akad.* [II] 73, (1876) 99). Karmoisinrote Kristalle mit denselben Formen wie die Cl-Verb. [S. 363]. Gewöhnlich sind  $r\{100\}$  und  $o\{221\}$  gleichzeitig ausgebildet.  $(111):(100)=52^\circ 56\frac{1}{2}'$ ,  $(211):(100)=37^\circ 4\frac{1}{2}'$ ,  $(100):(221)=47^\circ 0'$ ,  $(100):(010)=87^\circ 26'$ . Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach  $c\{111\}$ . Negative Doppelbrechung. TOPSÖE; auch bei GROTH (*a. a. O.*, 495). — Das rötlich gelbe Pulver ist bei  $264^\circ$  noch nicht geschm. — Gef. 25.39, 25.34 u. 25.32% Pt (ber. 25.43). GUTBIER u. BAURIEDEL; BAURIEDEL.

2. *Mit Diaethylaminbromhydrat*.  $2(C_2H_5)_2NH.HBr, PtBr_4$ . — Aus den Bestandteilen ziegelroter Nd.; aus verd. HBr rote glänzende Platten und Spieße. GUTBIER u. BAURIEDEL; BAURIEDEL. Monokliner Habitus. LENK. — Monoklin prismatisch.  $a:b:c=0.9304:1:0.8671$ ;  $\beta=94^\circ 12\frac{1}{2}'$ .  $m\{110\}$ ,  $r\{101\}$ ,  $d\{101\}$ ,  $q\{011\}$  und  $\omega\{111\}$ .  $(110):(110)=85^\circ 43'$ ,  $(101):(111)=33^\circ 9'$ ,  $(101):(011)=57^\circ 33'$ ,  $(110):(011)=60^\circ 57'$ ,  $(110):(011)=66^\circ 4'$ ,  $(111):(011)=36^\circ 12'$ ,  $(111):(110)=39^\circ 22'$ ,  $(101):(101)=85^\circ 51\frac{1}{2}'$ ,  $(101):(110)=58^\circ 41\frac{1}{2}'$ ,  $(101):(011)=55^\circ 15'$ ,  $(111):(110)=91^\circ 33'$ . Karmoisinrot. Lebhaft diamantglänzend. TOPSÖE (*a. a. O.*, 104). Nach P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig 1906*, I, 507). S. a. RIES (*Z. Kryst.* 36, (1902) 334). — Das schwach gelbstichig rote Pulver erweicht bei etwa  $246^\circ$  und schm. unter Zers. bei  $251^\circ$  bis  $252^\circ$ . — Gef. 23.37, 23.58 u. 23.54% Pt (ber. 23.70). GUTBIER u. BAURIEDEL; BAURIEDEL.

3. *Mit Triäthylaminbromhydrat*.  $2(C_2H_5)_3N.HBr, PtBr_4$ . — Scheidet sich auch aus stärker konz. Lsgg. der Bestandteile erst allmählich aus. — Rötlicher Nd.; aus verd. HBr rubinrote Kristalle. GUTBIER u. BAURIEDEL; BAURIEDEL (*Dissert.*, 21). Monoklin prismatisch.  $a:b:c=0.9902:1:0.9287$ ;  $\beta=101^\circ 2\frac{1}{2}'$ . TOPSÖE (*a. a. O.*, 106). Neu ber. von RIES (*Z. Kryst.* 36, (1902) 351). Beobachtete Formen  $r\{101\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $d\{101\}$ ,  $\omega\{111\}$ ,  $o\{111\}$  und außerdem  $x\{121\}$ . Entweder kurzprismatisch nach  $m$  oder durch gleiche Entwicklung von  $m$  und  $r$  rhomboederähnlich.  $(011):(011)=95^\circ 21\frac{1}{2}'$ ,  $(110):(110)=91^\circ 38'$ ,  $(011):(101)=60^\circ 33\frac{1}{2}'$ ,  $(011):(110)=55^\circ 11'$ ,  $(101):(110)=64^\circ 16'$ ,  $(011):(121)=27^\circ 12'$ ,  $(110):(121)=28^\circ 20'$ ,  $(101):(121)=87^\circ 30'$ ,  $(101):(110)=57^\circ 15'$ ,  $(101):(011)=54^\circ 17\frac{1}{2}'$ ,  $(011):(110)=68^\circ 28'$ ,  $(111):(110)=40^\circ 13'$ ,  $(111):(011)=37^\circ 19'$ ,  $(101):(111)=36^\circ 32'$ ,  $(101):(101)=86^\circ 13\frac{1}{2}'$ ,  $(101):(121)=50^\circ 32\frac{1}{2}'$ . Nach GROTH (*a. a. O.*, 519). Der zuerst allein erhaltene große flach prismatisch entwickelte Kristall löscht schief aus und ist eher monoklin als rhombisch. Die aus dessen Mutterlauge erhaltenen Kristalle sind rubinrote dicke Platten von 1 bis 2 mm Durchmesser mit rhombendodekaedrischem Habitus; Kanten gerundet, Flächen gerieft, lebhafte Doppelbrechung, Auslöschung diagonal auf einem meist glatten Flächenpaare. LENK bei GUTBIER u. BAURIEDEL. Das rotstichig gelbe Pulver schm. unter Zers. bei  $231^\circ$  bis  $232^\circ$ . — Gef. 21.99% Pt (ber. 22.19). GUTBIER u. BAURIEDEL; BAURIEDEL.

4. *Mit Tetraäthylammoniumbromid*.  $2(C_2H_5)_4NBr, PtBr_4$ . — Aus der konz. Lsg. roter fein kristallinischer Nd. von verätzten Kriställchen. Farbe nach RADDLE 29. Karmin g. A. GUTBIER u. A. RAUSCH (*J. prakt. Chem.* [2] 88, (1913) 413). — Erste Modifikation: Pseudosymmetrisch (-hexakistetraedrisch). D.<sup>17</sup> 2.208. Stabil unter  $124^\circ$  bis zu Temp. unter  $0^\circ$ . Aus h. W. bei langsamer Abkühlung große mimetische Kubooktaeder oder Tafeln nach Pseudohexaederflächen. Beobachtet  $(100):(001)=90^\circ 9'$ ,  $(100):(001)=90^\circ 1'$ ,  $(100):(010)=90^\circ 2'$ ,  $(001):(111)=54^\circ 59'$ ,  $(001):(111)=55^\circ 4'$ ,  $(100):(111)=$

55° 10', (100):(111) = 55° 14', (100):(111) = 54° 9', (010):(111) = 54° 8', (111):(111) = 71° 52'. Vollkommene Spaltbarkeit nach dem Pseudooktaeder. Erste Mittellinie fast senkrecht auf  $c\{001\}$ .  $2E =$  etwa 5°. Starke negative Doppelbrechung. — Zweite Modifikation: Regulär, hexakistetraedrisch. Stabil von 124° an aufwärts. A. RIES (*Z. Kryst.* 49, (1911) 542). — Gef. 20.19% Pt (ber. 20.87). GUTBIER u. RAUSCH.

a<sup>3</sup>) Mit Methyläthylaminen. 1. Mit Dimethylamin- und Diäthylaminbromhydrat.  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}\cdot\text{HBr}, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}\cdot\text{HBr}, \text{PtBr}_4$ . —  $a:b:c = 0.582:1:0.826$ . J. A. LE BEL (*Compt. rend.* 125, (1897) 351).

2. Mit Trimethylmonoäthylammoniumbromid.  $2(\text{CH}_3)_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NBr}, \text{PtBr}_4$ . — Aus h. W. oder durch Verdunsten bei gewöhnlicher Temp. große reguläre hexakisoktaedrische, nach {111} vollkommen spaltbare Oktaeder.  $D.17$  2.319. Durch Abkühlung von Spaltblättchen davon nach {111} entsteht die pseudosymmetrische (-hexakisoktaedrische) Modifikation. RIES (*a. a. O.*, 524).

3. Mit Dimethyldiäthylammoniumbromid.  $2(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NBr}, \text{PtBr}_4$ . — Erste Modifikation: Aus h. wss. Lsg. durch Abkühlung oder bei gewöhnlicher Temp. durch freiwillige Verdunstung. Pseudosymmetrisch, angenähert tetragonal skalenoedrisch.  $D.17$  2.350.  $a:b:c = 1:1.1106$ . Beobachtete Formen  $c\{001\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $o'\{111\}$  und  $a\{100\}$ . Tafelig nach  $c\{001\}$  oder  $o\{111\}$ .  $(001):(111) = *57^\circ 31'$ ,  $(111):(111) = 73^\circ 12'$ ,  $73^\circ 0'$ ,  $73^\circ 44'$  (an demselben Kristall),  $(100):(111) = 53^\circ 27'$ . Vollkommene Spaltbarkeit nach dem Pseudooktaeder. Mittelstarke positive Doppelbrechung. — Zweite Modifikation: Zufällig beim Abkühlen einer wss. Lsg. erhalten. Stabil von gewöhnlicher Temp. bis 76°. Monoklin, sphenoidisch.  $D.18$  2.347.  $a:b:c = 0.7468:1:0.7525$ ;  $\beta = 95^\circ 53'$ . Beobachtete Formen  $m\{110\}$ ,  $\mu\{110\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $z\{011\}$ ,  $r\{101\}$ ,  $e\{101\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $\beta\{010\}$ . Langprismatische, meist zu sternförmigen Häufchen vereinigte kleine Kriställchen.  $(110):(110) = *73^\circ 13'$ ,  $(110):(101) = *53^\circ 17'$ ,  $(110):(101) = 53^\circ 18'$ ,  $(101):(011) = 53^\circ 48'$ ,  $(101):(101) = 90^\circ 33'$ ,  $(101):(101) = 95^\circ 31'$ . An den Prismenflächen keine Auslöschung. Beide optische Achsen ziemlich geneigt gegen die Normale der beiden Prismenflächen. — Dritte Modifikation: Oefter aus dem schwedischen Topfe. Wandelt sich nach dem Herausnehmen aus der w. Lsg. sehr schnell in die erste Modifikation um. [Näheres über die Umwandlungserscheinungen im Original.] Stabil von 73° bis zum Schmp. Regulär, wahrscheinlich hexakistetraedrisch. Habitus und Spaltbarkeit wie bei der ersten Modifikation. RIES (*a. a. O.*, 530).

4. Mit Monomethyltriaethylammoniumbromid.  $2(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NBr}, \text{PtBr}_4$ . — Die erste, pseudosymmetrische (-hexakisoktaedrische) Modifikation,  $D.17$  2.250, krist. aus w. wss. Lsg. beim Abkühlen auf gewöhnliche Temp. in Pseudokubooktaedern, von vollkommener Spaltbarkeit nach dem Pseudooktaeder und mit kräftiger Doppelbrechung. Die zweite, regulär hexakisoktaedrische krist. aus h. Lsg. beim Abkühlen auf 32°. Besitzt vollkommene Spaltbarkeit nach {111}. Geht unter 32° in die erste Modifikation über. [Umwandlungserscheinungen im Original.] RIES (*a. a. O.*, 536).

a<sup>4</sup>) Mit Propylaminen. 1. Mit Monopropylaminbromhydrat.  $2\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2\cdot\text{HBr}, \text{PtBr}_4$ . a) Mit Normal-Propyl. — Aus den Bestandteilen gelblich roter Nd.; aus verd. HBr rote Platten. A. GUTBIER u. F. BAURIEDEL (*Ber.* 42, (1909) 4248); F. BAURIEDEL (*Unterss. über das Platin, Dissert., Erlangen (Nürnberg) 1910*, 22). U. Mk. deutlich monokline Hohlprismen. LENK bei BAURIEDEL. Aus der Mutterlauge noch leuchtend rote sehr gut ausgebildete breite, gleichfalls monokline Spieße. Das gelblich rote Pulver schm. bei schnellem Erhitzen unter Zers. zwischen 257° und 258°. — Gef. 24.33 u. 24.39% Pt (ber. 24.54). GUTBIER u. BAURIEDEL; BAURIEDEL.



β) *Mit Iso-Propyl.* — Aus den Bestandteilen bei gewöhnlicher Temp. gelbroter glitzernder kristallinischer Nd.; aus verd. HBr Kristalle. GUTBIER u. BAURIEDEL; BAURIEDEL. Hellrote sechsseitige schwach doppelbrechende Täfelchen und Schüppchen, diamantglänzend, von mehr monoklinem als rhombischem Aeußeren. Meist flach prismatisch entwickelt. Schiefe Auslöschung. LENK. Das gelbrote Pulver schm. bei 250° bis 260° unter Zers., BAURIEDEL, färbt sich wenig über 200° dunkler und schm. bei 267°. GUTBIER u. BAURIEDEL. — Gef. 23.72, 23.97 u. 24.46% Pt (ber. 24.54). GUTBIER u. BAURIEDEL; BAURIEDEL.

2. *Mit Dipropylaminbromhydrat.*  $2(C_3H_7)_2NH.HBr.PtBr_4$ . — Die erste Modifikation wurde von A. RIES (*Z. Kryst.* 36, (1902) 339) aus alkoh. Lsg. bei 8°, die zweite von J. A. LE BEL (*Compt. rend.* 125, (1897) 351) aus wss. Lsg. bei gewöhnlicher Temp. und von RIES bisweilen auch aus alkoh. Lsg. neben der ersten erhalten. [Die folgenden kristallographischen Angaben nach P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig 1906, I, 510).] — Erste Modifikation: D. 2.229. Monoklin prismatisch.  $a:b:c = 1.1160:1:0.6108$ ;  $\beta = 101^\circ 45'$ .  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $\omega\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ ,  $c\{001\}$ .  $(111):(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = 52^\circ 4'$ ,  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1}):(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = 59^\circ 48'$ ,  $(111):(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = 69^\circ 12'$ ,  $(111):(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = 51^\circ 54'$ ,  $(110):(\bar{1}\bar{1}0) = 94^\circ 57'$ . Unvollkommene Spaltbarkeit nach  $\{110\}$ . Braunschwarz metallisch; in dünneren Blättchen braunrot durchsichtig, in dickeren Kristallen undurchsichtig. Achsenebene parallel  $\{010\}$ . Erste Mittellinie nahe parallel c. RIES. — Zweite Modifikation: D. 2.492. RIES. Monoklin prismatisch.  $a:b:c = 1.4089:1:0.7349$ ;  $\beta = 93^\circ 24'$ . LE BEL. Nach der c-Achse langprismatische Kristalle von  $m\{110\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $n\{210\}$ ,  $l\{410\}$ , am Ende  $c\{001\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $s\{012\}$ , zuweilen noch  $d\{101\}$ ; oder  $m\{110\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $d\{101\}$ ,  $r\{10\bar{1}\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $\omega\{11\bar{1}\}$ . Vereinzelt Zwillinge nach  $a\{100\}$ . LE BEL; RIES.  $(100):(010) = 59^\circ 48'$ ,  $(010):(\bar{1}01) = 55^\circ 12'$ ,  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1}):(011) = 23^\circ 12\frac{1}{2}'$ ,  $(100):(110) = 54^\circ 35'$ ,  $(110):(10\bar{1}) = 75^\circ 4'$ ,  $(\bar{1}01):(011) = 44^\circ 45'$ ,  $(10\bar{1}):(11\bar{1}) = 33^\circ 42'$ ,  $(001):(011) = 36^\circ 17'$ . LE BEL. [Messung weiterer Winkel von RIES im Original.] Vollkommene bis ziemlich vollkommene Spaltbarkeit nach  $m\{110\}$ , deutliche nach  $c\{001\}$ . Tief braunrot. Achsenebene  $b\{010\}$ ; durch  $c\{001\}$  erscheint das Bild einer optischen Achse. RIES.

3. *Mit Tripropylaminbromhydrat.*  $2(C_3H_7)_3N.HBr.PtBr_4$ . — Aus den Bestandteilen. — Tiefroter schön glänzender Nd.; bei der Reinigung kompakte Drusen. Rhombische Doppelpyramiden? Farbe nach RADDLE 25. Purpur g. Zwl. — Gef. 20.02% Pt (ber. 20.27). A. GUTBIER u. A. RAUSCH (*J. prakt. Chem.* [2] 88, (1913) 414).

4. *Mit Tetrapropylammoniumbromid.*  $2(C_3H_7)_4NBr.PtBr_4$ . — Erste Modifikation: Durch freiwilliges Verdunsten der wss. Lsg. bei 9°. Tetragonal (skalenoedrisch?).  $a:c = 1:1.085$ . D.<sup>17</sup> 2.346. Oktaederähnliche Kristalle mit, neben  $o\{111\}$ , regelmäßig noch  $c\{001\}$ , hier und da nach der letzteren Fläche dünntafelig.  $(001):(111) = 57^\circ 28'$ ,  $(111):(111) = 73^\circ 28'$ . Vollkommene Spaltbarkeit nach  $\{111\}$ . Optisch einachsige. Positive Doppelbrechung. — Zweite Modifikation: Zweimal zufällig beim Verdunsten der wss. Lsg. bei Zimmer-Temp. erhalten, während sich sonst dabei stets die dritte Modifikation ausscheidet. Rhombisch pyramidal.  $a:b:c = 0.9533:1:0.9222$ . D.<sup>18</sup> 1.956.  $s\{201\}$ ,  $\sigma\{20\bar{1}\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $\varkappa\{01\bar{1}\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $\omega\{11\bar{1}\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $\gamma\{00\bar{1}\}$ ,  $a\{100\}$ .  $(001):(201) = 62^\circ 40'$ ,  $(001):(011) = 42^\circ 41'$ ,  $(111):(111) = 73^\circ 36'$ ,  $(111):(011) = 35^\circ 28'$ ,  $(201):(111) = 37^\circ 46'$ . Bis etwa 190° unverändert. Bei dieser Temp. sehen die Kristalle schwarzmetallisch aus und sind auch im gewöhnlichen Lichte undurchsichtig, nehmen aber beim Abkühlen die frühere Farbe wieder an. — Dritte Modifikation: Beim Verdunsten über  $H_2SO_4$  und durch Abkühlen h. wss. Lsgg. auf 30°. Monoklin domatisch.  $a:b:c = 0.9584:1:0.9260$ ;  $\beta = 90^\circ 30'$ . D.<sup>18</sup> 1.933.  $c\{001\}$ ,  $\gamma\{00\bar{1}\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $\pi\{11\bar{1}\}$ ,  $p\{11\bar{1}\}$ ,  $\omega\{11\bar{1}\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $\varkappa\{01\bar{1}\}$ ,  $x\{221\}$ ,  $\xi\{21\bar{2}\}$ ,  $y\{221\}$ ,  $v\{22\bar{1}\}$ ,  $s\{201\}$ ,  $\sigma\{20\bar{1}\}$ ,  $t\{201\}$ ,  $\tau\{20\bar{1}\}$ ,  $u\{203\}$ . Pseudoquadratische dünne

Täfelchen nach  $c\{011\}$  mit sämtlichen angegebenen Flächen, vereinzelt auch dünnflügige Dreiecke.  $(001):(111) = 53^\circ 14'$ ,  $(001):(1\bar{1}1) = 53^\circ 43'$ ,  $(001):(011) = 42^\circ 48'$ ,  $(111):(1\bar{1}1) = 67^\circ 16'$ ,  $(111):(1\bar{1}\bar{1}) = 67^\circ 42'$ ,  $(111):(1\bar{1}1) = 71^\circ 30'$ ,  $(001):(201) = 62^\circ 20'$ ,  $(001):(2\bar{0}1) = 63^\circ 10'$ ,  $(001):(221) = 69^\circ 11'$ ,  $(001):(2\bar{2}1) = 69^\circ 47'$ . Vollkommene Spaltbarkeit nach  $c\{001\}$ . Optisch zweiaxig, Achsenwinkel ziemlich groß. Ebene der optischen Achsen fast genau parallel  $a\{100\}$ ;  $b$  ist zweite Mittellinie. Optisch negativ. Wird beim Erhitzen auf  $153^\circ$  regulär (dyakisdodekaedrisch). Die Rückumwandlung erfolgt bei etwa  $130^\circ$ . — Vierte Modifikation: Bildet sich aus h. Lsg. bei  $60^\circ$  bis  $70^\circ$  vorübergehend in Pseudotetraedern und Pseudooktaedern. Pseudotetraedrisch-pentagondodekaedrisch. — Fünfte Modifikation: Aus h. wss. Lsg. Regulär, tetraedrisch-pentagondodekaedrisch. Tetraeder, Triakistetraeder, Hexakistetraeder und Oktaeder. — [Angaben über die Mikrokristallisationserscheinungen im Original.] — Gef. 18.40% Pt bei Kristallen der zweiten, 18.49 bei solchen der dritten Modifikation (ber. 18.62). A. RIES (*Z. Kryst.* 49, (1911) 568).

a<sup>5</sup>) Mit *Monomethyltripropylammoniumbromid*.  $2(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{NBr}, \text{PtBr}_4$ . — Die erste Modifikation bildet sich aus h. wss. Lsg. Die zweite ist von  $130^\circ$  aufwärts stabil. Wahrscheinlich gibt es noch weitere Modifikationen. — Erste Modifikation: Monoklin prismatisch.  $a:b:c = 0.9864:1:0.9971$ ;  $\beta = 95^\circ 51'$ . D.<sup>17</sup> 2.098.  $o\{111\}$ ,  $\omega\{1\bar{1}1\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $a\{100\}$ . Pseudooktaeder oder Pseudokubooktaeder von regelmäßiger oder verzerrter Form.  $(001):(111) = 52^\circ 1'$ ,  $(001):(1\bar{1}1) = 57^\circ 35'$ ,  $(111):(1\bar{1}1) = 72^\circ 43'$ ,  $(111):(1\bar{1}\bar{1}) = 67^\circ 11'$ ,  $(111):(1\bar{1}1) = 71^\circ 14'$ ,  $(100):(111) = 57^\circ 5'$ ,  $(100):(111) = 51^\circ 40'$ . Ziemlich vollkommene Spaltbarkeit nach  $o\{111\}$  oder  $\omega\{1\bar{1}1\}$  oder nach beiden. Beim Erhitzen auf  $90^\circ$  tritt eine starke Änderung der Doppelbrechung diskontinuierlich auf. Bei  $130^\circ$  optisch isotrop. Beim Abkühlen Rückumwandlung in eine doppelbrechende Modifikation bei  $124^\circ$ . — Zweite Modifikation: Regulär hexakistetraedrisch. RIES (*a. a. O.*, 555).

a<sup>6</sup>) Mit *Triäthylmonopropylammoniumbromid*.  $2(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{C}_3\text{H}_7)\text{NBr}, \text{PtBr}_4$ . — Von den zwei Modifikationen bildet sich die erste aus h. wss. Lsg. beim Abkühlen, die zweite aus der ersten beim Erhitzen auf  $134^\circ$ . — Erste Modifikation: Pseudosymmetrisch (-hexakistetraedrisch). Pseudooktaeder mit  $\{100\}$  und  $\{001\}$  wie bei der Cl-Verb. [S. 373]. Bei Mikrokristallisationen bilden sich Pseudotetraeder. Vollkommene Spaltbarkeit nach dem Pseudooktaeder. — Zweite Modifikation: Regulär hexakistetraedrisch. Wandelt sich beim Abkühlen auf  $130^\circ$  in die erste Modifikation um. RIES (*a. a. O.*, 551).

a<sup>7</sup>) Mit *Butylaminen*. 1. Mit *Monobutylaminbromhydrat*.  $2\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2\text{HBr}, \text{PtBr}_4$ . a) Mit *Normal-Butyl*. — Aus den Bestandteilen bei gewöhnlicher Temp. — Gelbroter Nd. Aus  $\text{HBr}$  gelbrote prächtig glänzende Plättchen. GUTBIER u. BAURIEDEL; BAURIEDEL (*Dissert.*, 23). Rhombische lang gestreckte sechsseitige gerade auslöschende Täfelchen. LENK. Das gelbrote Pulver färbt sich bei etwa  $200^\circ$  dunkel und schm. bei  $256^\circ$  unter Zers. — Gef. 23.75, 23.67 u. 23.48% Pt (ber. 23.70). GUTBIER u. BAURIEDEL; BAURIEDEL.

$\beta$ ) Mit *Iso-Butyl*. — Aus den Bestandteilen in der Kälte augenblicklich. — Gelbroter glitzernder Nd. Aus verd.  $\text{HBr}$  leuchtend gelbrote feine monokline Prismen; bei einer zweiten Kristallisation rubinrote feine Spieße oder Nadeln. GUTBIER u. BAURIEDEL; BAURIEDEL (*Dissert.*, 24). U. Mk. flach prismatisch entwickelt. Auslöschung wenig schief. LENK. Das rotgelbe Pulver färbt sich beim schnellen Erhitzen bei  $264^\circ$  dunkler, erweicht und schm. unter Zers. bei  $266^\circ$ . — Gef. 23.45, 23.44 u. 23.58% Pt (ber. 23.70). GUTBIER u. BAURIEDEL; BAURIEDEL.

2. Mit *Di-iso-butylaminbromhydrat*.  $2(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NH.HBr}, \text{PtBr}_4$ . — Nur aus stark konz. Lsgg. der Bestandteile allmählich. — Nach einigen Wochen tieferer Nd.; aus  $\text{HBr}$  enthaltendem A. parallel auslöschende lang gestreckte

Prismen. Farbe nach RADDLE 25. Purpur g. — Gef. 20.57% Pt (ber. 20.87). A. GUTBIER u. A. RAUSCH (*J. prakt. Chem.* [2] 88, (1913) 414).

3. Mit *Tri-iso-butylaminbromhydrat*.  $2(C_4H_9)_3N.HBr.PtBr_4$ . — Rote Kriställchen. Farbe nach RADDLE 30. Karmin i. Verhältnismäßig swl. — Gef. 18.78% Pt (ber. 18.64). GUTBIER u. RAUSCH.

a<sup>8</sup>) Mit *Aethylbutylaminen*. 1. Mit *Monoaethylmono-iso-butylaminbromhydrat*.  $2(C_2H_5)(C_4H_9)NH.HBr.PtBr_4$ . — D. 2.440. Ditetragonal bipyramidal (pseudotetragonal).  $a:c=1:2.2935$ .  $d\{101\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $e\{103\}$ , selten als schmale Abstumpfung  $a\{100\}$ .  $(101):(10\bar{1})=47^\circ 7'$ ,  $(101):(011)=80^\circ 48'$ ,  $(103):(\bar{1}03)=74^\circ 47'$ ,  $(103):(013)=50^\circ 41 \frac{1}{2}'$ . Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach  $d\{101\}$ . Positive Doppelbrechung. Teils einachsige, teils zweiachsige Kristalle mit  $2E =$  etwa  $16^\circ$  und verschiedener Orientierung der Achsenebene; bisweilen auch ein- und zweiachsige Teile nebeneinander. A. RIES (*Z. Kryst.* 36, (1902) 343). Vgl. GROTH. Andere Kristalle zeigen nach LE BEL (*Privatmitteilung*) bei P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig, 1906, I, 514) einen deutlichen pseudotetragonalen Zwillingbau.

2. Mit *Triäthylmonobutylammoniumchlorid*.  $2(C_2H_5)_3(C_4H_9)NBr.PtBr_4$ . — Erste Modifikation: Aus wss. Lsg. durch freiwilliges Verdunsten bei  $11^\circ$ . Regulär, tetraedrisch-pentagondodekaedrisch. D.<sup>17</sup> 2.100. Einzelne Teile besitzen anomale Doppelbrechung. Vollkommene Spaltbarkeit nach  $\{111\}$ . — Zweite Modifikation: Beim Verdunsten eines Tropfens auf einem Objektglas über freier Flamme. Regulär, dyakisidodekaedrisch. — Dritte Modifikation: Bildet sich zwischen etwa  $60^\circ$  und  $80^\circ$ . Doppelbrechend und von prisma-tischem Habitus. A. RIES (*Z. Kryst.* 49, (1911) 558).

a<sup>9</sup>) Mit *Iso-Amylaminen*. 1. Mit *Monoamylaminbromhydrat*.  $2C_5H_{11}NH_2.HBr.PtBr_4$ . — Nach dem Reinigen leuchtend rote zll. Kriställchen von schiefer Auslöschung. Farbe nach RADDLE 25. Purpur g. — Gef. 22.74% Pt (ber. 22.94). GUTBIER u. RAUSCH (*a. a. O.*, 414).

2. Mit *Diamylaminbromhydrat*.  $2(C_5H_{11})_2NH.HBr.PtBr_4$ . — Rein nur aus alkoh. Lsg. zu erhalten; nach längerer Zeit rote tafelförmige Kristalle, u. Mk. von paralleler Auslöschung. Farbe nach RADDLE 28. Karmin i. — Gef. 19.90% Pt (ber. 19.70). GUTBIER u. RAUSCH (*a. a. O.*, 415).

3. Mit *Triamylaminbromhydrat*.  $2(C_5H_{11})_3N.HBr.PtBr_4$ . — Aus der gemischten Lsg. der Bestandteile bei Zimmer-Temp. — Leuchtend rote Kriställchen; nach der Reinigung schief auslöschende Prismen mit deutlichen Spaltflächen. Farbe nach RADDLE 2. Zinnober m. Zwl. in den üblichen Lösungsmitteln. — Gef. 17.52% Pt (ber. 17.25). GUTBIER u. RAUSCH.

b) Mit *Allylaminbromhydrat*.  $2C_3H_5NH_2.HBr.PtBr_4$ . — Durch Umkristallisieren des zuerst aus den Bestandteilen erhaltenen Nd. leuchtend rote sehr kleine Kristalle von schiefer Auslöschung zwischen gekrenzten Nicols, Farbe nach RADDLE 29. Karmin k. Verhältnismäßig ll. — Gef. 24.63% Pt (ber. 24.68). GUTBIER u. RAUSCH.

c) Mit *Anilin und seinen Homologen*. — Sämtliche Verb. aus den Bestandteilen dargestellt.

c<sup>1</sup>) Mit *Anilinbromhydrat*.  $2C_6H_5NH_2.HBr.PtBr_4$ . — Gelblichroter Nd. Aus verd. HBr gelbrote dünne zarte seidenglänzende Nadeln, u. Mk. rotgoldne kleine verfilzte, stark lichtbrechende doppelbrechende diamantglänzende Schüppchen, daneben regulär erscheinende Kristallskelette. Beim Zerreiben hellrotes Pulver, das bei  $260^\circ$  noch nicht schm. — Gef.

22.51, 22.62 u. 22.63 (I), 22.55 (II) % Pt (ber. 22.62). F. BAURIEDEL (*Unterss. über das Platin, Dissert., Erlangen (Nürnberg) 1910, 26 [I]*); C. J. OBERMAIER (. . . . *Zur Kenntnis von Platin u. Gold, Dissert., Erlangen 1910, 48 [II]*); A. GUTBIER mit BAURIEDEL u. OBERMAIER (*Ber. 43, (1910) 3230*). [Kristallographisch (so auch die folgenden Verbb.) untersucht von LENK bei GUTBIER u. BAURIEDEL.]

c<sup>2</sup>) *Mit Toluidinbromhydrat.*  $2C_7H_9N.HBr.PtBr_4$ .  $\alpha$ ) *Mit der o-Verbindung.* — Gelbroter kristallinischer Nd. Aus verd. HBr leuchtend gelbrote seidenglänzende Nadeln, eher rhombisch als monoklin. Auslöschung grade. Aus der Mutterlauge rotgelbe farnkrautähnlich aneinandergelagerte Nadeln. Das durch Zerreiben erhaltene rotgelbe Pulver beginnt bei schnellem Erhitzen bei etwa 222° zusammenzusintern und schm. unter Zers. bei 225° bis 226°. — Gef. 22.19 u. 22.11 % Pt (ber. 21.91). BAURIEDEL (*Dissert., 28*); A. GUTBIER (*a. a. O., 3231*); LENK.

$\beta$ ) *Mit der m-Verbindung.* — Gelbroter Nd. Aus verd. HBr leuchtend rotglänzende kleine Kristalle von tafliger Form. Doppelbrechend, eher monoklin als rhombisch. Beim langsamen Erkalten zweite Kristallisation von leuchtend roten zu Wärcchen vereinigten Aggregaten. Schm. nach dem Zerreiben zu einem rotgelben Pulver nach vorherigem Zusammensintern unter Zers. bei 266°. — Gef. 21.69 u. 22.38 % Pt (ber. 21.91). BAURIEDEL (*Dissert., 29*); GUTBIER; LENK.

$\gamma$ ) *Mit der p-Verbindung.* — Gelbroter prächtig glitzernder kristallinischer Nd. Aus verd. HBr gelbrote glasglänzende Nadeln, u. Mk. monokline taflige Prismen mit gerader Auslöschung. Das durch Zerreiben erhaltene rötlich gelbe Pulver schm. nach vorherigem Zusammensintern unter Zers. bei 268° bis 269°. — Gef. 21.92 u. 21.74 % Pt (ber. 21.91). BAURIEDEL; GUTBIER; LENK.

c<sup>3</sup>) *Mit Xylidinbromhydrat.*  $2C_8H_{11}N.HBr.PtBr_4$ .  $\alpha$ ) *Mit der 1. 2. 4.-Verbindung.* — Gelbroter Nd. Aus verd. HBr leuchtend rote seidenglänzende verfilzte Nadeln und zarte Spieße, u. Mk. rhombische schlanke leistenförmige taflige Kristalle von gerader Auslöschung. Schm. nach dem Verreiben zu einem rötlichen Pulver bei schnellem Erhitzen nach vorherigem Zusammensintern unter Zers. bei 262° bis 263°. — Gef. 21.00 u. 21.08 % Pt (ber. 21.24). BAURIEDEL (*Dissert., 30*); GUTBIER (*a. a. O., 3232*); LENK.

$\beta$ ) *Mit der 1. 3. 4.-Verbindung.* — Aus verd. HBr gelbrote zarte seidenglänzende verfilzte Nadeln, Plättchen und Spieße; u. Mk. schlanke leistenförmige Kristalle von gerader Auslöschung. Das rötlichgelbe Pulver schm. nach Zusammensintern bei 256°. — Gef. 20.73 u. 20.65 % Pt (ber. 21.24). BAURIEDEL (*Dissert., 31*); GUTBIER; LENK.

$\gamma$ ) *Mit der 1. 4. 5.-Verbindung.* — Gelbroter Nd. Aus verd. HBr rote zarte seidenglänzende verfilzte Nadeln und Spieße. BAURIEDEL; GUTBIER. U. Mk. monokline gipsähnliche Täfelchen von gerader Auslöschung. Dichroitisch: gelbrot und hellgelb. Bei einer zweiten Kristallisation hellrubinrote glänzende rhombische Täfelchen, ähnlich  $\alpha$ ). LENK bei GUTBIER. Das rotgelbe Pulver schm. nach Zusammensintern bei 241°. — Gef. 20.43, 20.71 u. 21.59 % Pt (ber. 21.24). BAURIEDEL; GUTBIER.

d) *Mit Naphthylaminbromhydrat.*  $2C_{10}H_7NH_2.HBr.PtBr_4$ .  $\alpha$ ) *Mit  $\alpha$ -Naphthylamin.* — Aus den h. Lsgg. der Bestandteile. — Rote stark zugespitzte zahnstocherartige Kristalle. OBERMAIER; GUTBIER (*a. a. O., 3234*). Anscheinend rhombisch, doch deuten schräge Spaltrisse auf das monokline System. LENK bei OBERMAIER. Das gelbrote Pulver ist bei 270° noch fest. GUTBIER. — Gef. 18.91, 19.01, 19.11 u. 19.25 % Pt (ber. 20.26). OBERMAIER; GUTBIER.

$\beta$ ) *Mit  $\beta$ -Naphthylamin.* — Aus den h. Lsgg. der Bestandteile. — Gelber schwerer Nd. Aus verd. h. HBr (in der die Verb. nur swl. ist) rötlich-gelbe tafelige prismatische verfilzte winzige Kristalle. Bei  $275^{\circ}$  noch fest. — Gef. 20.31% Pt (ber. 20.26). OBERMAIER; GUTBIER; LENK.

e) *Mit Alkylendiaminen.* e<sup>1</sup>) *Mit Aethylendiaminbromhydrat.*  $C_2H_4(NH_2)_2 \cdot 2HBr \cdot PtBr_4$ . — Aus den Bestandteilen auch bei größerer Verd. — Gelblich-roter kristallinischer Nd., aus verd. HBr (nur swl. darin) leuchtend rote Kristalle. GUTBIER u. BAURIEDEL; BAURIEDEL. U. Mk. rhombische sechseitige Prismen und Tafeln von grader Auslöschung. LENK. Das rotgelbe Pulver ist bei  $270^{\circ}$  noch nicht geschm. — Gef. 26.55 u. 26.59% Pt (ber. 26.47). GUTBIER u. BAURIEDEL; BAURIEDEL.

e<sup>2</sup>) *Mit Propylendiaminbromhydrat.*  $C_3H_6(NH_2)_2 \cdot 2HBr \cdot PtBr_4$ . — Aus den Bestandteilen. — Gelblich-roter kristallinischer Nd., aus verd. HBr (nur swl. darin) dunkelrote glasglänzende breite Platten. GUTBIER u. BAURIEDEL; BAURIEDEL (*Dissert.*, 25). U. Mk. rektanguläre gedrungene rhombische stark lichtbrechende und grade auslöschende Prismen. LENK. Das rotgelbe Pulver ist bei  $270^{\circ}$  noch nicht geschm. — Gef. 25.85 u. 25.87% Pt (ber. 26.01). GUTBIER u. BAURIEDEL; BAURIEDEL.

f) *Mit Pyridin und seinen Homologen.* f<sup>1</sup>) *Mit Pyridin.*  $\alpha$ ) *Mit der Base.*  $PtBr_4 \cdot 2C_5H_5N$ . — S.  $[Pt(C_5H_5N)_2Br_4]$  bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

$\beta$ ) *Mit dem Bromhydrat.*  $2C_5H_5N \cdot HBr \cdot PtBr_4$ . — Aus den Bestandteilen. — Rötlicher Nd.; aus verd. HBr rotbraune stark glänzende große schlanke leistenförmige, dichroitische, eher rhombische als monokline Kristalle von gerader Auslöschung, deren rotbraunes Pulver bei  $270^{\circ}$  noch fest ist. — Gef. 23.34, 23.26 u. 23.27% Pt (ber. 23.38). BAURIEDEL (*Dissert.*, 32); GUTBIER; LENK.

f<sup>2</sup>) *Mit Pikolinbromhydrat.*  $2C_6H_7N \cdot HBr \cdot PtBr_4$ .  $\alpha$ ) *Mit  $\alpha$ -Pikolin.* — Aus den Bestandteilen. — Roter kristallinischer Nd.; aus verd. HBr rotbraune glasglänzende prismatische rhombische barytähnliche Täfelchen von gerader Auslöschung, deren gelbstichig rotes Pulver nach vorherigem Zusammensintern bei  $211^{\circ}$  schm. — Gef. 21.88, 22.07 u. 21.77% Pt (ber. 22.62). BAURIEDEL; GUTBIER; LENK.

$\beta$ ) *Mit  $\beta$ -Pikolin.* — Aus den Bestandteilen. — Dunkelrote reguläre Kristalle. Farbe nach RADDLE 25. Purpur g. Aeußerst wl. in A. — Gef. 22.22% Pt (ber. 22.62). A. GUTBIER u. A. RAUSCH (*J. prakt. Chem.* [2] 88, (1913) 423).

f<sup>3</sup>) *Mit Lutidinbromhydrat.*  $2C_7H_9N \cdot HBr \cdot PtBr_4$ . — Dunkelrote verwachsene Kristalldrüsen. Farbe nach RADDLE 25. Purpur h. Recht wl. in A. — Gef. 21.39% Pt (ber. 21.41). GUTBIER u. RAUSCH (*a. a. O.*, 424).

f<sup>4</sup>) *Mit Collidinbromhydrat.*  $2C_8H_{11}N \cdot HBr \cdot PtBr_4$ . — Erscheint, auch aus alkoh. Lsgg., zuerst stets in Oelform und geht nur langsam in tief rote (schief auslöschende?) Kristalldrüsen über. Farbe nach RADDLE 25. Purpur d. — Gef. 20.72% Pt (ber. 21.24). GUTBIER u. RAUSCH.

g) *Mit Piperidinbromhydrat.*  $2C_5H_{11}N \cdot HBr \cdot PtBr_4$ . — Nach dem Reinigen leuchtend rote schief auslöschende lang gestreckte Prismen. Farbe nach RADDLE 29. Karmin k. — Gef. 23.24% Pt (ber. 23.05). GUTBIER u. RAUSCH.

h) *Mit Chinolinbromhydrat.*  $2C_9H_7N \cdot HBr \cdot PtBr_4$ .  $\alpha$ ) *Mit gewöhnlichem Chinolin.* — Der aus den Bestandteilen erhaltene gelbrote schleimige Nd. wird sehr häufig aus verd. HBr umkristallisiert. — Leuchtend rote glas-

glänzende monokline Prismen. Aus der Mutterlauge rubinrote lange glasklare, flach prismatisch entwickelte Nadeln von schiefer Auslöschung, deren rotstichig gelbes Pulver nach vorherigem Sintern unter Zers. bei 254° bis 255° schm. — Gef. 20.57, 20.00 u. 19.98 % Pt (ber. 20.88). BAURIEDEL (*Dissert.*, 34); GUTBIER; LENK.

β) *Mit der Iso-Verbindung.* — Rote glänzende Kriställchen von schiefer Auslöschung, prismenartigem Charakter und faseriger Struktur. — Gef. 20.79 % Pt (ber. 20.88). GUTBIER u. RAUSCH.

i) *Mit Alkylsulfinen.* i<sup>1</sup>) *Mit Methylsulfm.*  $\text{PtBr}_4, 2(\text{CH}_3)_2\text{S}$ . — S.  $\text{Pt}[(\text{CH}_3)_2\text{S}]_2\text{Br}_4$  bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

i<sup>2</sup>) *Mit Aethylsulfm.*  $\text{PtBr}_4, 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$ . — Wie i<sup>1</sup>).

i<sup>3</sup>) *Mit Propylsulfm.*  $\text{PtBr}_4, 2(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{S}$ . — Wie i<sup>1</sup>).

k) *Mit Aethylselenin.* k<sup>1</sup>) *Allein.*  $\text{PtBr}_4, 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$ . — Wie i<sup>1</sup>).

k<sup>2</sup>) *Mit Aethylsulfm.*  $\text{PtBr}_4, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$ . — S.  $[\text{Pt}((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S})((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se})\text{Br}_4]$  bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

Xe.<sup>2</sup> Von Platin und Brom mit Stickstoff. A. *Von Platinnitribromiden.* A<sup>1</sup>. *Von Platininitritplatobromid.* *Mit Pyridin.*  $\text{Pt}(\text{NO}_2)_4, \text{PtBr}_2, 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4\text{Br}_2, \text{Pt}(\text{NO}_2)_4]$  bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

A<sup>2</sup>. *Von Platininitritbromid.* *Mit Aethylselenin.* a) *Allein.*  $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{Br}_2, 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$ . — S.  $[\text{Pt}((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se})_2(\text{NO}_2)_2\text{Br}_2]$  bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

b) *Mit Aethylsulfm.*  $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{Br}_2, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$ . — S.  $[\text{Pt}((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S})((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se})(\text{NO}_2)_2\text{Br}_2]$  bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

B. *Von Platininitratbromiden.* B<sup>1</sup>. *Von Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Br, HNO<sub>3</sub>.* *Mit Pyridin.*  $\text{Pt}(\text{NO}_3)_3\text{Br}, \text{HNO}_3, 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4(\text{NO}_3)\text{Br}(\text{NO}_3)_2, \text{HNO}_3]$  bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

B<sup>2</sup>. *Von Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>.* a) *Mit Pyridin.*  $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2\text{Br}_2, 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}, x\text{H}_2\text{O}$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4\text{Br}_2](\text{NO}_3)_2, x\text{H}_2\text{O}$  bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

b) *Mit Aethylselenin.*  $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2\text{Br}_2, 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$ . — S.  $[\text{Pt}((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se})_2(\text{NO}_3)_2\text{Br}_2]$  bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

B<sup>3</sup>. *Von Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>.* *Mit Pyridin.*  $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2\text{Br}_2, \text{HNO}_3, 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}, 3\text{H}_2\text{O}$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4\text{Br}_2](\text{NO}_3)_2, \text{HNO}_3, 3\text{H}_2\text{O}$  bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

Xe.<sup>3</sup> Von Platin und Brom mit Chlor. A. *Von Platochloridbromid.* *Mit Aethylselenin.* a) *Allein.*  $\text{PtClBr}, 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$ . — S.  $[\text{Pt}((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se})_2\text{ClBr}]$  bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

b) *Mit Aethylsulfm.*  $\text{PtClBr}, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$ . — S.  $[\text{Pt}((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S})((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se})\text{ClBr}]$  bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

B. *Von Platinichloridbromiden.* B<sup>1</sup>. *Von Platinidichloriddibromid.* a) *Mit Propylendiamin.* α) *Allein.*  $\text{PtCl}_2\text{Br}_2, 2\text{C}_3\text{H}_6(\text{NH}_2)_2$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{C}_3\text{H}_6(\text{NH}_2)_2)_2\text{Br}_2\text{Cl}_2]$  bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

β) *Mit Ammoniak.*  $\text{PtCl}_2\text{Br}_2, 2\text{NH}_3, \text{C}_6\text{H}_6(\text{NH}_2)_2$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_6(\text{NH}_2)_2)\text{Br}_2\text{Cl}_2]$  bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

b) *Mit Pyridin.*  $\text{PtCl}_2\text{Br}_2, 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{Cl}_2\text{Br}_2]$  bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

c) *Mit Alkylsulfinen.* c<sup>1</sup>) *Mit Methylsulf.*  $\text{PtCl}_2\text{Br}_2, 2(\text{CH}_3)_2\text{S}$ . — s.  $[\text{Pt}((\text{CH}_3)_2\text{S})_2\text{Cl}_2\text{Br}_2]$  bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

c<sup>2</sup>) *Mit Aethylsulf.*  $\text{PtCl}_2\text{Br}_2, 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$ . — Wie c<sup>1</sup>).

c<sup>3</sup>) *Mit Propylsulf.*  $\text{PtCl}_2\text{Br}_2, 2(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{S}$ . — Wie c<sup>1</sup>).

c<sup>4</sup>) *Mit Iso- und mit Secundär-Butylsulf.*  $\text{PtCl}_2\text{Br}_2, 2(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{S}$ . — Wie c<sup>1</sup>).

d) *Mit Aethylselenin.* d<sup>1</sup>) *Allein.*  $\text{PtCl}_2\text{Br}_2, 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$ . — s.  $[\text{Pt}((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se})_2\text{Cl}_2\text{Br}_2]$  bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

d<sup>2</sup>) *Mit Aethylsulf.*  $\text{PtCl}_2\text{Br}_2, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$ . — s.  $[\text{Pt}((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S})((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se})\text{Cl}_2\text{Br}_2]$  bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

e) *Mit Aethylphosphin.*  $\text{PtCl}_2\text{Br}_2, 2\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . — s.  $[\text{Pt}(\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)_2\text{Cl}_2\text{Br}_2]$  bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

B<sup>2</sup>. *Von Platinichloridtribromid. Mit Aethylselenin.*  $\text{PtClBr}_3, 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$ . — s.  $[\text{Pt}((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se})_2\text{ClBr}_3]$  bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

B<sup>3</sup>. *Von Platintetrachlorid und Platintetrabromid.* — Isomorphe Mischungen von  $2(\text{CH}_3)_4\text{NCl}, \text{PtCl}_4$  und  $2(\text{CH}_3)_4\text{NBr}, \text{PtBr}_4$  s. bei A. RIES (Z. Kryst. 49, (1911) 611).

X<sup>f</sup>. *Von Verbindungen des Platins mit Jod. Uebersicht:* X<sup>f,1</sup>. Von Platin und Jod allein, S. 421. — X<sup>f,2</sup>. Von Platin und Jod mit Stickstoff, S. 424. — X<sup>f,3</sup>. Von Platin und Jod mit Chlor, S. 424. — X<sup>f,4</sup>. Von Platin und Jod mit Brom, S. 424.

X<sup>f,1</sup>. *Von Platin und Jod allein.* A. *Von Platojodid.* a) *Mit Alkylaminen.* a<sup>1</sup>) *Mit Trimethylaminjodhydrat und Kohlenoxyd.*  $(\text{CH}_3)_3\text{N.H.J}$ ,  $\text{PtJ}_2, \text{CO}$ . — s.  $[\text{Pt}(\text{CO})\text{J}_3]\text{HN}(\text{CH}_3)_3$  bei den Monaminplatosalzen (Platiaken).

a<sup>2</sup>) *Mit Aethylamin und Ammoniak.*  $\alpha$ )  $\text{PtJ}_2, \text{NH}_3, \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ . — s.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_2\text{J}_2]$  bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

$\beta$ )  $\text{PtJ}_2, 2\text{NH}_3, 2\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ . — s.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_2\text{J}_2]$  bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

a<sup>3</sup>) *Mit Propylamin.*  $\text{PtJ}_2, 2\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ . — s.  $[\text{Pt}(\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2)_2\text{J}_2]$  bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

b) *Mit Anilin und Ammoniak.*  $\text{PtJ}_2, \text{NH}_3, \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ . — s.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2\text{J}_2]$  bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

c) *Mit Propylendiammin.*  $\text{PtJ}_2, 2\text{C}_3\text{H}_6(\text{NH}_2)_2$ . — s.  $[\text{Pt}(\text{C}_3\text{H}_6(\text{NH}_2)_2)_2\text{J}_2]$  bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

d) *Mit Pyridin.*  $\text{PtJ}_2, x\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ .  $\alpha$ ) *Mit 2 Mol. C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N.* — s.  $[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{J}_2]$  bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

$\beta$ ) *Mit 4 Mol. C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N.* — s.  $[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4\text{J}_2]$  bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

e) *Mit Alkylsulfinen.* e<sup>1</sup>) *Mit Methylsulf.*  $\text{PtJ}_2, 2(\text{CH}_3)_2\text{S}$ . — s.  $[\text{Pt}((\text{CH}_3)_2\text{S})_2\text{J}_2]$  bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

e<sup>2</sup>) *Mit Aethylsulf.*  $\alpha$ ) *Allein.*  $\text{PtJ}_2, 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$ . — Wie e<sup>1</sup>).

$\beta$ ) *Mit Ammoniak.*  $\text{PtJ}_2, \text{NH}_3, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$ . — s.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S})\text{J}_2]$  bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

e<sup>3</sup>) *Mit Methylaethylsulf.*  $\text{PtJ}_2, 2(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{S}$ . — Wie e<sup>1</sup>).

e<sup>4</sup>) *Mit Propylsulfinen.* 1. *Mit Normal-Propylsulf.*  $\alpha$ ) *Allein.*  $\text{PtJ}_2, x(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{S}$ .  $\alpha^1$ ) *Mit 1 Mol. (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>S.* — s.  $[\text{Pt}((\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{S})_2\text{J}_2], \text{PtJ}_2$  bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

$\alpha^2$ ) Mit 2 Mol.  $(C_3H_7)_2S$ . — Wie e<sup>1</sup>).

$\beta$ ) Mit Aethylsulfid.  $PtJ_2, (C_2H_5)_2S, (C_3H_7)_2S$ . — S.  $[Pt((C_2H_5)_2S)((C_3H_7)_2S)J_2]$  bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

2. Mit Iso-Propylsulfid.  $\alpha$ ) Allein.  $PtJ_2, 2(C_3H_7)_2S$ . — Wie e<sup>1</sup>).

$\beta$ ) Mit Aethylsulfid.  $PtJ_2, (C_2H_5)_2S, (C_3H_7)_2S$ . — Wie 1,  $\beta$ ).

e<sup>5</sup>) Mit Butylsulfiden.  $\alpha$ ) Allein.  $\alpha^1$ ,  $\alpha^2$  und  $\alpha^3$ . Mit Normal-, Iso- und Sekundär-Butylsulfid.  $PtJ_2, 2(C_4H_9)_2S$ . — Wie e<sup>1</sup>).

$\beta$ ) Mit Aethylsulfid.  $PtJ_2, (C_2H_5)_2S, (C_4H_9)_2S$ . — Wie e<sup>4</sup>, 1,  $\beta$ ).

e<sup>6</sup>) Mit Iso-Amylsulfid.  $PtJ_2, 2(C_5H_{11})_2S$ . — Wie e<sup>1</sup>).

f) Mit Diaethylendisulfid. f<sup>1</sup>) Allein.  $PtJ_2, 2S(C_2H_4)_2S$ . — S.  $[Pt(S(C_2H_4)_2S)_2]J_2$  bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

f<sup>2</sup>) Mit Ammoniak.  $PtJ_2, NH_3, S(C_2H_4)_2S$ . — S.  $[Pt(NH_3)(S(C_2H_4)_2S)J]J$  bei den Triaminplatosalzen (Platiaken).

g) Mit Aethylselenin. g<sup>1</sup>) Allein.  $PtJ_2, 2(C_2H_5)_2Se$ . — S.  $[Pt((C_2H_5)_2Se)_2J_2]$  bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

g<sup>2</sup>) Mit Pyridin.  $PtJ_2, C_5H_5N, (C_2H_5)_2Se$ . — S.  $[Pt(C_5H_5N)((C_2H_5)_2Se)J_2]$  bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

g<sup>3</sup>) Mit Aethylsulfid.  $PtJ_2, (C_2H_5)_2S, (C_2H_5)_2Se$ . — S.  $[Pt((C_2H_5)_2S)((C_2H_5)_2Se)J_2]$  bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

B. Von Platinjodid. a) Mit Alkylaminen. a<sup>1</sup>) Mit Methylaminen.  $\alpha$ ) Mit Monomethylaminjodhydrat.  $2CH_3NH_2.HJ, PtJ_4$ . — Aus  $CH_3NH_2.HJ$  und  $H_2PtCl_6$ . Man wäscht und trocknet im Exsikkator über  $H_2SO_4$ . — Schwarzer Nd. L. in W. (etwas weniger als  $(NH_4)_2PtJ_6$ ) tief rot. Wl. in einem Gemisch von A. und Ae.; daraus kristallisierbar. R. L. DATTA (*J. Chem. Soc.* **103**, (1913) 427 [I]).

$\beta$ ) Mit Dimethylaminjodhydrat.  $2(CH_3)_2NH.HJ, PtJ_4$ . — Schwarzes, in W. rot l. Pulver. Weniger l. als  $\alpha$ ). DATTA (I, 428).

$\gamma$ ) Mit Trimethylaminjodhydrat.  $2(CH_3)_3N.HJ, PtJ_4$ . — Schwarzer Nd. aus mäßig verd.  $(CH_3)_3N.HJ$ -Lsg. DATTA (I, 429).

	DATTA.			DATTA.			DATTA.	
	Berechnet	Gefunden		Berechnet	Gefunden		Berechnet	Gefunden
Pt	19.09	18.92	Pt	18.59	18.69	Pt	18.10	18.25
J	74.63	74.96	J	72.64	72.27	J	70.75	70.32

$\delta$ ) Mit Tetramethylammoniumjodid.  $2(CH_3)_4NJ, PtJ_4$ . — Schwarzer Nd. aus mäßig verd. Lsg. Wl. in W. weinrot. — Gef. 17.62% Pt (ber. 17.64). DATTA (I, 429).

a<sup>2</sup>) Mit Aethylaminen.  $\alpha$ ) Mit Monoaethylaminjodhydrat.  $2C_2H_5NH_2.HJ, PtJ_4$ . — Schwarzer kristallinischer Nd. (der im Exsikkator über  $H_2SO_4$  getrocknet wurde). Wl. in W. rot. — Gef. 18.76% Pt (ber. 18.59). DATTA (I, 428).

$\beta$ ) Mit Diaethylaminjodhydrat.  $2(C_2H_5)_2NH.HJ, PtJ_4$ . — Schwarzer Nd. — Gef. 17.74% Pt (ber. 17.64). DATTA.

$\gamma$ ) Mit Triäthylaminjodhydrat.  $2(C_2H_5)_3N.HJ, PtJ_4$ . — Schwarzes, in W. wl. Pulver. — Gef. 17.01% Pt (ber. 16.88). DATTA (I, 429).

$\delta$ ) Mit Tetraäthylammoniumjodid.  $2(C_2H_5)_4NJ, PtJ_4$ . — Rot. Swl. in W. — Gef. 16.23% Pt (ber. 16.02). DATTA.



a<sup>3</sup>) *Mit Propylaminen.* α) *Mit Dipropylaminjodhydrat.*  $2(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH.HJ.PtJ}_4$ . — Man gibt  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  zu einer Lsg. von  $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH.HJ}$ . — Schwarzer Nd. Mäßig l. in W. rot. — Gef. 16.82% Pt (ber. 16.79). R. L. DATTA (*J. Am. Chem. Soc.* **35**, (1913) 1187 [II]).

β) *Mit Tetrapropylammonjodid.*  $2(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NJ.PtJ}_4$ . — Der zuerst weißliche Nd. wird allmählich braun und schließlich violett. Das Filtrat davon ist schwach rot. Nach dem Trocknen im Exsikkator fein schokoladenfarbig. Swl. in W. — Gef. 14.85% Pt (ber. 14.67). DATTA (II).

a<sup>4</sup>) *Mit Methylaethylpropylphenylammoniumjodid.*  $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NJ.PtJ}_4$ . — Schwarzbrauner Nd. Swl. in W. — Gef. 19.55% Pt (ber. 19.34). R. L. DATTA u. T. GHOSH (*J. Am. Chem. Soc.* **36**, (1914) 1019).

b) *Mit Allylaminjodhydrat.*  $2\text{C}_3\text{H}_5\text{NH}_2.\text{HJ.PtJ}_4$ . — Man gibt zu einer konz. Lsg. des Jodhydrats der Base eine 10%ige Lsg. von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , filtriert, wäscht mit wenig W. und trocknet im Exsikkator. — Dünne dunkelrote Kristalle. — Gef. 18.10% Pt (ber. 18.17). R. L. DATTA (*J. Chem. Soc.* **103**, (1913) 428 [I]).

c) *Mit Anilinjodhydrat.*  $2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2.\text{HJ.PtJ}_4$ . — Dunkles Pulver. Mäßig l. in W. dunkelrot. — Gef. 17.13% Pt (ber. 17.06). DATTA (I, 428).

d) *Mit Pyridin und seinen Homologen.* d<sup>1</sup>) *Mit Pyridin.* 1. *Allein.* α) *Mit der Base.*  $\text{PtJ}_4.2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{J}_4]$  bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

β) *Mit dem Jodhydrat.*  $2\text{C}_5\text{H}_5\text{N.HJ.PtJ}_4$ . — Bei Zugabe von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  zu verd. Pyridinjodhydrat-Lsg. in äußerst fein verteiltem Zustande. Ist schwierig zu waschen. Wird im Exsikkator getrocknet. — Dunkelrot. — Gef. 17.63% Pt (ber. 17.47). DATTA (I, 429).

2. *Mit Ammoniak.*  $\text{PtJ}_4.2\text{NH}_3.2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{J}_2]$  bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

d<sup>2</sup>) *Mit α-Pikolinjodhydrat.*  $2\text{C}_6\text{H}_7\text{N.HJ.PtJ}_4$ . — Durch Zugabe von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  zum Jodhydrat der Base. — Schwarzer Nd. Mäßig l. in W. rotbraun. — Gef. 16.82% Pt (ber. 17.03). DATTA (II, 1187).

e) *Mit Piperidinjodhydrat.*  $4\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N.HJ.PtJ}_4$ . — Man gibt eine Lsg. von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  zu einer konz. Lsg. von Piperidinjodhydrat, wäscht mit wenig W. und trocknet im Exsikkator. — Schwarz, glänzend, kristallinisch. L. in W. rot. — Gef. 12.91% Pt (ber. 13.12). DATTA u. GHOSH (*a. a. O.*, 1018).

f) *Mit Chinolinjodhydrat.*  $2\text{C}_9\text{H}_7\text{N.HJ.PtJ}_4$ . α) *Mit gewöhnlichem Chinolin.* — Durch Zugabe von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  zu  $\text{C}_9\text{H}_7\text{N.HJ}$ . — Schwarzer Nd., vom Aussehen wie Lampenschwarz. Wl. in W. — Gef. 16.68% Pt (ber. 16.56). DATTA (II, 1187).

β) *Mit Iso-Chinolin.* — Man gibt zur Lsg. des frisch dargestellten Jodhydrats der Base in W. 10%ige  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ -Lsg., filtriert, wäscht wiederholt mit W. und trocknet im Exsikkator. — Dunkelschokoladenfarbiges Pulver. Swl. in W. mit schwach gelber Farbe. — Gef. 16.21% Pt (ber. 16.02 [wohl 16.62 gemeint]). DATTA u. GHOSH.

g) *Mit Alkylsulfinen.* g<sup>1</sup>) *Mit Methylverbindungen.* α) *Mit dem Sulfin.*  $\text{PtJ}_4.2(\text{CH}_3)_2\text{S}$ . — S.  $[\text{Pt}((\text{CH}_3)_2\text{S})_2\text{J}_4]$  bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

β) *Mit dem Sulfoniumjodid.*  $2(\text{CH}_3)_8\text{SJ.PtJ}_4$ . — Man gibt zu einer mäßig starken Lsg. des Sulfoniumjodids  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ -Lsg., schüttelt, filtriert

sofort von dem Nd. ab (aus dem dunkelroten Filtrat erhält man weitere Ausbeute an der Verb.), wäscht mit wenig W. und trocknet im Exsikkator. — Schwarzes Pulver. — Gef. 17.63% Pt (ber. 17.55). DATTA (II).

$g^2$ ) Mit Aethylverbindungen.  $\alpha$ ) Mit dem Sulfin.  $PtJ_4, 2(C_2H_5)_2S$ . — Wie  $g^1, \alpha$ ).

$\beta$ ) Mit dem Sulfoniumjodid.  $2(C_2H_5)_3SJ, PtJ_4$ . — Ähnlich wie bei  $g^1, \beta$ ) als fein schokoladenfarbiges Pulver, das man im Exsikkator trocknet. — Gef. 16.51% Pt (ber. 16.32). DATTA (II, 1188).

$g^3$ ) Mit Iso-Propylsulfin.  $PtJ_4, 2(C_3H_7)_2S$ . — Wie  $g^1, \alpha$ ).

$g^4$ ) Mit Iso-Butylsulfin.  $PtJ_4, 2(C_4H_9)_2S$ . — Wie  $g^1, \alpha$ ).

h) Mit Aethylselenin.  $h^1$ ) Allein.  $PtJ_4, 2(C_2H_5)_2Se$ . — S.  $[Pt((C_2H_5)_2Se)_2J_4]$  bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

$h^2$ ) Mit Aethylsulfin.  $PtJ_4, (C_2H_5)_2S, (C_2H_5)_2Se$ . — S.  $[Pt((C_2H_5)_2S)((C_2H_5)_2Se)J_4]$  bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

$X^{f,2}$ . Von Platin und Jod mit Stickstoff. Von Platininitritjodid. Mit Aethylselenin.  $\alpha$ ) Allein.  $Pt(NO_2)_2J_2, 2(C_2H_5)_2Se$ . — S.  $[Pt((C_2H_5)_2Se)_2(NO_2)_2J_2]$  bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

$\beta$ ) Mit Aethylsulfin.  $Pt(NO_2)_2J_2, (C_2H_5)_2S, (C_2H_5)_2Se$ . — S.  $[Pt((C_2H_5)_2S)((C_2H_5)_2Se)(NO_2)_2J_2]$  bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

$X^{f,3}$ . Von Platin und Jod mit Chlor. A. Von Platochloridjodid.

a) Mit Propylsulfin.  $PtClJ, 2(C_3H_7)_2S$ . — S.  $[Pt((C_3H_7)_2S)ClJ]$  bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

b) Mit Diaethylendisulfin und Ammoniak.  $2PtClJ, NH_3, S(C_2H_4)_2S$ . — S.  $[Pt(NH_3)(S(C_2H_4)_2S)J]PtCl_2$  bei den Triamminplatosalzen (Platiaken).

c) Mit Aethylselenin.  $PtClJ, 2(C_2H_5)_2Se$ . — Wie a).

B. Von Platinichloridjodiden.  $B^1$ . Von Platinidichloriddijodid. a) Mit

Alkylsulfinen.  $a^1$ ) Mit Methylsulfin.  $PtCl_2J_2, 2(CH_3)_2S$ . — S.  $[Pt((CH_3)_2S)_2Cl_2J_2]$  bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

$a^2$ ) Mit Butylsulfin.  $\alpha$ ) Allein.  $\alpha^1$ ) und  $\alpha^2$ ) Mit Iso- und Secundär-Butylsulfin.  $PtCl_2J_2, 2(C_4H_9)_2S$ . — Wie  $a^1$ ).

$\beta$ ) Mit Jod.  $PtCl_2J_2, J_2, 2(C_4H_9)_2S$ . — S.  $[Pt((C_4H_9)_2S)_2Cl_2J_2]_2$  bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

b) Mit Methylselenin.  $PtCl_2J_2, 2(C_2H_5)_2Se$ . — Wie  $a^1$ ).

c) Mit Aethylphosphin.  $PtCl_2J_2, 2P(C_2H_5)_3$ . — S.  $[Pt(P(C_2H_5)_3)_2Cl_2J_2]$  bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

$B^2$ . Von Platinichloridtrijodid. Mit Aethylselenin.  $PtClJ_3, 2(C_2H_5)_2Se$ . — S.  $[Pt((C_2H_5)_2Se)_2ClJ_3]$  bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

$X^{f,4}$ . Von Platin und Jod mit Brom. A. Von Platobromidjodid. Mit Aethylselenin.  $PtBrJ, 2(C_2H_5)_2Se$ . — S.  $[Pt((C_2H_5)_2Se)_2BrJ]$  bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

B. Von Platinibromidjodiden.  $B^1$ . Von Platintribromidjodid. Mit Aethylselenin.  $PtBr_3J, 2(C_2H_5)_2Se$ . — S.  $[Pt((C_2H_5)_2Se)_2Br_3J]$  bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

**B<sup>2</sup>. Von Platinidibromidjodid.** a) *Mit Methylsulf.*  $\text{PtBr}_2\text{J}_2, 2(\text{CH}_3)_2\text{S}$ . — S. [Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>J<sub>2</sub>] bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

b) *Mit Aethylselenin.* α) *Allein.*  $\text{PtBr}_2\text{J}_2, 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$ . — Wie a).

β) *Mit Aethylsulf.*  $\text{PtBr}_2\text{J}_2, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$ . — S. [Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S)((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se)Br<sub>2</sub>J<sub>2</sub>] bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

**B<sup>3</sup>. Von Platinibromidtrijodid.** *Mit Aethylselenin.*  $\text{PtBrJ}_3, 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$ . — S. [Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se)<sub>2</sub>BrJ<sub>3</sub>] bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken).

**Xg. Von Platophosphat.** *Mit Alkylsulfinen.* a) *Mit Methylsulf.* [Formel fehlt.] — S. bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

b) *Mit Aethylsulf.*  $\text{Pt}_3(\text{PO}_4)_2, 6(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}, 4\text{H}_2\text{O}$ . — S. [Pt<sub>3</sub>((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>6</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>], 4H<sub>2</sub>O bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

**Xb. Von Platoborat.** *Mit Methylsulf.* [Formel fehlt.] — S. bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

**Xi. Von Verbindungen des Platins mit Kohlenstoff.** A. *Von Platokarbonaten.*

A<sup>1</sup>. *Ohne Angabe der Formel.* *Mit Methylsulf.* — S. bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

A<sup>2</sup>. *Von saurem Platokarbonat.* *Mit Pyridin.*  $\text{Pt}_2\text{H}_2(\text{CO}_3)_3, 8\text{C}_5\text{H}_5\text{N}, 16\text{H}_2\text{O}$ . — S. [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>4</sub>]CO<sub>3</sub>, [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>4</sub>](HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 16H<sub>2</sub>O bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

B. *Von Platooxalat.* a) *Mit Aethylamin.*  $\text{PtC}_2\text{O}_4, 4\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ . — S. [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

b) *Mit Anilin und Ammoniak.*  $\text{PtC}_2\text{O}_4, 2\text{NH}_3, 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2, \text{H}_2\text{O}$ . — S. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

c) *Mit Alkylsulfinen.* c<sup>1Mit Aethylsulf.  $\text{PtC}_2\text{O}_4, 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$ . — S. [Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)] bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).</sup>

c<sup>2Mit Propylsulf.  $\text{PtC}_2\text{O}_4, 2(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{S}$ . — Wie c<sup>1</sup>).</sup>

C. *Von Platocyanid.* a) *Mit Alkylaminen.* a<sup>1Mit Tetramethylammoniumcyanid.  $2(\text{CH}_3)_4\text{N}(\text{CN}), \text{Pt}(\text{CN})_2$ . — Man neutralisiert in üblicher Weise (vgl. QUADRAT (Ann. 63, (1847) 164)) Tetramethylumhydroxyd nach Zusatz von Lackmus mit H<sub>2</sub>Pt(CN)<sub>4</sub> (aus dem Cu-Salz mit H<sub>2</sub>S dargestellt), filtriert und läßt auskristallisieren. — Farblose Kristalle. J. MILBAUER (Z. anorg. Chem. 53, (1907) 135). Tafelförmig. Monoklin hemimorph. a : b : c = 0.9068 : 1 : 0.6729; β = 59° 34.5'. Das am breitesten entwickelte Flächenpaar ist das Klinopinakoid. b {10}, m {110}, m' {110}, p' {111}, s {111}, v {101}. Spaltbarkeit nach dem Klinopinakoid unvollkommen. F. SLAVÍK bei MILBAUER. Zeigt keinen Dichroismus und keine Tribolumineszenz; hat im Lichte der Hg-Lampe keine Phosphoreszenz. Dreht nicht die Polarisationsebene. Zerfällt beim Glühen unter Hinterlassung von Platinschwamm und Entw. Trimethylamin enthaltender Dämpfe. Sll. in W. AgNO<sub>3</sub> fällt aus der Lsg. quantitativ Ag<sub>2</sub>Pt(CN)<sub>4</sub>. MILBAUER.</sup>

	MILBAUER.	
(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> N	32.9	33.3
Pt	43.8	44.1
CN	23.3	23.4
$2(\text{CH}_3)_4\text{N}(\text{CN}), \text{Pt}(\text{CN})_2$	100.0	100.4

a<sup>2Mit Aethylaminen. α) *Mit Monoäthylamincyanhydrat.*  $2\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2, \text{HCN}, \text{Pt}(\text{CN})_2$ . — Aus Aethylaminsulfat und BaPt(CN)<sub>4</sub>. — Farblose große Kristalle. R. SCHOLZ (Ber. Wien. Akad. [II] 82, (1880) 1234; Ber. 14, (1881)</sup>

*Ref.*, 514). Tetragonal.  $a : a : c = 1 : 1 : 0.7738$ .  $m\{110\}$ ,  $d\{101\}$ . Alle Flächen eben und glatt. Ausgezeichnete Spaltbarkeit nach  $m\{110\}$ .  $(110) : (101) = 64^\circ 22'$ ,  $(101) : (011) = 51^\circ 14'$ ,  $(101) : (10\bar{1}) = 104^\circ 32'$ . Optisch einachsigt, positiv. A. BRÉZINA bei SCHOLZ. Schm. anfangs zu einer wasserhellen Fl., die bei weiterem Erhitzen infolge beginnender Zers. gelb wird. Sll. in W. und A. — Gef. 49.82% Pt (ber. 50.18). SCHOLZ.

β) Mit Diäthylamincyanhydrat.  $2(C_2H_5)_2NH.HCN, Pt(CN)_2$ . — Farblose Kristalle. SCHOLZ (*a. a. O.*, 1235). Triklin.  $a : b : c = 1.75 : 1 : 1.39$ .  $\alpha = 83^\circ 11'$ ,  $\beta = 93^\circ 18'$ ,  $\gamma = 94^\circ 6'$ .  $a\{100\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $n\{1\bar{1}0\}$ ,  $e\{101\}$ ,  $q\{112\}$ . [Abbildung im Original.] Undeutliche Spaltbarkeit nach  $\{101\}$ .  $(100) : (001) = 87^\circ 12'$ ,  $(001) : (\bar{1}01) = 39^\circ 20'$ ,  $(101) : (00) = 53^\circ 30'$ ,  $(100) : (110) = 57^\circ 37'$ ,  $(100) : (1\bar{1}0) = 63^\circ 17'$ ,  $(110) : (\bar{1}10) = 59^\circ 4'$ ,  $(001) : (110) = 94^\circ 13'$ ,  $(001) : (\bar{1}10) = 82^\circ 11'$ ,  $(001) : (\bar{1}12) = 40^\circ 19'$ ,  $(101) : (\bar{1}10) = 66^\circ 24'$ ,  $(101) : (\bar{1}10) = 79^\circ 17'$ . Auf  $c$  eine optische Achse unter  $27^\circ$  (im Glas gemessen), die rückwärts nach rechts austritt; die zweite nach links austretend ist nicht mehr durch  $c$  zu beobachten. Charakter positiv;  $\rho < \epsilon$ . BRÉZINA bei SCHOLZ. Verliert bei  $120^\circ$  noch nicht an Gew., beginnt bei  $165^\circ$  sich zu zers. — Gef. 43.77 u. 43.75% Pt (ber. 43.92). SCHOLZ.

γ) Mit Triäthylamincyanhydrat.  $2(C_2H_5)_3N.HCN, Pt(CN)_2$ . — Farblose stark glänzende Kristalle. SCHOLZ (*a. a. O.*, 1236). Monoklin.  $a : b : c = 1.8014 : 1 : 0.8959$ .  $\beta = 93^\circ 38.5'$ .  $a\{100\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $e\{021\}$ ,  $p\{111\}$ . Spaltbarkeit ausgezeichnet nach  $c\{001\}$  und  $a\{100\}$ , unvollkommen nach  $p\{111\}$ .  $(100) : (110) = 60^\circ 55'$ ,  $(110) : (110) = 58^\circ 10'$ ,  $(100) : (001) = 86^\circ 22'$ ,  $(001) : (110) = 88^\circ 14'$ ,  $(001) : (\bar{1}11) = 46^\circ 35'$ ,  $(111) : (\bar{1}11) = 78^\circ 51'$ ,  $(100) : (\bar{1}11) = 72^\circ 4'$ . Ebene der optischen Achsen senkrecht zur Symmetrieebene; Biseatrix in dieser, zwischen  $c\{001\}$  und  $\bar{a}\{100\}$  austretend;  $(100) : ca = 133^\circ 25'$ ;  $\rho < \nu$ ; Achsenwinkel in Glas für Na-Licht =  $60^\circ$ . BRÉZINA. Schmp.  $80^\circ$ . Wird nach dem Erhitzen auf  $120^\circ$  beim Erkalten undurchsichtig. — Gef. 36.19% Pt, 7.08 H<sub>2</sub>O (ber. 36.46, 6.65). SCHOLZ.

b) Mit Anilin und seinen Homologen. b<sup>1</sup>) Mit Anilincyanhydrat.  $2C_6H_5NH_2.HCN, Pt(CN)_2$ . — Perlmutterglänzende Blättchen. SCHOLZ (*a. a. O.*, 1237). Triklin.  $a : b : c = 1.33 : 1 : 1.25$  (in roher Annäherung).  $\alpha = 95^\circ 49'$ ,  $\beta = 108^\circ 24'$ ,  $\gamma = 90^\circ 38'$ .  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $p\{111\}$ ,  $q\{1\bar{1}1\}$ . Ausgezeichnete Spaltbarkeit nach  $c\{001\}$  und  $q\{111\}$ .  $(010) : (001) = 83^\circ 39'$ ,  $(001) : (100) = 71^\circ 26'$ ,  $(100) : (\bar{1}11) = 65^\circ 3'$ ,  $(010) : (\bar{1}11) = 45^\circ 17'$ ,  $(001) : (\bar{1}11) = 68^\circ 54'$ ,  $(001) : (111) = 44^\circ 23'$ ,  $(111) : (\bar{1}11) = 66^\circ 45'$ . Hellbraun-gelb; wird an der Luft schnell gelb und undurchsichtig. Auf  $c$  nach rückwärts und etwas nach rechts geneigt eine optische Achse (rot außen, violett innen) unter  $(30^\circ)_{Na}$ , auf  $q$  dieselbe Achse, die in der Richtung gegen  $c$  unter  $(45^\circ \text{ bis } 50^\circ)_{Na}$  austritt. BRÉZINA. Wird beim Erhitzen unter Abspaltung von Anilin gelb, dann braun und hinterläßt endlich Pt. Ll. in W. — Gef. 39.99% Pt (ber. 40.33). SCHOLZ.

b<sup>2</sup>) Mit *p*-Toluidincyanhydrat.  $2C_7H_9N.HCN, Pt(CN)_2$ . — Schwach rosenrote keilförmig gruppierte Kristalle. SCHOLZ (*a. a. O.*, 1238). Monoklin.  $a : b : c = 0.6382 : 1 : 0.4465$ .  $\beta = 91^\circ 22.4'$ .  $b\{010\}$ ,  $p\{111\}$ ,  $q\{111\}$ . Rechtwinklig gestrickte Formen, nach den Achsen X und Y aneinandergereiht. Ausgezeichnete Spaltbarkeit nach  $b\{010\}$ .  $(010) : (111) = 70^\circ 7'$ ,  $(111) : (\bar{1}11) = 39^\circ 47'$ ,  $(010) : (\bar{1}11) = 69^\circ 42'$ ,  $(111) : (\bar{1}11) = 40^\circ 37'$ ,  $(111) : (\bar{1}11) = 65^\circ 9'$ ,  $(111) : (\bar{1}11) = 79^\circ 11'$ . Purpurviolett. Positive Mittel-linie zur Spaltungsebene senkrecht. Achsenebene im spitzen Winkel  $ZO_X$ ; Achsenwinkel in Glas  $98^\circ$ . Schema  $(100) : ca = 128^\circ 58'$ ;  $((AB)_{Na}) = 98^\circ$ . BRÉZINA. Die anfangs schwach rosenrote Lsg. wird beim Eindampfen intensiv kirschrot. — Gef. 38.08% Pt (ber. 38.15). SCHOLZ.

c) Mit  $\alpha$ -Naphthylamincyanhydrat.  $2C_{10}H_9N.HCN, Pt(CN)_2$ . — Rauchgraue kleine glasglänzende Kristalle. SCHOLZ. Rhombisch.  $a : b : c = 0.5112 : 1 : 1.2083$ .  $c\{001\}$ ,  $d\{101\}$ ,  $e\{011\}$ ,  $n\{130\}$ . Vollkommene Spaltbarkeit nach  $c\{001\}$ .  $(101) : (10\bar{1}) = 46^\circ 4'$ ,  $(011) : (01\bar{1}) = 79^\circ 31'$ ,  $(101) : (011) = 75^\circ 32'$ ,  $(101) : (130) = 59^\circ 30'$ . Neutralgrau. BRÉZINA. Wl. in W. — Gef. 33.22 u. 33.12% Pt (ber. 33.49). SCHOLZ.

d) Mit  $\gamma$ -Pikolincyanhydrat.  $2C_6H_7N.HCN, Pt(CN)_2, xH_2O$ .  $\alpha$ ) Mit 4 Mol.  $H_2O$ . — Gelbe Kristalle. L. in 83 T. W. von  $10^\circ$ . — Gef. 35.20% Pt, 12.50  $H_2O$  (ber. 35.11, 12.83). W. RAMSAY (*Phil. Mag.* [5] 2, (1876) 276).

$\beta$ ) Mit 5 Mol.  $H_2O$ . — Aus  $\alpha$ ) in h. W. — Gef. 34.3% Pt (ber. 34.02). RAMSAY.

D. Von Platinrhodaniden. D<sup>1</sup>. Von Platorhodanid. a) Mit Aethylendiamin.  $Pt(SCN)_2, 2C_2H_4(NH_2)_2$ . — S.  $[Pt(C_2H_4(NH_2)_2)_2]SCN_2$  bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

b) Mit Pyridin.  $Pt(SCN)_2, 2C_5H_5N$ . — S.  $[Pt(C_5H_5N)_2]SCN_2$  bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

c) Mit Propylsulfid.  $Pt(SCN)_2, 2(C_3H_7)_2S$ .  $\alpha$ ) Mit Normal-,  $\beta$ ) mit Iso-Propyl. — S.  $[Pt((C_3H_7)_2S)_2]SCN_2$  bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

d) Mit Thioharnstoff.  $Pt(SCN)_2, 4CS(NH_2)_2$ . — S.  $[Pt(CS(NH_2)_2)_4]SCN_2$  bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken).

e) Mit Aethylselenin.  $Pt(SCN)_2, 2(C_2H_5)_2Se$ . — S.  $[Pt(C_2H_5)_2Se_2]SCN_2$  bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

D<sup>2</sup>. Von Platinrhodanid. a) Mit Alkylaminen. a<sup>1</sup>) Mit Methylaminen.  $\alpha$ ) Mit Monomethylaminrhodanhydrat.  $2CH_3NH_2.HSCN, Pt(SCN)_4$ . —  $CH_3NH_2.HCl$  wird auch in konz. Lsg. nicht durch  $K_2Pt(SCN)_6$  gefällt. Erst nach einigen Tagen scheiden sich lange rhombische Prismen ab. I. GUARESCHI (*Giorn. R. Accad. di Med.* 1891; *C.-B.* 1891 II, 620).

$\beta$ ) Mit Dimethylaminrhodanhydrat.  $2(CH_3)_2NH.HSCN, Pt(SCN)_4$ . — Auch aus nicht stark konz. Lsgg. von  $K_2Pt(SCN)_6$  und  $(CH_3)_2NH.HCl$ . — Lebhaft rote Prismen oder Nadeln. Schm. bei  $160^\circ$  bis  $170^\circ$  unter Schwärzung. L. in k. W., mehr l. in h. W.; ll. in A.; unl. in Aether. GUARESCHI.

$\gamma$ ) Mit Trimethylaminrhodanhydrat.  $2(CH_3)_3N.HSCN, Pt(SCN)_4$ . — Rote Prismen. Schm. bei  $175^\circ$  unter Zers. Wl. in k. W.; ll. in A.; unl. in Ae. GUARESCHI.

a<sup>2</sup>) Mit Aethylaminen.  $\alpha$ ) Mit Monoaethylaminrhodanhydrat.  $2C_2H_5NH_2.HSCN, Pt(SCN)_4$ . — Verhält sich ähnlich wie a<sup>1</sup>),  $\alpha$ ). GUARESCHI.

$\beta$ ) Mit Diaethylaminrhodanhydrat.  $2(C_2H_5)_2NH.HSCN, Pt(SCN)_4$ .  $\beta^1$ ) Wasserfrei. — S. unter  $\beta^2$ ).

$\beta^2$ ) Mit 2 Mol.  $H_2O$ . — Die Lsg. von 1 T.  $(C_2H_5)_2NH.HSCN$  in 6 T. W. gibt mit  $K_2Pt(SCN)_6$  einen anfangs fl. Nd., der aber sofort zu kurzen Prismen oder zitronengelben rektangulären Blättchen krist. Schm. nach dem Trocknen an der Luft bei  $58^\circ$  bis  $58.5^\circ$ , im wasserfreien Zustande bei  $79^\circ$  bis  $80^\circ$ . Wl. in k. W.; l. in h. W.; ll. in A.; unl. in Aether. GUARESCHI.

$\gamma$ ) Mit Triäthylaminrhodanhydrat.  $2(C_2H_5)_3N.HSCN, Pt(SCN)_4$ . — Beim Vermischen der mit HCl angesäuerten  $(C_2H_5)_3N.HCl$ -Lsg. mit  $K_2Pt(SCN)_6$  entsteht eine dichte rote Fl., die beim Umrühren allmählich fest wird. Auch beim Umkristallisieren aus W. wiederholt sich dieselbe Erscheinung. — Goldgelbe Blättchen. Schmp.  $165^\circ$  bis  $167^\circ$ . Bei  $180^\circ$  zers. Wl. in k. W.; l. in h. W. und in A.; unl. in Aether. GUARESCHI.

a<sup>3</sup>) Mit Propyl-, Butyl- und Amylaminrhodanhydraten. — Propyl-, Butyl- und Amylamin verhalten sich gegen  $K_2Pt(SCN)_6$  wie Methyl- und Aethylamin. GUARESCHI.

b) *Mit Anilinderhodanhydrat.*  $2C_6H_5H_2.NHSCN, Pt(SCN)_4$ . — Dunkelrote Prismen. Schmp.  $100^\circ$  bis  $105^\circ$ . L. in W. und A.; unl. in Ae. GUARESCHI (a. a. O., 621 [I]); *Privatmitt.* bei BEILSTEIN (*Handb. organ. Chem., 3. Aufl., Hamburg u. Leipzig 1896, II, 311 [II]*).

c) *Mit Naphthylaminrhodanhydrat.*  $2C_{10}H_7NH_2.HSCN, Pt(SCN)_4$ .  $\alpha$ ) *Mit der  $\alpha$ -Verbindung.* — Aus der wss. Lsg. des Chlorhydrats der Base und von  $K_2Pt(SCN)_6$ . — Dunkelgelber Nd. Ziemlich schwierig krist. zu erhalten. An feuchter Luft leicht veränderlich. Schm. bei  $140^\circ$  zu einer braunen Flüssigkeit. GUARESCHI (I; II, 592).

$\beta$ ) *Mit der  $\beta$ -Verbindung.* — Hellgelber Nd. Schmp.  $120^\circ$ . Sonst wie  $\alpha$ ), GUARESCHI.

d) *Mit Aethylendiamin.*  $\alpha$ ) *Mit der Base.*  $Pt(SCN)_4, 2C_2H_4(NH_2)_2$ . — s.  $[Pt(C_2H_4NH_2)_2(SCN)_2](SCN)_2$  bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken).

$\beta$ ) *Mit dem Rhodanhydrat.*  $C_2H_4(NH_2)_2, 2HSCN, Pt(SCN)_4$ . — Aus  $(C_2H_4(NH_2)_2, 2HCl$  und  $K_2Pt(SCN)_6$ . — Gelber Nd. Schwärzt sich bei  $140^\circ$  bis  $150^\circ$ . Wl. in Wasser. GUARESCHI (I, 621).

e) *Mit Pyridinderhodanhydrat.*  $2C_5H_5N.HSCN, Pt(SCN)_4$ . — Wie c). — Rote, an der Luft beständige Prismen. Bei  $100^\circ$  bis  $105^\circ$  veränderlich; schm. bei  $170^\circ$  bis  $172^\circ$  zu einer schwarzen Fl. L. in h. W., wl. in k. W. Längeres Kochen mit W. zers. zu einem an Pt reicheren Prod. [wohl  $[Pt(C_5H_5N)_2(SCN)_4], L.$ ]. GUARESCHI (I, 621); auch bei BEILSTEIN (a. a. O., 1899, IV, 107 [III]).

f) *Mit Piperidinderhodanhydrat.*  $2C_5H_{11}N.HSCN, Pt(SCN)_4$ . — Die sich anfangs abscheidende Fl. erstarrt zu zitronengelben Prismen. Schm. unter Zers. bei  $155^\circ$  bis  $160^\circ$ . Wl. in k. W.; ll. in h. W. und Alkohol. GUARESCHI (I; III, 4).

g) *Mit Chinolinderhodanhydrat.*  $2C_9H_7N.HSCN, Pt(SCN)_4$ . — Mit  $\alpha$ - und  $\beta$ -Chinolin erhält man schwefelgelbe pulverförmige Ndd. Die  $\alpha$ -Verb. ist dunkler. GUARESCHI (I; III, 249).

# PLATIAKE.

## Allgemeines.

**Theorie.** — Wie für die Chromiäke und Kobaltiäke ist auch für die Behandlung der Platiäke in diesem Handbuch die Theorie von WERNER zu Grunde gelegt. Eine kurze Darlegung dieser Theorie ist bei den Kobaltiäken [*ds. Handb. V, 1, 300*] gebracht. Von einer allgemeinen Wiedergabe der sonstigen bisher über die Konstitution der Platiäke geltend gemachten Anschauungen, die sich in vollständiger Weise nur gemeinsam für sämtliche derartigen Stoffe, also besonders auch für die bereits in Bd. III, 1 und V, 1 dieses Handbuchs behandelten Verbb. des Cr und Co durchführen ließe [s. WERNER (*Z. anorg. Chem.* 8, (1895) 156)] muß an dieser Stelle abgesehen werden. Hingewiesen sei hier nur auf den Vortrag von WERNER (*Ber.* 40, (1907) 1). Einzelheiten werden bei den betreffenden Verbb. gebracht. Die wichtigsten einschlägigen Arbeiten sind, nach den Verfassern alphabetisch geordnet:

I. BELLUCCI (*Gazz. chim. ital.* 42, (1912) II, 532; C.-B. 1913 I, 583); C. W. BLOMSTRAND (*Chemie der Jetztzeit, Heidelberg 1869*, 280, 312, 406 ff.; *Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 26, (1870) 201; 27, (1870) 789; *Ber.* 4, 40, 639; *J. prakt. Chem.* [2] 3, 186; C.-B. 1871, 277, 800, 871; *J. B.* 1871, 346; *J. prakt. Chem.* [2] 27, 188; *J. B.* 1883, 31; *J. prakt. Chem.* [2] 38, (1888) 345); S. H. CL. BRIGGS (*Proc. Chem. Soc.* 24, 94; *J. Chem. Soc.* 93, 1564; C.-B. 1908 II, 1337); C. CLAUß (*Beiträge z. Chemie der Platinmetalle, Dorpat 1854*, 81; *Mélanges phys. chim. Acad. Pétersb.* 2, (1854) 130; *J. prakt. Chem.* 63, (1854) 99; *Bull. Acad. Pétersb.* 13, (1855) 97; *Ann.* 93, 317; *J. B.* 1856, 314); P. T. CLEVE (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 27, (1870) 777, 883; *K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 10, (1872) No. 9, 71); A. COSSA (*Atti di Torino* 32, (1897); *Gazz. chim. ital.* 27, (1897) II, 11; *Z. anorg. Chem.* 14, (1897) 371); J. A. N. FRIEND (*Proc. Chem. Soc.* 24, 122; *J. Chem. Soc.* 93, 1006; C.-B. 1908 II, 338); J. G. GENTELE (*J. prakt. Chem.* 93, 298; *J. B.* 1864, 296); GERHARDT (*Ann.* 76, (1850) 307); CHR. GRIMM (*Ann.* 99, (1856) 67); GROS (*Ann.* 27, (1838) 254); A. W. HOFMANN (*Ann.* 79, (1851) 37); HORSTMANN (*Theoret. Chem., Braunschweig 1895*, 340); S. M. JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 29, (1884) 409; 33, (1886) 489; 41, (1890) 429; *Z. anorg. Chem.* 5, (1894) 147; 7, (1894) 289; 24, (1900) 153; 25, (1900) 350); P. KLASON (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 1895, 233; *Ber.* 28, (1895) 1477 [kurze geschichtliche Wiedergabe der verschiedenen Theorien], 1483, 1488; *J. prakt. Chem.* [2] 67, (1903) 1, 15, 30, 42; *Ber.* 37, (1904) 1349; *Ark. Kemi Min.* 1, (1904) 185); H. KOLBE (*J. prakt. Chem.* [2] 2, 217; C.-B. 1870, 661); s. a. S. M. JÖRGENSEN (*Z. anorg. Chem.* 24, (1900) 158); B. KURILOFF (*Ann. Chim. Phys.* [8] 7, (1906) 568); N. KURNAKOFF (*J. prakt. Chem.* [2] 52, (1895) 177, 490, 519); A. LAURENT u. C. GERHARDT (*Ann.* 73, (1850) 223; *J. prakt. Chem.* 46, (1849) 511; *J. B.* 1849, 289; 1850, 360); LIEBIG (*Ann.* 27, (1838) 254); L. MEYER (*Die mod. Theorien d. Chem., 4. Aufl., 373*); GRAHAM-OTTO-MICHAELIS (*Lehrb. anorg. Chem., 4. Aufl., IV, 1177*); ODLING (*Chem. N.* 21, (1870), 291; *Ber.* 3, (1870) 682; *Proc. Roy. Inst.* 6, (1872) 176; *Phil. Mag.* [4] 38, 455; C.-B. 1870, 22); J. OSTROMISLENSKY u. A. BERGMANN (*J. russ. phys. Ges.* 42, (1910) 611; *Ber.* 43, (1910) 2768); P. PREIFFER (*Z. anorg. Chem.* 31, (1902) 191); S. E. PHILLIPS (*Chem. N.* 24, 49; *J. B.* 1870, 391; C.-B. 1870, 391; *Chem. N.* 37, 209, 231; *J. B.* 1878, 309); REITZENSTEIN (*Z. anorg. Chem.* 18, (1898) 152); H. SCHIFF (*Ann.* 123, (1862) 1); TSCHUGARFF (*J. prakt. Chem.* [2] 75, (1907) 153); C. WELTZIEN (*Ann.* 97, 19; 100, 108; C.-B. 1856, 114; *J. B.* 1856, 313, 414); A. WERNER (*Neuere Ansch. auf d. Gebiete der anorg. Chem., 2. Aufl., Braunschweig 1909*; *Z. anorg. Chem.* 3, (1893) 267, 299, 303, 304, 315, 319; 8, (1895) 153; 9, (1895) 189, 382; 15, (1897) 125; *Z. physik. Chem.* 12, (1898) 35; 14, (1894) 506) [mit MIOLATI, s. a. *Gazz. chim. ital.* 23,

(1893) II, 140]; *Ber.* 40, (1907) 1]; A. WURTZ (*La théorie atomique*, 185) nach KURNAKOFF (*J. prakt. Chem.* [2] 52, (1895) 512).

**Anordnung.** — Die zahlreichen Verbb. dieses Abschnitts sind zunächst in die drei Gruppen I. Einkernige Platinamminsalze, II. Mehrkernige Platinamminsalze und III. Platiäke unbekannter Natur geteilt. Die einkernigen Platinamminsalze zerfallen in I<sup>a</sup>. Platoamminsalze und I<sup>b</sup>. Platinamminsalze. Innerhalb dieser Gruppen sind die Reihen nach absteigendem Ammin-Gehalt geordnet, also [A = NH<sub>3</sub> oder Amin, X = negatives, R = positives einwertiges Radikal]: [PtA<sub>5</sub>]X<sub>2</sub>, [PtA<sub>4</sub>]X<sub>2</sub>, [PtA<sub>3</sub>X]X, [PtA<sub>2</sub>X<sub>2</sub>], [PtAX<sub>2</sub>]<sub>2</sub> und [PtAX<sub>3</sub>]R bei den Platoamminsalzen, [PtA<sub>6</sub>]X<sub>4</sub>, [Verbb. des Typus [PtA<sub>5</sub>X]X<sub>3</sub> sind nicht bekannt], [PtA<sub>4</sub>X<sub>2</sub>]X<sub>2</sub>, [PtA<sub>3</sub>X<sub>3</sub>]X, [PtA<sub>2</sub>X<sub>4</sub>], [PtAX<sub>4</sub>]<sub>2</sub> und [PtAX<sub>5</sub>]R bei den Platinamminsalzen. Von den verschiedenen Reihen dieser Typen werden zunächst die Ammoniak-Verbb. gebracht. Es folgen die Amin-Verbb.: Verbb. mit Hydrazin, Hydroxylamin, Alkylaminen, Arylaminen (Anilin, Toluidin usw.), Alkylendiaminen, Pyridin und Homologen, Nitrilen, Verbb. mit N und O, Verbb. mit N und S, Verbb. mit N und P. Daran schließen sich die Verbb. mit stickstofffreien Stoffen: Verbb. mit C und H usw. bis C und P. Bei diesen letzteren werden auch die P-Verbb. ohne C-At. behandelt. Dieses mußte geschehen, um die verschiedenen phosphorhaltigen Stoffe des gleichen Typus nicht auseinanderzureißen. Bei den Säureradikalen sind die Doppelsalze gleich hinter den einfachen eingeordnet, z. B. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]ZnCl<sub>4</sub> hinter [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> und vor [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Br<sub>2</sub> oder [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, 4H<sub>2</sub>O hinter [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 2(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> und vor [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)]. In allem übrigen ist die Reihenfolge die allgemein in diesem Handbuche vorgeschriebene.

**Nomenklatur.** — Die benutzte Nomenklatur ist die von WERNER angegebene. [S. WERNER (*Z. anorg. Chem.* 14, (1897) 21; *Neuere Ansch. auf dem Gebiete d. anorg. Chem.*, 2. Aufl., Braunschweig 1909, 164.)] Nur wurde, in Uebereinstimmung mit den übrigen Teilen dieses Handbuchs und Bandes, für Salze des Pt<sup>III</sup> die Bezeichnung Platini-Salze (statt Plate-Salze) beibehalten.

**Uebersicht.** — In der nachfolgenden kurzen Uebersicht bedeuten A und B Ammoniak, Amin oder andere gesättigte Gruppen; X, Y, Z negative Radikale; R ein positives Radikal.

## I. Einkernige Platinamminsalze.

### I<sup>a</sup>. Platoamminsalze.

#### I<sup>a,1</sup>. Pentamminplatosalze.

Typus [PtA<sub>5</sub>]X<sub>2</sub>.

#### I<sup>a,2</sup>. Tetramminplatosalze.

##### A. Typus [PtA<sub>4</sub>]X<sub>2</sub>.

- A<sup>1</sup>. Ammoniak-Verbb.
- A<sup>2</sup>. Amin-Verbb.
- A<sup>3</sup>. Schwefel-Verbb.
- A<sup>4</sup>. Selen-Verbb.
- A<sup>5</sup>. Phosphor-Verbb.

A<sup>6</sup>. Arsen-Verbb.

##### B. Typus [PtA<sub>3</sub>B]X<sub>2</sub>.

##### C. Typus [PtA<sub>2</sub>B<sub>2</sub>]X<sub>2</sub>.

- C<sup>1</sup>. A = Ammoniak.
- C<sup>2</sup>. A = Amin.

#### I<sup>a,3</sup>. Triamminplatosalze.

##### A. Typus [PtA<sub>3</sub>X]X.

- A<sup>1</sup>. Verbb. mit Ammoniak.

A<sup>2</sup>. Verbb. ohne Ammoniak.

##### B. Typus [PtA<sub>2</sub>BX]X.

#### I<sup>a,4</sup>. Diamminplatosalze.

##### A. Typus [PtA<sub>2</sub>X<sub>2</sub>].

- A<sup>1</sup>. Ammoniak-Verbb.
- A<sup>2</sup>. Amin-Verbb.
- A<sup>3</sup>. Carbonyl-Verbb.
- A<sup>4</sup>. Schwefel-Verbb.
- A<sup>5</sup>. Selen-Verbb.
- A<sup>6</sup>. Phosphor-Verbb.

A<sup>7</sup>. Arsen-Verb.

A<sup>8</sup>. Antimon-Verb.

A<sup>9</sup>. Innere Komplex-Verbb.

##### B. Typus [PtABX<sub>2</sub>].

B<sup>1</sup>. Verbb. mit Ammoniak.

B<sup>2</sup>. Verbb. mit Aminen.

B<sup>3</sup>. Verbb. ohne Ammoniak und ohne Amin.



I<sup>a,5</sup>. Monamminplatosalze.

- A. Typus  $[\text{PtAX}_2]_2$ .  
 B. Typus  $[\text{PtAX}_3]\text{R}$ .

I<sup>b</sup>. Platiniamminalsäze.I<sup>b,1</sup>. Hexamminplatinisälze.

Typus  $[\text{PtA}_6]\text{X}_4$ .

I<sup>b,2</sup>. Tetramminplatinisälze.

- A. Typus  $[\text{PtA}_4\text{X}_2]\text{Y}_2$ .  
 A<sup>1</sup>. Ammoniak-Verbb.  
 A<sup>2</sup>. Amin-Verbb.  
 B. Typus  $[\text{PtA}_4\text{XY}]\text{Z}_2$ .  
 B<sup>1</sup>. Ammoniak-Verbb.  
 B<sup>2</sup>. Pyridin-Verbb.  
 C. Typus  $[\text{PtA}_4\text{XY}_2]\text{Z}$ .  
 D. Typus  $[\text{PtA}_4\text{X}_3]\text{Y}$ .  
 E. Typus  $[\text{PtA}_2\text{B}_2\text{X}_2]\text{Y}_2$ .

I<sup>b,3</sup>. Triamminplatinisälze.

- A. Typus  $[\text{PtA}_3\text{X}_3]\text{Y}$ .  
 B. Typus  $[\text{PtA}_3\text{X}_2\text{Y}]\text{Z}$ .

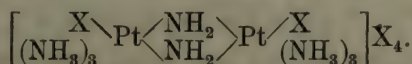
I<sup>b,4</sup>. Diamminplatinisälze.

- A. Typus  $[\text{PtA}_2\text{X}_4]$ .  
 A<sup>1</sup>. Ammoniak-Verbb.  
 A<sup>2</sup>. Amin-Verbb.  
 A<sup>3</sup>. Verbb. mit zyklischen Polyaminen.  
 A<sup>4</sup>. Verbb. mit Aminothiolen.  
 A<sup>5</sup>. Alkohol-Verb.  
 A<sup>6</sup>. Schwefel-Verbb.  
 A<sup>7</sup>. Selen-Verbb.  
 A<sup>8</sup>. Phosphor-Verbb.  
 A<sup>9</sup>. Innere Komplex-Verbb.  
 B. Typus  $[\text{PtABX}_4]$ .

I<sup>b,5</sup>. Monamminplatinisälze.

- A. Typus  $[\text{PtAX}_4]_2$ .  
 B. Typus  $[\text{PtAX}_5]\text{R}$ .

## II. Mehrkernige Platinamminalsäze.

A. Di-x-hexammin- $\mu$ -diaminodiplatinisälze.B. Di-x-hexammin- $\mu$ -diiminodiplatinisälze.

## III. Platiäke unbekannter Natur.

## I. Einkernige Platinamminsalze.

I<sup>a</sup>. Platoamminsalze.I<sup>a,1</sup>. Pentamminplatosalze.Verbindungen des Typus [PtA<sub>5</sub>]X<sub>2</sub>.

a) *Diammintriaminplato-Salze*.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_3]^+ = \text{R}$ . 1. *Sulfat*.  $\text{R}\text{SO}_4$ . — Man gibt Anilin zu einer h. Lsg. von  $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{SO}_4)]$ , kühlt ab und trocknet zwei Tage über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — Feine zu sternartigen Gruppen angeordnete Nadeln. Verliert leicht einen Teil des Anilins. Beim Kochen der Lsg. geht ein Teil des Anilins mit den Wasserdämpfen fort, während ein anderer verharzt wird. P. T. CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 10, (1872) No. 9, 76).

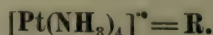
	Berechnet		CLEVE. Gefunden	
Pt	197.88	32.60	33.56	
C	216.00	35.59		33.24
H	27.00	4.45		4.65
S	32.00	5.27	5.18	

2. *Chlorid*.  $\text{RCl}_2$ . — Wird wahrscheinlich bei der Einw. von überschüssigem Anilin auf  $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  gebildet. Dabei wurde einmal ein Prod. der annähernden Zus.  $\text{Pt}_2(\text{NH}_3)_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_5\text{Cl}_4$  erhalten; bei Wiederholung des Vers.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2]\text{Cl}_2$ , zuerst also wohl ein Gemisch, das die obige Verb. enthielt. CLEVE.

b) *Triaminäthylensulfonplato-Salze*.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{S}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{S})]^+ = \text{R}$ . 1. *Sulfat*.  $\text{R}\text{SO}_4$ . — Man tropft überschüssiges  $\text{NH}_3$  zu  $[\text{Pt}(\text{S}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{S})(\text{SO}_4)]$  bzw.  $[\text{Pt}(\text{S}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{S})(\text{HSO}_4)_2]$ , filtriert von dem geringen zum Schluß nicht mehr l. Nd. ab und läßt verdunsten. — Große, an der Luft ziemlich beständige Prismen. Aeußerst ll. KJ liefert unter Abgabe von  $\text{NH}_3$  die Verb.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{S}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{S})]\text{J}$ . H. LÖNDAHL (*Lunds Årsskr.* 27, (1890/91) II, No. 3, 36).

2. *Chlorid*.  $\text{RCl}_2$ . — Man gibt zu  $\text{R}\text{SO}_4$  die ber. Menge  $\text{BaCl}_2$ , filtriert und läßt verdunsten. — Kristallinischer Nd. von mkr. zu sechsseitigen Sternen gruppierten Tafeln. KJ gibt einen Nd. unter Entw. von  $\text{NH}_3$ . LÖNDAHL (*a. a. O.*, 37).

1.	Berechnet	LÖNDAHL. Gefunden	2.	Berechnet	LÖNDAHL. Gefunden
Pt	42.21	41.81	Pt	44.62	44.87
N	9.09	8.64	N	9.61	9.21
S	20.78	20.60	S	14.65	13.55
			Cl	16.25	17.30

I<sup>a,2</sup>. Tetramminplatosalze.A. Verbindungen des Typus [PtA<sub>4</sub>]X<sub>2</sub>.A<sup>1</sup>. Ammoniakverbindungen.

*Uebersicht*: 1. Allgemeines, S. 433. — 2. Hydroxyd, S. 433. — 3. Nitrit, S. 433. — 4. Platonitrit, S. 434. — 5. Nitrat, S. 434. — 6. Sulfite, S. 435. — 7. Doppelsulfite, S. 435. — 8. Sulfate, S. 436. — 9. Chlorid, S. 437. — 10. Doppelchloride, S. 440. — 11. Chloroplatat mit Dinitratotetramminplatinchloroplatat oder mit Dinitratodichloro-

diamminplatin, S. 444. — 12. Chlorid-Platosulfid-Platochlorid, S. 445. — 13. Trichloroamminplatoate, S. 445. — 14. Bromid, S. 447. — 15. Platabromid, S. 447. — 16. Tribromoallylalkoholplatoat, S. 447. — 17. Jodid, S. 447. — 18. Doppeljodid, S. 448. — 19. Saures Phosphat, S. 448. — 20. Doppelposphat, S. 448. — 21. Carbonate, S. 449. — 22. Oxalate, S. 449. — 23. Platooxalat, S. 450. — 24. Acetat, S. 450. — 25. Tartrate, S. 450. — 26. Benzoat, S. 451. — 27. Pikrat, S. 451. — 28. Ferrocyanid-Kaliumferrocyanid, S. 451. — 29. Platocyanid, S. 451. — 30. Phenylmercaptid, S. 452. — 31. Phenylthioglykolat, S. 452. — 32. Rhodanid, S. 452. — 33. Platorhodanid, S. 453. — 34. Chromat, S. 453. — 35. Dichromat, S. 453.

1. *Allgemeines.* — Unmittelbar oder mittelbar aus RCl<sub>2</sub>. — Oxydierende Mittel (wie Cl, Br, J, H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, FeCl<sub>3</sub>, konz. HNO<sub>3</sub>, Königswasser) führen in Platinisalze des Typus [PtA<sub>4</sub>X<sub>2</sub>]<sub>2</sub> über. S. M. JÖRGENSEN (ds. *Handb.*, 6. Aufl., III, 1091).

2. *Hydroxyd.* R(OH)<sub>2</sub>. — *Reiset's erste Base.* Nach BLOMSTRAND *Platodiammoniumoxydhydrat*. Nach CREVE *Platodiamminhydrat*. Nach GERHARDT (*Ann.* 76, (1850) 307) *Diplatamin* mit der Formel N<sub>4</sub>H<sub>10</sub>Pt(OH)<sub>2</sub>. Nach C. WELTZIEN (*Ann.* 97, (1856) 27) N<sub>2</sub>{H<sub>4</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Pt}(OH)<sub>2</sub>. Nach ODLING (*Ber.* 3, (1870) 686) Pt(H<sub>3</sub>N)<sub>2</sub>{H(OH)}<sub>2</sub>. Nach KOLBE u. GRIMM *Ammonplatommoniumoxydhydrat*. Nach H. u. A. EULER (*Ber.* 37, (1904) 2394) (NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ≡ Pt = (NH<sub>3</sub>.OH)<sub>2</sub>, wobei NH<sub>3</sub> teils (substituierte) Base, teils amphoter gebundene Atomgruppe. — Man fällt RSO<sub>4</sub> mit der genügenden Menge Ba(OH)<sub>2</sub> und verdampft das Filtrat bei Abschluß von Luft, zuletzt in der Leere neben konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. REISET (*Ann. Chim. Phys.* [3] 11, (1844) 423; s. a. *Compt. rend.* 11, (1840) 711; 18, (1844) 1100). — Aus weißen Nadeln bestehende M., die nach völligem Austrocknen undurchsichtig wird. Schm. bei 110° und verliert dabei unter starkem Aufbrausen 2 Mol. NH<sub>3</sub> und 1 Mol. H<sub>2</sub>O, sodaß [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O] zurückbleibt. An der Luft zerfließlich. REISET. Molarleitfähigkeit (Mittelwerte aus je 2 Best.) bei den Verd. v (1 auf 1 g-Mol.) = 500, 1000 und 2000 : 247.6, 260.8, 267.2. A. WERNER u. A. MIOLATI (*Z. physik. Chem.* 12, (1893) 50; 14, (1894) 507). Für 1/2[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup> beträgt die Äq.-Leitfähigkeit 128.9, die äq. Wanderungsgeschwindigkeit in Reziproken der Hg-Einheit 74.1. G. BREDIG (*Z. physik. Chem.* 13, (1894) 235). Die wss. Lsg. entwickelt selbst beim Kochen kein NH<sub>3</sub>, schmeckt stark alkal., wirkt ätzend wie KOH, zieht begierig CO<sub>2</sub> aus der Luft an, fällt Ag<sub>2</sub>O aus AgNO<sub>3</sub>, treibt NH<sub>3</sub> aus; läßt sich bei Trommer's Zuckerprobe statt KOH benutzen. REISET. Wl. in Alkohol. PEYRONE (*Ann.* 51, (1844) 1). Bildet mit Säuren neutrale Salze. REISET. Neutralisationswärme für 2 Äq. der wss. Lsg. bei 18° mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 30 840 cal., mit HCl: 27 290 cal. J. THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 13, (1876) 247).

	REISET.			
Pt	198	66.09	65.74	65.09
4N	56	18.67	19.28	
2O	32	10.66		
14H	14	4.67	4.65	
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ](OH) <sub>2</sub>	300	100.00		

3. *Nitrit.* R(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O. — *Plataminammoniumnitrit.* — Aus RCl<sub>2</sub> und AgNO<sub>2</sub>. Man läßt freiwillig verdunsten und preßt zwischen Papier ab. — Kurze schiefe vierseitige Prismen. Verwittert an der Luft. Wird neben konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wasserfrei. Verliert bei 145° 2 Mol. NH<sub>3</sub> (gef. 8.41%, ber. 8.63), und geht in trans-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] über; bei weiterem Erhitzen unverändert; bei 250° unter schwacher Detonation zers. Sll. in k. und h. W.; unl. in 90%ig. A. Die wss. Lsg. zers. sich nicht beim Kochen. Erwärmen mit K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> scheidet sofort grünes RPtCl<sub>4</sub> ab; bei nicht überschüssigem K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> bildet sich gleichzeitig RPt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>. Zeigt sonst die gewöhnlichen Rkk. der Nitrite. LANG (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 5, (1865) Nr. 5, 4).

			LANG.
Pt	198	50.25	50.12
4NH <sub>3</sub>	68	17.26	17.08
2NO <sub>2</sub>	92	23.35	
2H <sub>2</sub> O	36	9.14	9.26
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ](NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	394	100.00	

4. Mit Platonitrit. Bzw. Nitroplatoat. RPt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>. — Platinammoniumnitrit mit Platonitrit. — 1. Aus wss. RCl<sub>2</sub> und K<sub>2</sub>Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>. Man trocknet an der Luft. LANG (a. a. O., 5, 10). — 2. Bildet sich neben grünem RPtCl<sub>4</sub> beim Versetzen von R(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> mit K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>. LANG. — 3. Man versetzt die noch h. Lsg. von [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.S.C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.S.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub> in sd. W. mit überschüssigem RCl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, läßt erkalten und filtriert. L. TSCHUGAEFF u. W. CHLOPIN (Z. anorg. Chem. 50, (1913) 404). — Gelbe lange feine sechsseitige Nadeln, ohne deutliche Zuspitzung. Das lufttrockene hält sich bis gegen 250° unverändert, schwärzt sich dann unter teilweiser Zers. Hierbei entsteht unter Entw. von NH<sub>3</sub> unter anderem trans-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Aeußerst wl. in k. W., etwas leichter in h. NH<sub>3</sub> löst etwas leichter als W. Nach dem Kochen damit wird beim Erkalten cis- und trans-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] abgeschieden. Verd. k. Säuren wirken nicht ein; konz. k. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> färbt allmählich grün und zers. beim Erwärmen schnell unter Entw. von NO. Konz. HCl wirkt in der Kälte langsam, schnell beim Erhitzen. K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> fällt sofort grünes RPtCl<sub>4</sub>. HgNO<sub>3</sub> fällt aus der sd. Lsg. einen dunkelgelben amorphen, Hg und Pt enthaltenden Niederschlag. LANG.

			LANG.	TSCHUGAEFF u. CHLOPIN.
2Pt	396	61.10	60.87	60.72
4NH <sub>3</sub>	68	10.49	10.21	
2(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	184	28.41		
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]Pt(NO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	648	100.00		
8N	112	17.44		17.25

5. Nitrat. R(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. — Nach ODLING (Ber. 3, (1870) 686) Pt(H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·2H(NO<sub>3</sub>). — 1. Krist. nach dem Eindampfen der aus RCl<sub>2</sub> und AgNO<sub>3</sub> erhaltenen, vom AgCl getrennten Flüssigkeit. REISET (Ann. Chim. Phys. [3] 11, (1844) 421). — 2. Man versetzt wss. aus RPtCl<sub>4</sub> erhaltene RCl<sub>2</sub>-Lsg. [vgl. die Angaben über die zwei isomeren Chloride der Reihe auf S. 437 u. 439] mit HNO<sub>3</sub>, wäscht die nach einigen Stunden sich ausscheidenden Nadeln mit A., löst in sd. W., engt ein und läßt erkalten. PEYRONE (Ann. 51, (1844) 19); P. T. CLEVE (Acta Upsal. 6, (1866) Nr. 5, 30). — 3. Man läßt AgNO<sub>3</sub> auf RPtCl<sub>4</sub> wirken, filtriert, verdunstet auf dem Wasserbade, wäscht mit A. und krist. aus W. um. CLEVE (a. a. O., 26). — 4. Man elektrolysiert (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> an Platinelektroden mit Wechselstrom, ohne zu kühlen, wobei die Temp. der Lsg. allmählich auf 40° bis 50° steigt, mehrere Stunden hindurch, filtriert nach dem Erkalten von den ausgeschiedenen Kristallen ab, dampft das Filtrat ein, nimmt den Rückstand mit W. auf, fällt mit abs. A. und reinigt durch mehrfache Wiederholung des Lösens und Fällens. B. GERDES (Ueber die bei Elektrolyse des carbaminsauren und kohlen-sauren Ammons mit Wechselströmen u. Platinelektroden entstehenden Platinbasen, Dissert., Leipzig 1882; J. prakt. Chem. [2] 26, (1882) 270).

Nach (1) farblose durchsichtige Nadeln. REISET. Nach (2) und (3) gelbe biegsame Nadeln. PEYRONE; CLEVE. Nach (4) weißer aus kleinen Nadeln bestehender Niederschlag. GERDES. Monoklin prismatisch; a : b : c = 1.3549 : 1 : 1.0177; β = 112° 49'. Die wichtigsten Formen der sehr verschieden ausgebildeten Kristalle sind: a [110], m [110], q [011], n [101], k [012], b [010], ω [111]. (100) : (110) = 51° 19'; (010) : (011) = 46° 50'; (111) : (111) = 87° 5'; (100) : (101) = 38° 59'; (100) : (111) = 74° 32'; (110) :

(111) = 68° 17'; (110): (11i) = 45° 21'. Vollkommen spaltbar nach r und a, weniger nach c. SELLA (*Mem. di Torino* [2] 17, (1858) 353); NORDENSKIÖLD (*Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* 2, (1874) Nr. 2, 9). S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* 1908, II, 124). — Verliert erst bei etwa 200° an Gew. Verpufft beim Erhitzen wie Schießpulver. L. in etwa 10 T. sd. W.; PEYRONE, zu einer neutral reagierenden Lsg. REISET. — Cl, Br und J vereinigen sich mit der Verb. direkt zu Salzen des Typus [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>X<sub>2</sub>]Y<sub>2</sub>, z. B. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enthaltende HNO<sub>3</sub> liefert himmelblaue (einmal, wohl in zu verd. Lsg., grüne) Oktaeder, die auf dem Wasserbade getrocknet werden können, aber bei höherer Temp. detonieren. Das blaue Salz färbt sich beim Uebergießen mit W. sofort weiß und entwickelt N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ist also [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Es zers. sich mit W. zu [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)(NO<sub>3</sub>)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (gef. 41.93% Pt, ber. für die letzte Formel 41.21). GERDES (*a. a. O.*, 271). Damit werden die älteren Angaben von CLEVE und GERHARDT bestätigt. Kochen mit HNO<sub>3</sub> und A. scheidet ein gelbweißes, in W. unl. Prod. ab, das 46.5% Pt und 2.9 H enthält und sich in HNO<sub>3</sub> unter B. eigentümlicher Kristalle löst, und entwickelt einen zu Thränen reizenden, stark riechenden Dampf, der, nach Verdichtung durch Abkühlung, mit der Lsg. der unzers. Verb. in verd. HNO<sub>3</sub> einen schön blauen Körper gibt. PEYRONE.

	REISET.		PEYRONE.		CLEVE.		GERDES.
	nach	(1)	(2)	(2)	(3)	(4)	
Pt	198	50.77	50.66	50.28	50.81	50.20	50.51
12H	12	3.08		3.26		3.23	3.24
6N	84	21.54	21.87		21.82		21.53
6O	96	24.61					
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	390	100.00					

6. *Sulfite.* α) *Normal.* RSO<sub>3</sub>. — Man erwärmt die verd. Lsg. von 2NH<sub>4</sub>Cl, Pt(HSO<sub>3</sub>)Cl mit NH<sub>3</sub> nach 2NH<sub>4</sub>Cl, Pt(HSO<sub>3</sub>)Cl + 5NH<sub>3</sub> = RSO<sub>3</sub> + 3NH<sub>4</sub>Cl, läßt erkalten und trocknet über konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — Weißer Nd. von mehreren mm langen in W. fast unl. Nadeln. K. BIRNBAUM (*Ann.* 152, 143; *J. B.* 1869, 295).

	BIRNBAUM.	
Pt	198	57.15
4NH <sub>3</sub>	68	19.69
SO <sub>3</sub>	80	23.16
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]SO <sub>3</sub>	246	100.00

β) *Sauer.* RSO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, 2H<sub>2</sub>O. — Man versetzt die wss. Lsg. von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. — Voluminöser Nd. von kleinen farblosen Oktaedern und Aggregaten feiner Prismen, die nach einiger Zeit vollständig zu chlorfreien Nadeln werden. Konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> löst unter reichlicher Entw. von SO<sub>3</sub> zur farblosen Fl. Wenig W. fällt diese weiß; mehr W. gibt eine Lsg., die beim Verdunsten neben H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> das cholesterinähnliche 5RSO<sub>3</sub>, 4H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 4H<sub>2</sub>O liefert. P. T. CLEVE (*Acta Upsal.* 6, (1866) Nr. 5, 81).

	CLEVE.	
Pt	198	42.47
4N	56	12.07
2SO <sub>2</sub>	128	27.59
18H	18	3.88
4O	64	13.79

[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]SO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, 2H<sub>2</sub>O 464 100.00

7. *Doppelsulfite. Bew. Sulfitoplatoate.* α) 3RSO<sub>3</sub>, PtSO<sub>3</sub>, xH<sub>2</sub>O. α<sup>1</sup>) Mit 2 Mol. H<sub>2</sub>O. — Beim Vermischen von RCl<sub>2</sub> mit konz. h. NaHSO<sub>3</sub>-Lsg. setzen sich nach einiger Zeit dünne platte Nadeln ab, die in Berührung mit h. W. SO<sub>2</sub> entwickeln und die Verb. hinterlassen. Man trocknet bei

100°. — Weiß; verfilzt. Ll. in w. HCl unter Entw. von SO<sub>2</sub>. Diese Lsg. hinterläßt beim Verdunsten Nadeln, deren wss. Lsg. mit K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> einen grünen Nd. liefert. CLEVE (*a. a. O.*, 34). S. a. PEYRONE (*Ann.* 61, (1847) 178).

	CLEVE.			
4 Pt	792	58.57	57.99	57.69
12 N	168	12.43		12.71 12.54
4 SO <sub>2</sub>	256	18.94	19.27	
40 H	40	2.96		3.09 3.09
6 O	96	7.10		

3[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]SO<sub>3</sub>·PtSO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O 1352 100.00

$\alpha^2$ ) Mit 4 Mol. H<sub>2</sub>O. — Hat die Formel [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]SO<sub>3</sub>[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 2H<sub>2</sub>O. PEYRONE (*a. a. O.*, 181). — 1. Aus RCl<sub>2</sub> beim Vermischen mit k. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Lsg. PEYRONE. — 2. Man trägt [J(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Pt(NH)<sub>2</sub>Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>J](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O [s. bei den mehrkernigen Platiaken] in sd. H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> ein und krist. fraktioniert, wodurch man die Verb. neben [J(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Pt(NH)<sub>2</sub>Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>J]SO<sub>4</sub>[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]SO<sub>4</sub> erhält. O. CARLGREN u. P. T. CLEVE (*Z. anorg. Chem.* 1, (1892) 71). [Nach dieser Darst. wäre die Verb. vielleicht als [(HSO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt(NH)<sub>2</sub>Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(HSO<sub>3</sub>)]SO<sub>3</sub>[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]SO<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O, welche Formel nur 2 At. H weniger als die angegebene enthält, aufzufassen? L.] — Nach (1) durchsichtige vierseitige, PEYRONE, nach (2) farblose oder schwach gelbliche plattene Nadeln. Verwittert nicht über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Gibt bei 100° bis 110° anscheinend 2 Mol. H<sub>2</sub>O, bei 150° 4 Mol. ab. CARLGREN u. CLEVE. Swl. in sd. W. Die wss. Lsg. gibt mit AgNO<sub>3</sub> weißes unl. 3Ag<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, PtSO<sub>3</sub> (gef. 71.74% Ag + Pt, ber. 72.47), die Mutterlauge davon mit HCl das Chlorid RCl<sub>2</sub>. CARLGREN u. CLEVE.

	CARLGREN u. CLEVE.	
	Berechnet	Gefunden
Pt	59.75	59.37 59.47
N	12.90	13.02
SO <sub>2</sub>	19.66	19.91

$\beta$ ) PtSO<sub>3</sub>·2RSO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>(?) — So nach P. T. CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 10, (1872) Nr. 9, 8). Nach PEYRONE (*a. a. O.*, 178) [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]SO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>·2[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. — Beim Kochen etwa gleicher Teile von grünem RPtCl<sub>4</sub> mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. — Weißes Pulver mit einem Stich ins Grüne. Unl. in A. und k. W.; kaum l. in sd. Wasser. PEYRONE.

8. Sulfate.  $\alpha$ ) Normal. RSO<sub>4</sub>. — Nach C. WELTZIEN (*Ann.* 97, (1856) 27) N<sub>2</sub>[H<sub>4</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Pt]SO<sub>4</sub>. — Durch Zers. von RCl<sub>2</sub> mit Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Eindampfen des Filtrats. REISET (*Ann. Chim. Phys.* [3] 11, (1844) 422). — 2. Man versetzt aus cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] erhaltenes RCl<sub>2</sub> mit mäßig starker H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, löst die sich abscheidenden cholesterinähnlichen Schuppen von 5RSO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O in h. W. [neutralisiert mit NH<sub>3</sub>, CLEVE (*Acta Upsal.* 6, (1866) No. 5, 31); dieser Zusatz ist durchaus notwendig, H. u. A. EULER (*Ber.* 37, (1904) 2394)] und läßt erkalten. PEYRONE (*Ann.* 51, (1844) 17). Nach einmaligem Umkrystallisieren rein. PEYRONE; CLEVE. — Kleine stark glänzende Kristallkörner oder Schuppen, die leicht 1 Mol. H<sub>2</sub>O verlieren und dabei matt werden [unter B. von 5RSO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O<sup>2</sup>, S. M. JÖRGENSEN (*ds. Handb.*, 6. Aufl., III, 1101)]. REISET. Farblose und völlig durchsichtige, sehr regelmäßige, ziemlich große Quadratoktaeder mit diamantglänzenden Flächen, als Pulver schwer und schneeweiß. War das zur Darst. der Verb. dienende RCl<sub>2</sub> aus RPtCl<sub>4</sub> und nicht aus cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] erhalten, so ist die Verb. gelb und von prismatischem Habitus, sonst farblos und von bald tafelförmigem, bald pyramidalem Habitus. Im übrigen stimmen die beiden Prodd. kristallographisch überein. [Vgl. die Angaben bei dem isomeren Chlorid der Reihe (S. 437 u. 439).] PEYRONE; CLEVE. Tetragonal; a : c = 1 : 1.8278. Meist oktaederähnliche Kristalle von o{111}; ferner c{001}, a{100}, m{110}, r{201}, x{113}. (111) : (111) = \*69° 12'; (111) : (111) = 71° 12'; (111) : (201) = 39° 28'; (201) : (201) = 52° 0'; (001) : (113) = 25° 48'. Vollkommen spaltbar nach c, unvollkommen nach o. Negative Doppelbrechung. H. TOPSÖE (*Ber. Wien. Akad.* [II] 66, (1872) 5); NORDENSKIÖLD (*Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* 2, (1874) Nr. 2, 8); SELLA (*Mem.*

*di Torino* 17, (1858) 347). S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* 1908, II, 438). Unveränderlich bei 220°, LANG (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 5, (1865) Nr. 5, 5); fängt bei 270° an sich zu zersetzen. REISET, L. in 32 T. W. von 16.5°, leichter in sd., REISET; in 50 bis 60 T. sd. W., wl. in k.; unl. in A. Die Lsg. reagiert neutral. HNO<sub>3</sub> färbt zuerst himmelblau; beim Kochen verschwindet die Farbe allmählich; löst man das Prod. in W., so erhält man nach wiederholtem Umkristallisieren [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)(NO<sub>3</sub>)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> völlig frei von SO<sub>4</sub>. Das blaue Salz ist wahrscheinlich [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Die Lsg. in verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> setzt beim Einengen und Erkalten zuerst β<sup>2</sup>), später blutrote Nadeln ab, die bald wieder in β<sup>2</sup>) übergehen. Bei noch stärkerem Eindampfen hinterbleibt eine schwarze M., die nach Zusatz von W. viel Pt abscheidet. PEYRONE. Br liefert mit der h. wss. Lsg. augenblicklich [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>](SO<sub>4</sub>). Die Verb. scheint keinen Alaun zu bilden. Aus der mit Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> gemischten Lsg. schießt zuerst β<sup>2</sup>), dann β<sup>1</sup>) an. CLEVE.

			REISET.		PEYRONE.		CLEVE.
Pt	198	54.68	54.50	54.33	54.33	54.42	54.26
4N	56	15.47		15.52			
12H	12	3.32		3.58		3.41	
SO <sub>3</sub>	80	22.11		21.94		22.33	22.20
O	16	4.42					

[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](SO<sub>4</sub>) 362 100.00

β) *Sauer*. β<sup>1</sup>) 3RSO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O. — 1. Man fällt β<sup>2</sup>) [?, im Original steht: „die glänzenden Schuppen des zweifach sauren Sulfats der ersten Reiset'schen Base, Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(HSO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>“] aus RCl<sub>2</sub>, preßt ab, löst wieder in W., krist. und trocknet im Exsikkator. H. u. A. EULER (*Ber.* 37, (1904) 2394). — 2. Aus einer konz. Lsg. von RSO<sub>4</sub>, die mit Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> und wenig H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt ist, kristallisieren zuerst einige Blätter (wahrscheinlich von β<sup>2</sup>)), dann β<sup>1</sup>). CLEVE (*a. a. O.*, 32). — Vierseitige zerbrechliche Prismen. CLEVE. Verliert 1 Mol. H<sub>2</sub>O bei 100°, H. u. A. EULER, beim Trocknen (gef. 1.82%, ber. 1.54). CLEVE.

	Berechnet von		H. u. A. EULER.	CLEVE.	
	H. u. A. EULER.	CLEVE.		Gefunden	
Pt	49.72	49.40	nach (1)	48.55	48.66
S		26.63		27.21	27.07
SO <sub>4</sub>	32.69		32.97		
H		1.54		1.82	

β<sup>2</sup>) 5RSO<sub>4</sub>, 4H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 4H<sub>2</sub>O. — Man versetzt die wss. Lsg. von RCl<sub>2</sub> [oder die von RSO<sub>4</sub>, CLEVE] mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. PEYRONE (*Ann.* 51, (1844) 17). — Kleine glänzende cholesterinähnliche Schuppen. PEYRONE. Dünne rechteckige fettglänzende Tafeln. Verliert bei 100° 4 Mol. H<sub>2</sub>O (gef. 3.27%, ber. 3.17). CLEVE. W. und A. entziehen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. PEYRONE. Ll. in h. W. Aus der Lsg. krist. beim Erkalten RSO<sub>4</sub>. CLEVE.

	Berechnet		CLEVE.	
			Gefunden	
Pt	43.27	43.60	43.33	42.87
SO <sub>3</sub>	31.42	31.10	31.31	31.84
H	3.27	3.37	3.18	

9. *Chlorid*. RCl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O. α) *Erstes Isomeres* [?]. — Hat nach BERZELIUS die Formel Pt(NH<sub>2</sub>(NH<sub>4</sub>)Cl)<sub>2</sub>; nach CLAU (NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>PtCl<sub>2</sub>; nach KOLBE bei BLOMSTRAND (*Ber.* 4, (1871) 46) (H<sub>2</sub>, H<sub>4</sub>, n.pt)NCl [Ammoniumchlorid, in dem 1 H durch NH<sub>4</sub> und 1 H durch pt ersetzt sind]; nach GERHARDT bei BLOMSTRAND (H<sub>5</sub>, pt)N<sub>2</sub>.HCl; nach KOLBE (*J. prakt. Chem.* [2] 2, (1870) 220) [(Pt(H<sub>3</sub>N)<sub>2</sub>), H<sub>3</sub>N]<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, „wonach das Radikal Pt(H<sub>3</sub>N)<sub>2</sub> die Stelle von 2 H-At. in einem Diammoniumdichlorid einnimmt“; nach HOFMANN (*Ann.* 79, (1851) 39) H<sub>1</sub>Pt(H<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (Ammonioplatammoniumchlorid); nach C. WELTZIEN (*Ann.* 97, (1856) 27) N<sub>2</sub>[H<sub>4</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Pt]Cl<sub>2</sub>; nach ODLING (*Ber.* 3, (1870) 686) Pt''(H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.2HCl; nach BORDECKER, BLOMSTRAND, CLEVE und JÖRGENSEN Pt(NH<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>, Cl)<sub>2</sub>. Es gibt nun noch, bei der Annahme, daß das NH<sub>3</sub> sowohl

„anhydriſche“ (z. B. (NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ≡ PtCl<sub>2</sub>) als „hydratiſche“ (z. B. Pt = (NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) Stellungen haben kann, eine weitere mögliche Strukturformel, in der Platinammonium (GRAHAM, HOFMANN) mit Ammoniak (CLAUS) gepaart iſt. Dieſe Formel, (NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, iſt die wahrſcheinlichſte. Daß das Cl am N ſitzt, wird durch das Verhalten gegen Mercaptane beſtätigt. P. KLASON (*Ber.* 28, (1895) 1483; *J. prakt. Chem.* [2] 67, (1903) 1).

1. Man kocht PtCl<sub>2</sub> mit wss. NH<sub>3</sub> unter öfterem Zuſatz von NH<sub>3</sub>, biſ ſich das anfangs gebildete grüne RPtCl<sub>4</sub> wieder gel. hat, und dampft zum Kristalliſieren ab. REISET (*Ann. Chim. Phys.* [3] 11, (1844) 417; *Compt. rend.* 11, (1840) 711; 18, (1844) 1100). Ebenſo kann man mit RPtCl<sub>4</sub> verfahren. REISET; PEYRONE (*Ann.* 51, (1844) 1). [S. aber β.] Doch iſt das Prod. dann gelb oder braun gefärbt. Durch Löſen in k. W., wobei ein ſchmutzig gefärbtes Pulver zurückbleibt, Vermiſchen des Filtrats mit A., der nach 24 Stunden graue Flocken abſcheidet, Filtrieren und Einengen werden reine Kristalle erhalten. P. T. CLEVE (*Acta Upsal.* 6, (1866) No. 5, 24). Enthält das angewendete PtCl<sub>2</sub> etwas PtCl<sub>4</sub>, ſo ſcheidet NH<sub>3</sub> durch PtCl<sub>2</sub> rot gefärbtes (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> aus; auch mengt ſich dem RPtCl<sub>4</sub> ein rotbrauner Nd. bei, vielleicht ein Doppeltſalz von PtCl<sub>2</sub> mit [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>. Ferner wird beim Verdunſten des Filtrats ein ziegelfarbenes Pulver abgeſchieden, anſcheinend das von GRIMM (*Ann.* 99, 95; *J. B.* 1856, 419) erhaltene trans-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>].2NH<sub>4</sub>Cl [s. dieſes]. Daher befreit CLEVE durch Erhitzen dargeſtelltes PtCl<sub>2</sub> durch Waſchen mit W. von unzers. gebliebenem H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, löſt es in ſd. HCl und verſetzt die Lsg. mit wss. NH<sub>3</sub>, wobei ſich, falls die Fl. hinreichend h. und nicht zu konz. iſt, kein (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> abſcheidet. Durch Zuſatz von mehr NH<sub>3</sub> wird die Lsg. in einen Brei von cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] verwandelt, der ſich aber in überſchüſſigem NH<sub>3</sub> biſ auf etwas beigemengtes RPtCl<sub>4</sub> ſchnell löſt. Durch Einengen und Abkühlen erhält man farb-loſe feine Nadeln der Verb., die man preßt und aus h. W. umkriſt. Sie ſind frei von NH<sub>4</sub>Cl, falls man nicht zu viel HCl zum Auflöſen des PtCl<sub>2</sub> benutzte. CLEVE. — 2. Man überſättigt die Lsg. von PtCl<sub>2</sub> (erhalten durch Einleiten von SO<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, Füllen mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und Auflöſen des Nd. von Natriumplatoſulfit in HCl) in der Kälte mit ſehr viel NH<sub>3</sub>, löſt das niederfallende Gemenge der Verb. mit cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] in ſd. HCl, filtriert von beim Erkalten der Lsg. abgeſchiedenem cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] ab, fällt mit A., wäſcht mit A. und reinigt durch Auflöſen in k. W. und Umkriſtalliſieren. PEYRONE. — 3. Man verſetzt die filtrierte Lsg. von 20 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> in 100 ccm k. W. mit 50 ccm 5 n. NH<sub>3</sub>, läßt 18 Stunden in mit einem Uhr-glas bedeckter Flaſche in Eiſwaſſer ſtehen, fügt 100 ccm 20%ig. NH<sub>3</sub> zu, erwärmt einige Minuten auf dem Waſſerbad, biſ ſich alles außer dem gebildeten RPtCl<sub>4</sub> (0.9 biſ 1 g) gelöst hat, filtriert, läßt im Zug ſtehen, zerreibt das abgeſchiedene Gemenge der Verb. mit NH<sub>4</sub>Cl dreimal mit je 100 ccm k. A. von 80%<sub>10</sub> Tr., wobei das NH<sub>4</sub>Cl faſt völlig gel. wird, löſt den Rückſtand in 45 ccm w. W., filtriert, fällt nach einigem Abkühlen mit 4 Vol. abs. A., läßt 1/2 Stunde in k. W. ſtehen, filtriert das ſchneeweiße Salz ab, wäſcht an der Saug-pumpe dreimal mit 80%<sub>10</sub>ig. und einmal mit abs. A. und trocknet an der Luft. Ausbeute 15.0 g. Aus den 300 ccm A., mit denen das Rohprodukt behandelt wurde, aus dem Verdampfungsrückſtand des A. und aus der Mutterlauge des erſten Prod. gewinnt man durch Behandlung mit A. und W. [Näheres im Original] noch weitere 1.2 g der Verb. Im ganzen beträgt der Verluſt an (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> 1.42 g = 7%. S. M. JÖRGENSEN (*Z. anorg. Chem.* 24, (1900) 181). — 4. Man reduziert in W. verteiltes [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> durch H<sub>2</sub>S. J. THOMSEN (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* 1867, 231). — 5. Man löſt trans-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] in NH<sub>3</sub>. REISET. — 6. Kriſt. aus der Mutterlauge von RPtCl<sub>4</sub>. [Darſt. (4).] CLAUS (*Ann.* 107, 138; *J. B.* 1858, 213). Auch die Mutterlauge von cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] nach den Darſt. (3), (4), (6) enthalten die Verb., zuweilen in reichlicher Menge. S. M. JÖRGENSEN (*ds. Handb.*, 6. Aufl., III, 1118). — 7. Man löſt [J(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>J]SO<sub>4</sub>[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]SO<sub>4</sub> bei gelinder Wärme in verd. HCl und läßt langſam verdunſten. O. CARLGREN u. P. T. CLEVE (*Z. anorg. Chem.* 1, (1892) 67; CARLGREN (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 47, (1890/91) No. 6). — 8. Man löſt den durch die Rk. von NH<sub>3</sub> und K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> bei Ggw. von NH<sub>4</sub>Cl erhaltenen Nd. [Näheres ſ. bei cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] in ſd. NH<sub>3</sub>, filtriert und engt ein. Ausbeute 87.5%. L. RAMBERG (*Z. anorg. Chem.* 83, (1913) 35).



Vollständig farblose, leicht zerbrechliche tetragonale Kristalle, von rein salzigem Geschmack und ohne Wkg. auf Pflanzenfarben. PEYRONE; CLEVE. Tetragonal;  $a : c = 1 : 1.5623$ . Prismen von  $a\{100\}$ , am Ende  $o\{111\}$ , seltener mit  $d\{101\}$ .  $(111) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = 52^\circ 14'$ ;  $(111) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = 77^\circ 0'$ ;  $(101) : (011) = 40^\circ 33'$ ,  $(101) : (\bar{1}01) = 58^\circ 42'$ . Ohne deutliche Spaltbarkeit. Negative Doppelbrechung. SELLA bei F. ROSE (*Untersuch. ammoniakal. Kobaltverb., Habilit.-Schrift, Heidelberg 1871*, 42). s. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig 1906*, I, 258). — Verliert bei  $100^\circ$  das gesamte H<sub>2</sub>O, CLEVE, bei  $110^\circ$  4.88% (ber. 5.07), die an der Luft schnell wieder aufgenommen werden. Größere Kristalle zerknistern nach dem Entwässern sehr heftig beim Erkalten und zerspringen in kleine undurchsichtige Stücke. Bei stärkerem Erhitzen entweicht NH<sub>3</sub> und bleibt trans-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] zurück. REISET. — L. in 4 T. W. bei  $16.5^\circ$ , REISET, CLEVE, leichter l. in heißem. REISET. Lösungswärme — 8756 cal. J. THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 16, (1877) 327). D. einer Lsg. der Konz. 7.166% : 1.05095. Lichtbrechungskoeffizient dieser Lsg. für Li 1.33993, Na 1.34217, Tl 1.34519; Mol.-Refraktion für Na  $\frac{\mu-1}{d}$  M (wo  $d = D$ , M = Mol.-Gew.) : 74.1. Danach liegt in der Verb. die Atomrefraktion des Pt zwischen 16.7 und 11.9. [Näheres im Original.] N. KURNAKOFF (*J. prakt. Chem.* [2] 52, (1895) 515). Die Gefrierpunktsniedrigung beträgt für eine 1.837% ig. Lsg. 0.275, woraus das Mol.-Gew. 301 ber. wird (statt 333.8). J. PETERSEN (*Z. physik. Chem.* 10, (1892) 580). Leitfähigkeit bei den Verd. (1 auf 1 g.-Mol.) 500, 1000 und 2000 : 247.6, 260.8 und 267.2. A. WERNER u. A. MIOLATI (*Z. physik. Chem.* 12, (1893) 50 [die Zahl für Verd. 1000 auch *Z. physik. Chem.* 14, (1894) 507]). — Aus der wss. Lsg. wird die Verb. durch A. und Ae. als weißes Kristallpulver abgeschieden. Alkalien treiben beim Erwärmen wenig NH<sub>3</sub> aus. REISET. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zers. langsam in der Kälte, augenblicklich bei  $40^\circ$  bis  $50^\circ$  in KCl und RCO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O. PEYRONE. HNO<sub>3</sub> löst bei gelindem Erwärmen unter Entw. roter Dämpfe zu [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. REISET. HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder Oxalsäure treiben unter B. der betreffenden Salze der Reihe das gesamte Cl als HCl aus. PEYRONE. Durch die Lsg. geleitetes Cl verwandelt in [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>. REISET. J bildet keine definierten Verb., sondern nur Gemenge. CLEVE (*a. a. O.*, 57). Hinterläßt beim Verdampfen mit überschüssiger HCl zur Trockne ein Gemenge von NH<sub>4</sub>Cl und trans-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. PEYRONE. FeCl<sub>3</sub> wird unter gleichzeitiger B. von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> (gef. 48.46% Pt, ber. 48.53) zu FeCl<sub>2</sub> reduziert. Saure SnCl<sub>2</sub>-Lsg. erzeugt einen voluminösen weißen Nd., der sich beim Erwärmen leicht löst und beim Erkalten wieder entsteht, dann aber SnO<sub>2</sub> enthält. Beim Erhitzen färbt sich die mit SnCl<sub>2</sub> gemischte Lsg. rot und scheidet unter gleichzeitiger B. von NH<sub>4</sub>Cl ein Gemenge von Pt und SnO<sub>2</sub> ab. BUCKTON (*Chem. Soc. Quart. J.* 5, 213; *Ann.* 84, 270; *J. B.* 1852, 426). Ag-Salze zers. unter Abscheidung von AgCl und B. der betreffenden Salze der Reihe. REISET. Kaliumamalgam bildet KCl und ein schwarzes Pulver, das Hg, Pt und viel NH<sub>3</sub> enthält: [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> + K<sub>2</sub>Hg<sub>x</sub> = 4NH<sub>3</sub>.PtHg<sub>x</sub> + 2KCl. PEYRONE. PtCl<sub>2</sub> bildet in wss. Lsg. sogleich grünes RPtCl<sub>4</sub>. PEYRONE. Bei der Einw. von H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> auf überschüssiges RCl<sub>2</sub> entsteht ein olivengrüner Nd. von 2[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>.PtCl<sub>4</sub>, REISET, mengt sich dem gebildeten RPtCl<sub>4</sub> etwas [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> bei. CLEVE (*a. a. O.*, 28). Das durch Zers. von RPtCl<sub>6</sub> gebildete oder direkt ausgefällte [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]PtCl<sub>4</sub> setzt sich mit RCl<sub>2</sub> (je 1 Mol.) um in RPtCl<sub>4</sub> und [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> (ebenfalls je 1 Mol.) (gef. 3.72 und 7.22 g RPtCl<sub>4</sub> statt 3.68 und 7.36, 2.07 und 4.45 g [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> statt 2.16 und 4.32). [Weitere Einzelheiten im Original.] A. COSSA (*Gazz. chim. ital.* 17, (1887) 10; auch *Atti di Torino* 22, (1887)). Ueberschüssiges H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> fällt ein braunrotes Kristallmehl, REISET, von RPtCl<sub>6</sub>. CLEVE.

		REISET.				PEYRONE.				CARLGREN u. CLEVE
		(1)				(1)	(2)			(7)
Pt	198	58.79	58.66	58.67	58.27	58.31	58.18	58.52	57.60	
4 N	56	16.63	16.76	16.47					16.92	
12 H	12	3.56	3.65	3.61	3.99	3.85	3.83	3.79		
2 Cl	71	21.02	20.93	21.25	20.99		20.81	20.90		
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]Cl <sub>2</sub>	337	100.00	100.00	100.00						
						CLEVE.				
Pt		198			55.77				55.27	
4 NH <sub>3</sub>		68			19.17					
2 Cl		71			19.99			19.77		
H <sub>2</sub> O		18			5.07			4.51		
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]Cl <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O		355			100.00					

$\beta$ ) *Zweites Isomeres* [2]. — Hat die Formel Pt(NH<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub>, ClCl, NH<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt. E. KOEFOED (Studier i Platsoforbindelserne, Kopenhagen 1888, 10 [I]; Danske Vidensk. Selsk. Skrift. [6] naturv. og mathem. Afdel. 4, (1886/88) 400 [II]). Hat die Formel Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, PtCl<sub>2</sub>, 4NH<sub>3</sub>. PEYRONE (Ann. 51, (1844) 1). — 1. Während das aus cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] und NH<sub>3</sub> erhaltene Salz der Formel RCl<sub>2</sub> [das obige erste Isomere] farblos ist, erhält man aus RPtCl<sub>4</sub> durch Einw. von NH<sub>3</sub> eine ebenso zusammengesetzte Verb. von gelber Farbe. (Ebenfalls gelb, und nicht farblos, sind R(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und RSO<sub>4</sub>, wenn man zu ihrer Darst. von RPtCl<sub>4</sub> und nicht von cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] ausgeht.) PEYRONE. — 2. Man kocht RPtCl<sub>4</sub> mit NH<sub>3</sub>, filtriert und läßt 24 Stunden über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in der Leere bei gelinder Wärme stehen. KOEFOED (I, 8; II, 398). — Bernsteinengelbe grünlich schimmernde Kristalle, die über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter deutlicher Gewichtsabnahme verwittern und das dabei verlorene W. an der Luft nicht wieder völlig aufnehmen. KOEFOED. Ein Vergleich des Gewichtsverlustes in % (p) von dem vorliegenden (I) und dem damit isomeren (II) Salz unter gleichen Verhältnissen ergibt unter der Glocke über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (A) und beim Erhitzen (B) in Zwischenräumen von x (Z) Tagen [die mit \*) bezeichneten Ziffern bedeuten Stunden]:

A	Z	7*)	12*)	2	2	2	3	3	3	60
	I	1.42	2.20	4.21	4.64	4.74	4.74	4.76	4.76	4.80
	II	0.76	1.59	1.91	3.16	3.37	3.51	3.60	3.68	3.98
B	t <sup>o</sup>	96	96	100	105	111	117	120		
	Z	1 <sup>3</sup> / <sub>4</sub>	2	2	3	1 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	2	3		
	I	4.78	4.85	5.02	5.06	5.16	5.31	6.04		
	II	3.87	3.91	4.06	4.13	4.16	4.36	5.31		

KOEFOED (I, 11; II, 401). Sll. in W. Wird aus der Lsg. durch A. unverändert ausgefällt. KOEFOED (I, 9; II, 399). PtCl<sub>2</sub> liefert 2 Mol. RPtCl<sub>4</sub>, konz. HCl Diplatosamminchlorid, Pt(NH<sub>3</sub>.Cl Cl, NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt [s. das mit trans-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] isomere Salz Koefoed's], [verd.?] HCl eine ziemlich bedeutende Menge [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl]Cl [1]. KOEFOED (I, 10; II, 400). — Gef. 5.10% H<sub>2</sub>O (ber. 5.12). Im wasserfreien Salz gef. 58.32% Pt, 21.08 Cl (ber. 58.34, 21.24). KOEFOED (I, 9; II, 399).

10. *Doppelchloride. Bzw. Chlorometallate.  $\alpha$ ) Mit Baryumchlorid. Bzw. Chlorobaryoat.* RBaCl<sub>4</sub> (?). — Scheint nicht darstellbar zu sein. BUCKTON (Chem. Soc. Quart. J. 5, 213; Ann. 84, 270; J. B. 1852, 426).

$\beta$ ) *Mit Zinkchlorid. Bzw. Chlorozinkoat.* RZnCl<sub>4</sub>. — Aus konz. Lsgg. von RCl<sub>2</sub> und von ZnCl<sub>2</sub>. Umkristallisieren und Reinigen durch Ausfällen mit A. und Trocknen bei 110°. — Farblose ll. Blättchen. BUCKTON.

		BUCKTON.		
Pt	198	41.86		41.66
4 NH <sub>3</sub>	68	14.38		
Zn	65	13.74		
4 Cl	142	30.02		30.02
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]ZnCl <sub>4</sub>	473	100.00		

γ) Mit Zinnchloriden. Bzw. Chlorostannate. γ<sup>1</sup>) Mit Stannochlorid. Bzw. Chlorostannat. RSnCl<sub>4</sub>(?). — Bei Zusatz einer sauren Lsg. von SnCl<sub>2</sub> zur Lsg. von RCl<sub>2</sub> entsteht ein voluminöser weißer, beim Erwärmen ll., beim Erkalten wieder ausfallender Nd., der SnO<sub>2</sub> enthält. Beim stärkeren Erwärmen färbt sich die Lsg. tiefrot und scheidet ein Gemenge von Pt und SnO<sub>2</sub> unter gleichzeitiger B. von NH<sub>4</sub>Cl ab. BUCKTON.

γ<sup>2</sup>) Mit Stannichlorid. Bzw. Chlorostannat. RSnCl<sub>6</sub>(?). — Läßt sich durch Fällung von RCl<sub>2</sub> mit SnCl<sub>4</sub> in stark saurer Fl. und Waschen des Nd. mit HCl und dann mit A. erhalten. BUCKTON. Es ist fraglich, ob es sich um ein Salz von Pt<sup>+</sup> oder Pt<sup>+++</sup> handelt. S. M. Jørgensen (ds. Handb., 6. Aufl., III, 1198).

δ) Mit Bleichlorid. Bzw. Chloroplumboat. RPbCl<sub>4</sub>. — Konz. wss. Lsgg. von RCl<sub>2</sub> und Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> oder Bleiacetat bilden einen weißen kristallinen in h. W. l. Nd. Man filtriert die Lsg. in h. W. noch h., läßt erkalten und trocknet bei 110° bis 120°. — Kleine perlglänzende vierseitige Blättchen. Zusatz von HCl befördert das Auskristallisieren. Bei 170° unzers. Unl. in A. und HCl. BUCKTON.

BUCKTON.					
Pt	198	32.19		32.67	
4 N	56	9.11		9.00	
12 H	12	1.95		2.13	
Pb	207	33.66	33.48		33.62
4 Cl	142	23.09	23.34	23.32	23.10
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]PbCl <sub>4</sub>	615	100.00			

ε) Mit Cobaltochlorid. Bzw. Chlorocobaltoat. RCoCl<sub>4</sub>. — Man trägt in eine überschüssige sd. fast gesättigte Lsg. von CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O allmählich fein zerriebenes RCl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O ein, wobei es sich zunächst löst, dann einen Nd. bildet, vermehrt die Abscheidung des Nd., indem man die Lsg. durch Erwärmen auf dem Wasserbade etwas konz. oder in h. Zustande mit konz. HCl versetzt, wäscht mit A. und Ae. und trocknet über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — Kristallinischer Nd. von blauen durchsichtigen rhomboidalen Täfelchen. Swl. in konz. HCl. Zerfällt beim Lösen in W. in CoCl<sub>2</sub> und RCl<sub>2</sub>. Mit überschüssigem W. erhält man eine rote Lsg., bei deren Konz. farblose Nadeln des weniger l. RCl<sub>2</sub> abgeschieden werden, die gewöhnlich mit einer geringen Beimengung eines gelben, fein kristallinischen, in W. wl. Prod. (trans-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> [im Original, wohl infolge eines Druckfehlers „β PtCl<sub>3</sub>·2NH<sub>3</sub>“]), wahrscheinlich des Zers.-Prod. von RCl<sub>2</sub>, versetzt sind. N. S. KURNAKOFF (Z. anorg. Chem. 17, (1898) 213; J. russ. phys. Ges. 29, 706; C.-B. 1898 I, 1159).

				KURNAKOFF.	
		Berechnet			Gefunden
Pt		42.03			42.55
Cl		30.60	30.56	30.59	

ζ) Mit Cuprichlorid. Bzw. Chlorocuproat. RCuCl<sub>4</sub>. — Hat die Formel Pt[NH<sub>3</sub>·NH<sub>3</sub>·Cl(Cl)<sub>2</sub>·Cu. C. W. BLOMSTRAND (Ber. 4, (1871) 49). — Man vermischt die konz. Lsgg. der Bestandteile und trocknet bei 100°. — Schön olivengrünes Pulver von gelben metallglänzenden Blättchen. Sd. W. zers., sodaß die Verb. nicht durch Umkristallisieren gereinigt werden kann. Wird vor dem Lösen in W. farblos; beim Erwärmen scheidet sich schweres körniges [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> ab. Die überstehende blaßgrüne Fl. gibt nach hinreichender Konz. auf Zusatz von A. einen grünlichen Nd. einer Verb. von RCl<sub>2</sub> mit CuCl: 2RCuCl<sub>4</sub>=RCl<sub>2</sub>·2CuCl + [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>. Eine ganz ähnliche Verb. entsteht aus RCl<sub>2</sub> und einer salzsauren Lsg. von CuCl. BUCKTON.

BUCKTON.					
Pt	198	41.99		41.65	41.37
4NH <sub>3</sub>	68	14.42			
Cu	63.5	13.47		14.39	13.90
4 Cl	142	30.12			
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]CuCl <sub>4</sub>	471.5	100.00			

r) Mit Mercurichlorid. Bzw. Chloromercuroat. RHgCl<sub>4</sub>. — Aus der Lsg. von RCl<sub>2</sub> durch HgCl<sub>2</sub>. Man trocknet bei 120°. — Voluminöses kristallinisches Salz, aus sd. W. (in dem es ll. ist) bei langsamem Erkalten federige Aggregate von kleinen Würfeln, bei schnellem perlglänzende Blättchen. Krist. regelmäßiger aus der sauren als aus der neutralen Lsg. Unl. in HCl. BUCKTON.

BUCKTON.				
Pt	198	32.58	32.49	32.65
4 NH <sub>3</sub>	68	11.18		
Hg	200	32.89		
4 Cl	142	23.35	23.37	23.23
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]HgCl <sub>4</sub>		608	100.00	

9) Mit Platinchloriden. Bzw. Chloroplatate. 9<sup>1</sup>) Mit Platochlorid. Bzw. Chloroplatoat. RPtCl<sub>4</sub>. 9<sup>1, α</sup>) Grüne Modifikation. — Magnus' grünes Salz. — Nach C. WELTZIEN (*Ann.* 97, (1856) 27) mit der Formel N<sub>2</sub>[H<sub>4</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt]Cl<sub>2</sub>, PtCl<sub>2</sub>. Nach PEYRONE und Späteren: Platodiammoniumplatinchlorür. Konstitution [im Hinblick auf Verb. 9<sup>1, β</sup>] vielleicht Pt = (Cl.Cl)(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.Cl.Cl = Pt. S. M. JÖRGENSEN u. S. P. L. SÖRENSEN (*Z. anorg. Chem.* 48, (1906) 441). Ueber die B. s. a. unter 9<sup>1, β</sup>).

1. Man übersättigt die Lsg. von braunem PtCl<sub>2</sub> in HCl mit NH<sub>3</sub> und läßt einige Zeit stehen. MAGNUS (*Pogg.* 14, (1828) 242). — 2. Man kocht die Lsg. von PtCl<sub>2</sub> mit viel Platinmohr und gibt NH<sub>3</sub> und A. zu. S. P. SHARPLESS (*Am. Chemist* 4, 46; *J. B.* 1873, 292). — 3. Man leitet durch eine lauwarme Lsg. von H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> so lange SO<sub>2</sub>, bis sie nicht mehr durch NH<sub>4</sub>Cl gefällt wird. Bei zu langem Durchleiten entfärbt sich die Fl. und eignet sich dann nicht mehr zur Darst. der Verb. Die hierauf zum Sieden erhitzte Fl. trübt sich nach Uebersättigung mit NH<sub>3</sub> und setzt die Verb. ab, die mit W. gewaschen wird. GROS (*Ann.* 27, (1838) 241; *Ann. Chim. Phys.* 69, (1838) 204). — 4. Man reduziert sd. H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>-Lsg. durch nicht überschüssiges SO<sub>2</sub>, löst NH<sub>4</sub>Cl in der h. Fl., läßt die Mutterlauge erkalten, dampft ein, krist. das ausfallende (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> aus NH<sub>4</sub>Cl-Lsg. um, erhitzt mit HCl und behandelt mit überschüssigem NH<sub>3</sub>. So rein. Die Mutterlauge liefert durch Einengen und langsames Erkalten fast ebenso viel RCl<sub>2</sub>. CLAUS (*Ann.* 107, 138; *J. B.* 1858, 213). — 5. Wird im Gemenge mit [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> erhalten, wenn man 95° w. Lsgg. von 4.14 g (1 Mol.) PtCl<sub>4</sub> in 60 ccm W. und 8.67 g (2 Mol.) RCl<sub>2</sub> in 120 ccm W. miteinander mischt. Gießt man sd. Lsgg. von 1 Mol. PtCl<sub>4</sub> in 100 ccm W. und 2 Mol. RCl<sub>2</sub> in 350 ccm W. zusammen, so bildet sich zuerst grünes RPtCl<sub>4</sub> und später [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>. A. COSSA (*Gazz. chim. ital.* 17, (1887) 6; *Atti di Torino* 22, (1887)). — 6. Beim Vermischen ziemlich konz. Lsgg. von H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> und RCl<sub>2</sub> [s. dieses, S. 439]. CLEVE (*Acta Upsal.* 6, (1866) No. 5, 28). — 7. Man fügt zu der Mutterlauge, aus welcher der größere Teil des RCl<sub>2</sub> [nach Darst. (2) auf S. 438] angeschossen ist, frisches (aus H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> durch SO<sub>2</sub> erhaltenes) PtCl<sub>2</sub> und wäscht die sogleich niederfallenden Nadeln mit Wasser. PEYRONE (*Ann.* 51, (1844) 22). — 8. Man gibt K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>-Lsg. zu wss. NH<sub>3</sub>. So rein, während nach der sonst üblichen Methode nur sehr ungenügende Ergebnisse erzielt werden. F. W. CLARKE u. M. E. OWENS (*Am. Chem. J.* 3, (1881) 351; *Chem. N.* 45, (1882) 62). — 9. Aus RPtCl<sub>6</sub> durch Einw. von K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>. COSSA (*a. a. O.*, 8). — 10. Man gibt K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> zu [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)Cl](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und kocht den Nd. mit der Mutterlauge, wobei die Verb. ungel. zurückbleibt. CLEVE (*a. a. O.*, 101). — 11. Man schüttelt [Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub>(<sup>α</sup>) oder [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.S.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]PtCl<sub>4</sub>(<sup>β</sup>) 3 bis 4 Stunden auf der Schüttelmaschine mit RCl<sub>2</sub>, filtriert und wäscht mit W., A. und Chloroform. L. TSCHUGAEFF u. W. SUBBOTIN (*Ber.* 43, (1910) 1202). — 12. Bei Einw. von NH<sub>3</sub> auf K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> bei Ggw. von NH<sub>4</sub>Cl [Näheres s. bei cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]] in einer Ausbeute von etwa 11%. L. RAMBERG (*Z. anorg. Chem.* 83, (1913) 34).

Grün. MAGNUS. Dunkelgrüne Nadeln. GROS. Von wechselndem Farbton. RAEWSKI; CLEVE (*a. a. O.*, 28). Mkr. kurze quer abgestumpfte platte und durchscheinende Prismen, CLEVE, oder Nadeln. PEYRONE. Rechtwinklige Prismen, dunkelgrün, wenn die größere Achse des Prismas mit dem Hauptschnitt des Nicols zusammenfällt, fast farblos in einer dazu senkrechten Richtung. COSSA. Bisweilen amorph. RAEWSKI. — Hinterläßt beim Glühen Platin, von dem ein Teil mit den Dämpfen des NH<sub>4</sub>Cl fortgeht, falls nicht Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> beigemischt wird. GROS. Unl. [fast unl., CLEVE] in W. HCl oder A. zers. nicht. MAGNUS. Die mol. Leitfähigkeit  $\mu$  beträgt bei den Verd. v (1 W. auf 1 g-Mol.)

$\nu$	4050	6750	20250	60750
$\mu$	566.67	640.56	647.32	650.90

Danach wird die Verb. in der Lsg. zers., woraus sich die anormalen Werte ergeben. N. DHAR (*Z. anorg. Chem.* 80, (1913) 52). NH<sub>3</sub> löst bei längerem Kochen zur RCl<sub>2</sub>. REISET. Kochen mit KOH entwickelt kein NH<sub>3</sub>. Sd. HCl oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nehmen kein NH<sub>3</sub> auf. GROS. HNO<sub>3</sub> bildet die chlorhaltigen Tetramminplatininitrate [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)Cl](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. GROS; RAEWSKI. Sd. NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-Lsg. liefert ein Gemisch verschiedener Körper, in dem vorherrschen R[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> [S. 445], [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. A. COSSA (*Ber.* 23, (1890) 2503; ferner *Mem. Accad. Torino* [2] 41, (1891) 1; *Atti dei Linc. Rend.* [4] 7, (1891) 1, 3; *Gazz. chim. ital.* 20, (1890) 725). Cl erzeugt [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]PtCl<sub>4</sub>, dann [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]PtCl<sub>6</sub>. GERHARDT. Ll. in h. wasserbad blaßgelbe, NH<sub>3</sub>, K, 43.93% Pt, C und H<sub>2</sub>O enthaltende Nadeln, und nach deren Entfernung prächtige Büschel von braunen, NH<sub>3</sub>, Pt und Cl enthaltenden Nadeln abscheidet. CLARKE u. OWENS. AgNO<sub>3</sub> färbt schnell rotbraun und bildet unl. Ag<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> nebst einer Lsg. von R(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (gef. 50.20% Pt, 3.23 H; ber. 50.75, 3.08). CLEVE (*a. a. O.*, 26). H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> liefert beim Kochen [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]PtCl<sub>4</sub> und PtCl<sub>2</sub>, die beide gel. bleiben. REISET.

	MAGNUS.	GROS.	RAEWSKI.	TSCHUGAEFF u. SUBBOTIN.	CLEVE.	DHAR.
				(10)	(11 $\alpha$ )	(11 $\beta$ )
4 N	56	9.25)				
12 H	12	1.98)	10.89		9.56	
2 Pt	396	65.39	65.65	65.36	63.88	64.94
4 Cl	142	23.38	23.46	23.05	22.92	23.04
						64.71
						64.61
						64.65

[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub> 606 100.00

Das von RAEWSKI untersuchte Salz war schmutziggrün, amorph. — Ein von REISET durch Behandeln von überschüssigem RCl<sub>2</sub> mit H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> erhaltenes grünes Salz, dem REISET die Zus. 2RCl<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> gibt (gef. 58.69% Pt, 10.90 N, 27.29 Cl; ber. 58.58, 11.05, 28.00), ist nach CLEVE ein Gemenge von RPtCl<sub>4</sub> mit [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>. [S. unter RCl<sub>2</sub> (S. 439).]

<sup>91.</sup>*Rote Modifikation.* — Hat vielleicht [s. 91, a)] die Konstitution Pt = ((NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.Cl)<sub>2</sub> = Pt. — Hauptbedingungen für die B. sind ziemlich starke Verd., Abwesenheit von K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> im K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> und neutrale oder ganz schwach ammoniakalische Fl. So geben Lsgg. von K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> und RCl<sub>2</sub>, die mehr als 1 g Salz in 100 ccm enthalten, stets das grüne Salz, schwächere aber, am besten solche, die höchstens 1 g Salz auf 1 l enthalten, das rote. Bei Anwendung des RCl<sub>2</sub> als feines Pulver ist starke Verd. nicht nötig. Selbst 1%ige K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>-Lsg. liefert mit feinst verteiltem RCl<sub>2</sub> noch das rote Salz, das dann freilich schnell grau oder graugrün wird. 1/2%ige Lsgg. beider Salze jedoch geben stets das grüne Prod. Beim Versetzen von 0.2 g feinst verteiltem RCl<sub>2</sub> mit 20 ccm 1%ig. frisch und in der Kälte bereiteter K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>-Lsg. bildet sich ausschließlich das rote, von 0.2 g sehr fein gepulvertem trockenem K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> mit 20 ccm einer 1%ig. Lsg. von RCl<sub>2</sub> ausschließlich das grüne Salz. Versetzt man 10 ccm RCl<sub>2</sub>-Lsg. (1:100) mit einigen Tropfen 10%ig. NH<sub>3</sub> und darauf mit 10 ccm K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>-Lsg., so erhält man das rote, ohne NH<sub>3</sub> das grüne Salz. Die Annahme, daß die B. des grünen Isomeren durch die Ggw. geringer Mengen K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> verursacht werde, wurde durch Verss. [Näheres im Original] bestätigt. — 1. Man löst 5 g K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>

und die aeq. Menge (4.2 g) RCl<sub>2</sub> in je 500 ccm k. W., verd. je 25 ccm der Lsg. mit 250 ccm W., gießt zusammen, wobei sich die Verb. fast sogleich abzusecheiden beginnt, fügt tropfenweise (besonders zuerst, so lange die M. des roten Nd. noch gering ist) zur trüben Fl. mit einer Pipette abwechselnd 25 ccm der 0.8%ig. RCl<sub>2</sub>- und der 1%ig. K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>-Lsg., bis die ganze Menge verbraucht ist, wobei man das Becherglas während der Rk. stets schaukelt, dekantiert nach Beendigung der Fällung und fast vollständigen Absetzen des Nd. sofort, mengt das Zurückbleibende mit seinem gleichen Vol. 95%ig. A., filtriert an der Saugpumpe, wäscht einige Mal mit 50%ig., dann mit 80%ig. A., bis das Filtrat chlorfrei ist, hierauf noch einige Male mit abs. A. und trocknet an der Luft. Ausbeute 6.9 g (ber. 7.2). — 2. Man behandelt cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]PtCl<sub>4</sub> auf dem Filter mit k. W., gibt zu 1 l des bräunlichen Filtrats 1 g RCl<sub>2</sub> in Gestalt des sehr feinen Pulvers, als welches das Salz aus seiner Lsg. durch abs. A. gefällt wird, und behandelt das ausgeschiedene rote Prod. wie bei (1) weiter. Die abgeessene Mutterlauge gibt nach dem Filtrieren und Versetzen mit etwas mehr der Lsg. des chamoisfarbigen Salzes weitere Ausbeute [β]. — Nach (1) rosenrot, kristallinisch, u. Mk. gewöhnlich nur sehr undeutliche schuppige Nadeln; nach (2, β) etwas dunkler, bei starker Vergrößerung deutliche kurze tetragonale Prismen mit der Pyramide zweiter Ordnung. — Trocken sehr beständig. Kochen mit W. färbt schnell dunkler und führt bei langem Kochen quantitativ in das grüne Isomere über. Die umgekehrte Umwandlung konnte nicht erzielt werden. Enthält, wie das Verhalten gegen AgNO<sub>3</sub>-Lsg. zeigt, die Ionen [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup> und PtCl<sub>4</sub><sup>-</sup>. Verhält sich auch gegen starkes NH<sub>3</sub>, Chlorwasser und andere Reagentien wie das grüne Salz. S. M. JÖRGENSEN u. S. P. L. SÖRENSEN (*Z. anorg. Chem.* 48, (1906) 441).

	JÖRGENSEN u. SÖRENSEN.		
2 Pt	389.6	65.00	64.99
4 NH <sub>3</sub>	68	11.34	
4 Cl	141.8	23.66	23.62
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]PtCl <sub>4</sub>	599.4	100.00	

**9<sup>2</sup>) Mit Platinichlorid. Bzw. Chloroplateat.** RPtCl<sub>6</sub>. — Bildet sich als rotes schweres kristallinisches Prod., wenn man RCl<sub>2</sub> mit überschüssigem PtCl<sub>4</sub> behandelt. REISER (*Ann. Chim. Phys.* [3] 11, (1844) 417). So entsteht [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]PtCl<sub>4</sub>. CLEVE (*Acta Upsal.* 6, (1866) Nr. 5, 27). — Bildet sich stets, wenn man bei gewöhnlicher Temp. möglichst neutrale PtCl<sub>4</sub>-Lsg. oder besser Na<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>-Lsg. zu einer Lsg. von RCl<sub>2</sub> fügt. A. COSSA (*Gazz. chim. ital.* 17, (1887) 3 [I]; *Ber.* 20, (1887) 462; *Atti di Torino* 22, (1887)). Die primäre B. der Verb. hängt nur von der Temp. ab und nicht von den Mengen der reagierenden Verb. Doch beeinflusst die Verschiedenheit dieser Mengen die spätere Zersetzlichkeit der Verb. [Näheres im Original.] Bei mehr als etwa 60° bilden sich [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]PtCl<sub>4</sub>, oder grünes RPtCl<sub>4</sub> und [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>. [S. diese.] COSSA (I, 5). — Man läßt wss. verd. auf 0° abgekühlte Lsgg. von aequimolekularen Mengen Na<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> und RCl<sub>2</sub> aufeinander wirken, sammelt den Nd. sofort auf einem Filter, wäscht mit k. W. unter Absaugen und trocknet in der Leere über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. COSSA (I, 6). — Gelb, amorph. Zers. sich bei gewöhnlicher Temp. in längerer oder kürzerer Zeit, sofort beim Kochen, in [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]PtCl<sub>4</sub>, wenn man bei der Darst. die beiden Ausgangskörper in aequimol. Mengen oder PtCl<sub>4</sub> im Ueberschuß angewendet hat, oder in grünes RPtCl<sub>4</sub> und [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>, wenn bei der Darst. RCl<sub>2</sub> im Ueberschuß zugegen war. COSSA (I, 3). Daß die Verb. die oben angegebene Konstitution hat, geht aus ihrem Verhalten gegen K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> hervor: RPtCl<sub>6</sub> + K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> = RPtCl<sub>4</sub> + K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> (gef. 2.86 g RPtCl<sub>4</sub> und 2.40 g K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, ber. 2.99 und 2.42). [Weitere Erörterungen im Original.] — Gef. 8.49% N, 57.97 Pt, 31.57 Cl (ber. 8.37, 58.09, 31.72). COSSA (I, 8).

11. *Chloroplateat mit Dinitratotetramminplatinichloroplateat oder mit Dinitratodichlorodiamminplatin* 2RPtCl<sub>4</sub>[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]PtCl<sub>4</sub> oder 5RPtCl<sub>4</sub>, 2[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>](?). — [Die letzte Formel gibt S. M. JÖRGENSEN (*ds. Handb.*, 6. Aufl., III, 1157). — Man versetzt die Lsg. von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)Cl](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit einer

verd., mit HNO<sub>3</sub> stark angesäuerten Lsg. von PtCl<sub>2</sub>. E. A. HADOW (*J. Chem. Soc.* [2] 4, 345; *J. B.* 1866, 274; *J. prakt. Chem.* 100, (1867) 32). — 2. Man behandelt RPtCl<sub>4</sub> mehrere Stunden mit der stark verd. und stark salpetersauren Lsg. von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)Cl](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, wobei ersteres unter bedeutender Volumvergrößerung schön kupferfarben wird. Gleichzeitig bilden sich R(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Letzteres läßt sich durch Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ersteres durch HNO<sub>2</sub> nachweisen. HADOW. Die Gleichung der Rk. wäre: 6[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub> + 2[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)Cl](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 4HNO<sub>3</sub> = 5[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub> + 2[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] + [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 4[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O + 2H. Weil HADOW in der Formel von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)Cl](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 1 At. H zu wenig annimmt, übersieht er, daß hier H frei werden muß. JÖRGENSEN. — Kupferfarbene moosartige M., dem Kaliumplatoplatinicyanid sehr ähnlich. Zerfällt beim Kochen mit W. in RPtCl<sub>4</sub> und in gleiche Mol. R(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und PtCl<sub>4</sub>. Das so abgechiedene RPtCl<sub>4</sub> enthält 40 von den 60.9% Pt des Salzes. HADOW. Es fragt sich, in welcher Form das PtCl<sub>4</sub> bei der Zers. auftritt, und ob überhaupt R(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und PtCl<sub>4</sub> neben einander in Lsg. sein können. JÖRGENSEN. — Enthält nach (1) 62 bis 56% Pt (ber. 60.9) und gleiche At. Pt und Cl, nach (2) 59.2 Pt. HADOW.

12. *Chlorid-Platosulfit-Platochlorid*. 2RCl<sub>2</sub>, PtSO<sub>3</sub>, PtCl<sub>2</sub>(?). — Bei Darst. von RPtCl<sub>4</sub> mit PtCl<sub>2</sub>, das aus H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> durch etwas überschüssiges SO<sub>2</sub> bereitet war, wurde ein „taubenfarbiger“ Nd. erhalten, der beim Kochen mit HCl grün wurde und nach dem Umkristallisieren aus W. 64.6% Pt und außerdem SO<sub>2</sub> enthielt. HADOW.

13. *Trichloroamminplatoate*. R[PtACl<sub>3</sub>]<sub>2</sub>, wo A = Ammoniak oder Amin.  
 α) A = Ammoniak. R[Pt(NH<sub>3</sub>)Cl<sub>3</sub>]<sub>2</sub>. — 1. Man behandelt mehr als 10 g RPtCl<sub>4</sub> wiederholt mit konz. NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-Lsg. und hört mit dem Kochen auf, sobald die braune Farbe der Lsg. in eine hellgelbe umschlägt. Die Darst. der Verb. nach (1) ist unsicher. A. COSSA (*Ber.* 23, (1890) 2504; ferner *Mem. Accad. Torino* [2] 41, (1891) 1 [I]; *Atti dei Linc.* [4] 7, (1891) I, 3; *Gazz. chim. ital.* 20, (1890) 725). — 2. Besser (schon von COSSA (I, 22) erwähnt): Man erhitzt 2 g cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] mit 150 cem n. HCl (etwa 20 Mol.) auf dem Wasserbade in einer von dem Gemisch fast ganz gefüllten und mit einem Uhrglas bedeckten Flasche, bis eine Probe beim Abkühlen auf gewöhnliche Temp. kein cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] mehr ausscheidet (30 bis 36 Stunden), läßt erkalten, fügt wss. RCl<sub>2</sub> (wenig mehr als 1 Mol. auf 2 Mol. cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]) hinzu, wäscht mit k. W. bis zur neutralen Rk., dann einmal an der Saugpumpe mit A. und trocknet an der Luft. Ausbeute 2.50 und 2.55 g (ber. 3 g). Das aus der Mutterlange beim weiteren Verdunsten erhaltene Salz ist nicht mehr rein. Bei zu langem Kochen bildet sich etwas (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>, sodaß das dann erhaltene Prod. etwas RPtCl<sub>4</sub> enthält. S. M. JÖRGENSEN (*Z. anorg. Chem.* 24, (1900) 171 [I]). — Gelbe, dem Musivgold ähnliche [aus sd. Lsg., COSSA] glänzende Blättchen. JÖRGENSEN. U. Mk. quadratische Tafeln mit den optischen Eigenschaften dimetrischer Körper. D. 3.61. 100 T. W. von 17° lösen kaum 0.34 T., beim Kochen 1.82 T. unl. in Alkohol. NH<sub>3</sub> im Ueberschuß verwandelt beim Kochen völlig in RCl<sub>2</sub>. Oxydationsmittel (Cl, KMnO<sub>4</sub>, PtCl<sub>4</sub>) führen teilweise in [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> über. Aus quantitativen Verss. über diese Einw. geht hervor, daß in der Verb. das gesamte Pt als Pt<sup>+</sup>, und daß im Mol. 1/3 des Pt als RCl<sub>2</sub> enthalten ist, daß dieses RCl<sub>2</sub> mit einer andern Substanz verbunden ist, die 2/3 des gesamten vorhandenen Pt und Cl und 1/3 des NH<sub>3</sub> enthält, und daß diese Substanz unter Aufnahme von Cl eine in W. l. Verb. des Pt zu bilden vermag. [Ueber die Struktur der Gruppe [Pt(NH<sub>3</sub>)Cl<sub>3</sub>] s. das Original.] — Gef. 36.40% [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> (ber. 37.12). COSSA.

β) A = Aethylamin. R[Pt(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)Cl<sub>3</sub>]<sub>2</sub>. — Man gibt zu 90° w. Lsg. von 10 g K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> in 150 cem W. 9 cem von 33% ig. wss. Aethylamin, filtriert, säuert schwach mit HCl an, versetzt mit Ueberschuß von RCl<sub>2</sub>, filtriert, konz. in der Leere über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und krist. wiederholt aus W. um. Ausbeute im Mittel etwa 2.5 g. — Aeußerst feine schiefe Prismen. ll. in W., unl. in A. Die Lsg. gibt mit K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> grünes RPtCl<sub>4</sub> und [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)Cl<sub>3</sub>]K; verwandelt sich mit überschüssigem Aethylamin in ein Gemisch von [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> und RCl<sub>2</sub>. — Gef. 60.88% Pt, 21.92 Cl (ber. 61.15, 22.26). A. COSSA (*Gazz. chim. ital.* 22, (1892) II, 620 [I]; *Z. anorg. Chem.* 2, (1892) 193 [II]).

γ) *A* = *Pyridin*. R[Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)Cl<sub>3</sub>]<sub>2</sub>. — 1. Man gibt zu wss. K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> (10 g in 300 ccm W.) die aeq. Menge reinen Pyridins (1.9 g), wobei neben [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> in überwiegender Menge cis-[Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], das sich ausscheidet, entsteht, **filtriert**, nachdem jede Spur von freiem Pyridin verschwunden ist (bei gewöhnlicher Temp. mindestens 48 Stdn.), fügt zum Filtrat, das [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)Cl<sub>3</sub>]K, unverändertes K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> und wahrscheinlich auch [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>3</sub>]Cl und [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> enthält, überschüssiges RCl<sub>2</sub>, **filtriert** von unl. grünem RPtCl<sub>4</sub> ab und engt bei gelinder Wärme ein. Ausbeute bei Einw. des Pyridins bei gewöhnlicher Temp. 1.7, bei 90° 2.6 g. COSSA (II, 188). — 2. Man erhitzt 13.56 g wasserfreies Pyridinchlorhydrat, 24.36 g K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> und 230 ccm W. 12 Stunden auf dem Wasserbade in einem mit Uhrglas bedeckten Kolben, läßt erkalten, **filtriert** vom abgeschiedenen cis-[Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (6.9 g) ab und versetzt die Lsg. mit 7.5 g RCl<sub>2</sub>. Aus dem erhaltenen reichlichen Nd. werden 1.85 g RPtCl<sub>4</sub> und 14.04 g der Verb. gewonnen. Man krist. aus schwach salzsaurem W. um. S. M. JÖRGENSEN (*Z. anorg. Chem.* 25, (1900) 357 [II]). — Nach (1) dünne rhomboedrische Blättchen. COSSA. Nach (2) orangegelbe ziemlich große Kristalltafeln. JÖRGENSEN (II). Wl. in k. W., bedeutend löslicher in kochendem. K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> gibt [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)Cl<sub>3</sub>]K, woraus die Richtigkeit der obigen Formel folgt. COSSA.

Berechnet	COSSA.		JÖRGENSEN.	
	nach	(1)	Gefunden	(2)
Pt 57.11		57.19		57.03
Cl 20.79		20.71		20.87

δ) *A* = *Aethylen*. R[Pt(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)Cl<sub>3</sub>]<sub>2</sub>. — Man kocht schwach 10 g Na<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, xH<sub>2</sub>O (noch besser verläuft die Rk. bei Verwendung von entwässertem Na<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>) mit 100 ccm abs. A. in einer konischen Flasche mit Rückflußkühler auf dem Wasserbade so lange, bis konz. NH<sub>4</sub>Cl-Lsg. die Lsg. nicht mehr fällt (etwa 10 Stunden), **filtriert** von ausgeschiedenem NaCl (1.81 u. 1.905 g NaCl statt 2.08) ab, vermischt das Filtrat mit dem gleichen Vol. k. W., versetzt nach völligem Abkühlen durch k. W. mit einer Lsg. von 3.5 g RCl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O in 25 ccm W., wäscht mit k. 45%ig. A., dann mit konz. und trocknet an der Luft. Ausbeute 5.6 g. Aus der Mutterlauge erhält man beim freiwilligen Verdunsten im Zug noch mehr Salz, das großkristallinisch ist und von einer dunkleren Verunreinigung durch Schwemmen mit 45%ig. A. leicht getrennt werden kann. Gesamtausbeute 7.1 bis 7.5 g (ber. 8.2). — Blaßgelber diamantglänzender Nd. von dünnen Blättchen, die u. Mk. zerrissen und ohne erkennbare Gestalt sind. Geht bei kurzem Stehen in einen rein gelben, weit weniger voluminösen, glänzend kristallinischen, sehr schweren Nd. von anscheinend spitzen Rhomboedern oder vielleicht monoklinen Tafeln über. Nach dem Trocknen an der Luft gewichtskonstant über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. L. in mehreren 100 T. k. W. Reines oder ganz schwach salzsaures W. (10 ccm W. und 1 Tropfen n. HCl) scheidet reichlich Pt (41.81%, ber. für 2/3 des vorhandenen 42.3) aus und liefert unter schwacher Entw. von Gas eine farblose, das gesamte [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> als solches enthaltende Lsg. (mit 21.19% Pt, ber. für 1/3 des vorhandenen 21.15). Kann aus h. n. HCl umkrist. werden, muß dann aber nach dem Erkalten im Dunklen sogleich abfiltriert werden, da es im Licht unter der Fl. allmählich zers. wird, wahrscheinlich nach R[Pt(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)Cl<sub>3</sub>]<sub>2</sub> + 2HCl = RPtCl<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> + 2C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. JÖRGENSEN (I, 165).

	Berechnet		JÖRGENSEN.	
	Gefunden		Gefunden	
3 Pt	585	63.45		63.33
6 Cl	213	23.10		23.15

ε) *A* = *Allylkohol*. R[Pt(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>OH)Cl<sub>3</sub>]<sub>2</sub>. — Man versetzt die Lsg. von 5 g K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> in 15 ccm w. W. mit 3 ccm Allylkohol, erhitzt einige Minuten zum Sieden, gießt von einer Spur abgeschiedenem Pt ab, läßt auf



gewöhnliche Temp. abkühlen, versetzt mit einer Lsg. von 21 g RCl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O in 5 ccm lauwarmem W., kühlt mit Eiswasser, filtriert, wäscht mit eiskaltem W., 50%ig. A., abs. A. und Ae. und trocknet an der Luft. Ausbeute 4.1 g. Die gelbe Mutterlauge gibt nach Versetzen mit viel A. fast reines KCl. — Strohgelbes Kristallpulver, u. Mk. verfilzte Nadeln. Zil. in W., leichter in w. als in k. Kochen zers. die wss. Lsg. unter Abscheidung von Pt (annähernd  $\frac{3}{4}$  des vorhandenen). [Näheres im Original.] Wird beim Umkristallisieren aus verd. HCl zum Teil in RPtCl<sub>4</sub> umgewandelt, beim Kochen schnell. — Gef. 59.53% Pt, 7.02 C, 21.32 Cl (ber. 59.57, 7.33, 21.69). E. BILLMANN (*Ber.* **33**, (1900) 2198).

14. *Bromid*. RBr<sub>2</sub>, xH<sub>2</sub>O. a) *Ohne Angabe des Wassergehalts*. — Durch Behandlung von RSO<sub>4</sub> mit BaBr<sub>2</sub>. — Würfel. Kochen zers. (Gegensatz zu RJ<sub>2</sub>) nicht. J. REISET (*Ann. Chim. Phys.* [3] **11**, (1844) 426). [Weitere Angaben fehlen.]

β) *Mit 1 $\frac{1}{2}$  Mol. H<sub>2</sub>O*. — Man zers. RSO<sub>4</sub> mit der ber. Menge BaBr<sub>2</sub>, läßt das Filtrat neben konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verdunsten und preßt zwischen Papier ab. — Vierseitige rechteckige flache durch Domen zugeschärfte Prismen oder Tafeln. — Verwittert an trockner Luft. Verliert bei 100° sein H<sub>2</sub>O. Ll. in Wasser. P. T. CLEVE (*Acta Upsal.* **6**, (1866) No. 5, 29),

			CLEVE.	
2Pt	396	43.70	43.92	43.75
8NH <sub>3</sub>	136	15.02		
4Br	320	35.32	34.88	34.82
3H <sub>2</sub> O	54	5.96	6.27	6.41
<hr/>				
2[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]Br <sub>2</sub> , 3H <sub>2</sub> O	906	100.00		

15. *Platobromid*. *Bzw. Bromoplatoat*. RPtBr<sub>4</sub>. — Aus R(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und K<sub>2</sub>PtBr<sub>4</sub>, 2H<sub>2</sub>O in wss. Lsg. — Intensiv grün. Wl. oder fast unlöslich. — Gef. 50.41% Pt, 41.76 Br (ber. 50.10, 41.13). E. BILLMANN u. A. C. ANDERSEN (*Ber.* **36**, (1903) 1568).

16. *Tribromoallylalkoholplatoat*. R[Pt(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>OH)Br<sub>3</sub>]<sub>2</sub>. — Man versetzt die Lsg. von 7 g K<sub>2</sub>PtBr<sub>4</sub>, 2H<sub>2</sub>O und 7 g KBr in 10 ccm W. mit 3 ccm Allylalkohol, erhitzt zum Sieden, läßt, wenn die anfangs braunrote Lsg. weinrot geworden ist, abkühlen, fügt eine k. Lsg. von 2 g RCl<sub>2</sub> in 10 ccm W. hinzu, filtriert, wäscht mit W. und A., saugt scharf ab und trocknet an der Luft. — Gelbes Kristallpulver. Etwas rötlicher als die strohgelbe Cl-Verb. [s. 446]. U. Mk. verfilzte Nadeln. Läßt sich aus w. W. umkristallisieren. Kochen mit W. zers. Cinchoninsulfat-Lsg. gibt einen gelben Nd. — Gef. 47.07% Pt, 37.94 Br (ber. 46.80, 38.42) BILLMANN u. ANDERSEN (*a. a. O.*, 1569).

17. *Jodid*. RJ<sub>2</sub>. — 1. Man übergießt PtJ<sub>2</sub> [s. 323] im geräumigen Erlenmeyerkolben mit verd. NH<sub>3</sub> (auf 1 Mol. PtJ<sub>2</sub> 1000 ccm W. und 500 ccm NH<sub>3</sub>, D. 0.91), schüttelt, gießt, wenn das schwarze Pulver gelb geworden ist, die dreifache Menge des anfangs verwendeten W. hinzu, bedeckt mit einem Uhrglase, erhitzt unter häufigem Schütteln auf Asbest zum gelinden Sieden, bis nur ein kleiner schwarzer Rest bleibt ( $\frac{1}{2}$  bis 1 Stunde), filtriert, engt auf dem Wasserbad unter zeitweisem Zusatz von etwas konz. NH<sub>3</sub> ein und läßt erkalten. Ausbeute quantitativ. L. RAMBERG (*Z. anorg. Chem.* **83**, (1913) 37). — 2. Man fällt frische konz. BaJ<sub>2</sub>-Lsg. durch die ber. Menge RSO<sub>4</sub> in sd. gesättigter Lsg., filtriert noch heiß und läßt stehen. REISET (*a. a. O.*, 425). — 3. Aus trans-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>J<sub>2</sub>] und NH<sub>3</sub>. REISET. — Perlglänzende Blätter, die sich an der Luft zu färben scheinen. Das trockne verändert sich nicht bei 120°. Die Lsg. liefert beim Kochen unter NH<sub>3</sub>-Entw. trans-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>J<sub>2</sub>]. REISET.

			REISET.	
Pt	198	38.03	37.86	37.80
4N	56	10.91	10.93	
12H	12	2.36		
2J	254	48.70		
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]J <sub>2</sub>		520	100.00	

18. *Doppeljodid. Mit Mercurijodid. Bzw. Jodomercuroat.* R(HgJ<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. —  
 1. Man fällt RCl<sub>2</sub> mit Kaliummercurijodid und trocknet neben H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. —  
 2. Man schüttelt [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]J<sub>2</sub> mit Hg und W. bis zur Entfärbung, kocht  
 längere Zeit mit dem abgeschiedenen HgJ, läßt das Filtrat erkalten und  
 trocknet über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — Citronengelbe mehrere mm lange schief abge-  
 schnittene, parallel zusammengewachsene und daher gezahnt erscheinende  
 Nadeln. Aeußerst wl. in k. W. Kochen zers. teilweise unter Abscheidung von  
 rotem HgJ<sub>2</sub>. Das Filtrat scheidet das unzers. Salz wieder ab (gef. 13.7, ber. 13.87%  
 Hg). Die davon abfiltrierte Fl. setzt auf Zusatz von Kaliummercurijodid  
 noch mehr der Verb. ab. S. M. JÖRGENSEN (*ds. Hand.*, 6. Aufl., III, 1214).

			JÖRGENSEN.	
Pt	198	13.87	13.74	13.70
4NH <sub>3</sub>	68	4.76		
2Hg	400	28.01		
6J	762	53.36	53.38	
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ](HgJ <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		1428	100.00	

19. *Saures Phosphat.* 4RHPO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O. — H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> fällt die Lsg. von RCl<sub>2</sub>  
 nicht. Durch Neutralisieren mit NH<sub>3</sub> wird zuweilen ein Nd. der Verb. 20, β)  
 erhalten, zuweilen keiner. In letzterem Falle scheidet dann A. Kri-  
 stallschuppen ab, die man aus h. W. umkristallisiert und durch Abpressen  
 zwischen Papier trocknet. Farblose oder schwach gelbliche, ziemlich  
 große Tafeln. Völlig luftbeständig. Verliert bei 115° 4 Mol. H<sub>2</sub>O (gef.  
 4.80%, ber. 4.63) ohne sonstige Veränderung. Zll. in sd., zwl. in k. W. AgNO<sub>3</sub>  
 fällt gelb. Br fällt beim Eintropfen in die h. Lsg. sogleich hellgelbes  
 schweres kristallinisches [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)]Br<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (gef. 40.97% Pt, 17.19 Br,  
 15.21 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; ber. 41.50, 16.77, 14.89). Die Mutterlauge scheidet zuerst die Verb.  
 [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>][Br<sub>2</sub>] ab (gef. 33.93% Pt, 53.91 Br; ber. 33.78, 54.61), dann gelbe platte  
 Nadeln von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>](H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. P. T. CLEVE (*Acta Upsal.* 6, (1866)  
 No. 5, 36).

			CLEVE.		
4Pt	792	51.49	51.44	51.44	51.54
16N	224	14.57	14.64		
2P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	284	18.47	18.78	19.47	19.51
62H	62	4.03			
110	176	11.44			
4[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]HPO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O		1538	100.00		

20. *Doppelphosphate. Mit Ammoniumphosphaten.* α) 2RHPO<sub>4</sub>·2(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>,  
 2H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·9H<sub>2</sub>O(?). — Durch Verdunsten der Lsg. von β) in h. W. im Wasserbade, bis kein NH<sub>3</sub>  
 mehr fortgeht. Man trocknet über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — Rechtwinklige Tafeln. Verliert neben H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
 1.58%, bei 100°, wo es schm., 5.92% an Gew. Weit leichter l. als β). CLEVE (*a. a. O.*, 38).

	Berechnet	CLEVE.	
		Gefunden	
Pt	25.67	24.97	25.38
N	10.90		10.65
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	36.84	38.28	38.01

β) RNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>·(NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·4(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O(?) — Wurde nur einmal erhalten  
 bei Zusatz von konz. wss. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> und hierauf von überschüssigem NH<sub>3</sub> zu einer konz. Lsg.  
 von RCl<sub>2</sub>. — Voluminöse Fällung von mkr. dünnen flachen Nadeln mit quer abgestumpften  
 oder zweiflächig zugespitzten Enden. Schm. bei 100° unter Verlust von NH<sub>3</sub>. Verliert  
 neben H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> viel NH<sub>3</sub>. Sl. in W. unter Entw. von NH<sub>3</sub> zu α). — Enthält (neben H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
 getrocknet) 19.92% Pt, 16.85 N, 41.85 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (ber. 19.91, 16.90, 42.86). CLEVE.

21. *Karbonate.* α) *Normal.* RCO<sub>3</sub>,H<sub>2</sub>O. — Bildet sich, wenn die wss. Lsg. von R(OH)<sub>2</sub> aus der Luft CO<sub>2</sub> anzieht, REISET (*Ann. Chim. Phys.* [3] 11, (1844) 425), oder wenn man RCl<sub>2</sub> mit wss. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> auf 40° bis 50° erwärmt. PEYRONE (*Ann.* 51, (1844) 14).

β) *Sauer.* β<sup>1</sup>) 2RCO<sub>3</sub>,H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. *Bzw.* RCO<sub>3</sub>,R(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. — Die letztere Formel entspricht [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>4</sub>]CO<sub>3</sub>,[Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>4</sub>](HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, wie S. G. HEDIN (*Om pyridinens Platinabaser, Dissert., Lund 1886*, 39) die Pyridin-Verb. schreibt. — Beim Erhitzen der Lsg. von β<sup>2</sup>) — Weiße Kristallmasse von bitterem Geschmack. Fängt bei 200° an, sich zu zers. Löslicher als β<sup>2</sup>) zu einer alkal. Flüssigkeit. REISET (*a. a. O.*, 424).

β<sup>2</sup>) RCO<sub>3</sub>,H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. *Bzw.* R(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. — Man sättigt die k. konz. Lsg. von R(OH)<sub>2</sub> mit CO<sub>2</sub>. — Weißes, an den Gefäßwänden haftendes Kristallpulver. Trocknes wird bei 120° nicht zers. Kochen mit W. liefert β<sup>1</sup>). Die Lsg. reagiert selbst bei Ueberschuß von CO<sub>2</sub> alkal. REISET (*a. a. O.*, 425).

		REISET.			
	Pt	198	50.86	50.83	50.80
	4 N	56	14.50	14.24	
	14 H	14	3.60	3.76	
	2 C	24	6.18	6.47	
	6 O	96	24.76		
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]CO <sub>3</sub> ,H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		388	100.00		

22. *Oxalate.* α) *Normäl.* RC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. — 1. Man vermischt w. konz. Lsgg. von RCl<sub>2</sub> und (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, kühlt ab und reinigt durch Umkristallisieren. CLEVE (*a. a. O.*, 42). — 2. Man kocht helles [α] oder dunkles [β] CaPt(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub> mit NH<sub>3</sub> (im zweiten Falle erfolgt die Rk. schneller und unter B. eines grünlichen Zwischen-Prod.), filtriert vom CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ab und läßt die Lsg. verdunsten. H. G. SÖDERBAUM (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 45, (1888) 124 [II]). — 3. Man behandelt helles [α] oder dunkles [β] CaPt(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub> mit k. NH<sub>3</sub>, läßt im verschlossenen Kolben 4 bis 5 Tage stehen, läßt das überschüssige NH<sub>3</sub> freiwillig verdunsten, zieht mit k. W. aus und läßt die Lsg. verdunsten. SÖDERBAUM. — Nach (1) farblose äußerst feine, buschförmig zu halbkreisförmigen Aggregaten gruppierte Nadeln. CLEVE. Nach (2) und (3) weißes, bisweilen etwas gelbliches kristallinisches Pulver von feinen Nadeln. SÖDERBAUM. Ll. in h., wl. in k. Wasser. CLEVE.

Berechnet		CLEVE.		SÖDERBAUM.			
				Gefunden			
	nach	(1)	(2, α)	(2, β)	(3, α)	(3, β)	
Pt	55.92	55.61	55.48	55.20	56.00	56.10	
N	15.98		16.03	16.15	15.80	15.75	
H	3.39	3.43					
C	6.78	6.54					

Die Zahl für N ber. von SÖDERBAUM, die übrigen von CLEVE.

β) *Sauer.* β<sup>1</sup>) R(HC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. — Aus RCl<sub>2</sub> und überschüssiger Oxalsäure. — Nach dem Umkristallisieren farblose kurze Nadeln. Ueber H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und bei 100° unverändert. Zwischen 130° und 160° zers. Ll. in h. W., wl. in kaltem. CLEVE (*a. a. O.*, 43).

Berechnet		CLEVE.			
		Gefunden			
Pt	44.58	44.45	44.72	44.42	
H	3.15				3.11
C	10.81				10.29
					3.24
					10.60

$\beta^2$ ) R(HC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (?). — Beim Versetzen der Lsg. von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)Br](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [s. dieses] mit nicht überschüssiger Oxalsäure erhält man unter Entw. von CO<sub>2</sub> citronengelbe Kristalle von wechselnder Zus., aus deren Mutterlauge nach dem Abkühlen beim Verdunsten indigoblau sechsstellige diamantglänzende Tafeln in sehr geringer Menge, aus der Mutterlauge davon bei weiterem Eindunsten die Verb. — Farblose ziemlich große platte Prismen. Schm. beim Erhitzen. — Gef. 38.29% Pt, 3.26 H, 13.22 C (ber. 37.06, 3.00, 13.48). CLEVE (a. a. O., 104).

23. *Platooxalat. Bzw. Oxalatoplatoat.* RPt(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.  $\alpha$ ) *Wasserfrei.* [Es erscheint fraglich, ob die Verb. in diese Reihe gehört.]  $\alpha^1$ ) *Helle Modifikation.* — Aus hellem Na<sub>2</sub>Pt(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 5H<sub>2</sub>O und RCl<sub>2</sub>. — Schwefelgelbes glitzerndes kristallinisches Pulver. D. 3.51. H. G. SÖDERBAUM (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 42, (1885) No. 10, 36 [I]; *Studier öfver platooxalylföreningar, Dissert., Upsala* 1888).

$\alpha^2$ ) *Dunkle Modifikation.* — Wie  $\alpha^1$ ) aus dunklem Na<sub>2</sub>Pt(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 4H<sub>2</sub>O. — Dunkelblauer kristallinischer Nd. D. 3.48. SÖDERBAUM (I).

		SÖDERBAUM.				SÖDERBAUM.	
		Berechnet	Gefunden			Berechnet	Gefunden
$\alpha^1$ )				$\alpha^2$ )			
N	8.83	9.00		N	8.83	8.67	
Pt	61.51	61.33		Pt	61.51	61.22	

$\beta$ ) *Mit 1 Mol. H<sub>2</sub>O.* — 1. Man versetzt k. Lsg. von H<sub>2</sub>Pt(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O [s. 335] tropfenweise mit k. NH<sub>3</sub> bis zur schwach alkal. Rk., erwärmt gelinde und läßt stehen. SÖDERBAUM (I). — 2. Beim Behandeln von Alkaliplatooxalaten, X<sub>3</sub>Pt(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, in der Kälte mit wenig NH<sub>3</sub>. SÖDERBAUM (I). — 3. Man läßt k. NH<sub>3</sub> 4 bis 5 Tage auf helles [ $\alpha$ ] oder dunkles [ $\beta$ ] CaPt(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub> im verschlossenen Kolben einwirken, läßt das überschüssige NH<sub>3</sub> freiwillig verdunsten, zieht mit k. W. aus, filtriert die Lsg. von RC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [s. 449] ab, zieht mit sd. W. aus, wobei man zuerst eine Lsg. der Verb. (später löst sich cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)] [s. dieses]) erhält und reinigt durch Umkristallisieren, bis das Prod. kein helles [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)] mehr beigemischt enthält. SÖDERBAUM (II, 125). — Nach (1) und (2) schwarzgrüne kleine kugelförmige Kristallaggregate, SÖDERBAUM (I), nach (3) Pulver dunkler grünlicher feiner mkr. Nadeln. HCl führt glatt in RPtCl<sub>4</sub> über. SÖDERBAUM (II).

		SÖDERBAUM.			
		Berechnet	Gefunden		
			nach (1)	(2, $\alpha$ )	(2, $\beta$ )
N	8.60		8.58	8.87	8.72
Pt	59.75		59.64	59.71	59.99

24. *Acetat.* R(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O. — Aus RCl<sub>2</sub> erhält man durch Versetzen mit AgC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub> eine farblose Lsg., die nach dem Filtrieren bei starkem Einengen auf dem Wasserbade die Verb. abscheidet. — Farblose wasserklare tafelige ziemlich große Kristalle, schiefe vierseitige platte zugespitzte Prismen. Luftbeständig. Verliert das H<sub>2</sub>O bei 100°. Sll. in W. — Gef. 49.14% Pt, 4.24 H (ber. 49.24, 4.48). CLEVE (a. a. O., 39).

25. *Tartrate.*  $\alpha$ ) *Normal.* RC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>, H<sub>2</sub>O. — Man mischt h. konz. Lsgg. von RCl<sub>2</sub> und normalem Ammoniumtartrat, läßt einige Zeit stehen und trocknet über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — Farblose ziemlich große Kristalle, vom Aussehen rhombischer Tafeln. Verliert bei 100° das H<sub>2</sub>O (gef. 4.52, ber. 4.17%). Hinterläßt nach dem Glühen Pt in metallglänzender schwammiger Masse. CLEVE (a. a. O., 41).

	Berechnet	CLEVE. Gefunden
Pt	45.81	45.60
C	11.11	11.20
H	4.17	4.29

β) *Sauer*. R(H.C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>)<sub>2</sub>. — Man gibt zu α) nochmals dieselbe Menge Weinsäure, die es enthält, läßt die h. Lsg. abkühlen und trocknet über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — Voluminöse asbestartige, buschförmig vereinigte Nadeln. Verändert sich bei 100° nicht. Schm. bei stärkerem Erhitzen unter Aufblähen und Hinterlassung von voluminösem glänzenden Platinschwamm. Zll. in h. W. Die in der Wärme gesättigte Lsg. gesteht beim Erkalten. *CLEVE* (a. a. O., 42).

	Berechnet	CLEVE. Gefunden
Pt	35.09	34.71
C	17.04	16.84
H	3.90	4.25

26. *Benzoat*. R(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. — Man mischt h. konz. Lsgg. von RCl<sub>2</sub> und von normalem Ammoniumbenzoat, läßt abkühlen und trocknet bei 100°. — In den Regenbogenfarben schillernde dünne cholesterinähnliche Tafeln. Färbt sich bei 110° schwach grau, ohne jedoch merklich an Gew. zu verlieren. Zll. in h., zwl. in k. W. — Gef. 38.12 u. 38.74% Pt (ber. 38.96). *CLEVE* (a. a. O., 40).

27. *Pikrat*. R(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>. — 1. Man gibt zur h. Lsg. von Pikrinsäure in sehr verd. A. eine Lsg. von RCl<sub>2</sub> und trocknet über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. *CLEVE*. — 2. Man gibt Natriumpikrat zur Lsg. von R(OH)<sub>2</sub>. *L. TSCHUGAEBFF* u. *W. CHLOPIN* (*Z. anorg. Chem.* 86, (1914) 254). — Rein citronengelbe stark glänzende dünne Schuppen. *CLEVE*. Gelbe Nadeln. *TSCHUGAEBFF* u. *CHLOPIN*. Detoniert heftig beim Erhitzen. Fast unl. in Wasser. *CLEVE*.

	Berechnet	CLEVE. Gefunden
Pt	27.41	27.12
C	19.95	27.20
H	2.22	26.94
N	19.39	18.52
O	31.03	20.27
		2.61

[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>O)<sub>2</sub> 100.00

28. *Ferrocyanid-Kaliumferrocyanid. Bzw. Cyanoferroat-Kaliumcyanoferroat*. R<sub>2</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>.K<sub>2</sub>RFe(CN)<sub>6</sub>.3H<sub>2</sub>O[<sup>2</sup>]. — Man gibt zu [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. überschüssige K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>-Lsg., filtriert und trocknet im Exsikkator. — Braunes schweres glitzerndes Kristallpulver, u. Mk. kleine Oktaeder. Wird beim Erhitzen im Glasrohr unter Entw. von NH<sub>3</sub> gelb, dann grün und schwarz unter Entw. von Geruch nach HCN. H. W. zers. zu einem weißen kristallinen Pulver und einer gelben, mit FeCl<sub>3</sub> dunkelblau, mit FeSO<sub>4</sub> hellblau ausfallenden Lsg. FeSO<sub>4</sub>-Lsg. färbt beim Schütteln braun, dann beim Kochen blau. *CLEVE* (a. a. O., 51; *K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 10, (1872) Nr. 9, 17, *Fußnote*).

	Berechnet	CLEVE. Gefunden
K	5.81	6.17
Pt	44.04	43.45
Fe	8.31	8.58
C	10.68	10.28
N	24.93	11.11
H	2.67	11.39
O	3.56	25.27
		24.93

[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>.  
K<sub>2</sub>[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>.3H<sub>2</sub>O 100.00

29. *Platocyanid. Bzw. Cyanoplatoat*. RPt(CN)<sub>4</sub>. — 1. Aus R(OH)<sub>2</sub>-Lsg. mit HCN unter B. von NH<sub>4</sub>CN. *REISET* (*Compt. rend.* 18, (1844) 1102; *Ann. Chim. Phys.* [3] 11, (1844) 426). — 2. Man leitet CN durch eine mäßig

konz. kohlenstofffreie Lsg. von R(OH)<sub>2</sub>, unterbricht die Rk., wenn die Farbe sich durch teilweise Zers. des Cyans verändert, und trocken bei 100°. G. B. BUCKTON (*Chem. Soc. Quart. J.* 4, (1851) 26; *Ann.* 78, (1851) 329; *J. prakt. Chem.* 53, (1851) 174). — 3. Man sättigt H<sub>2</sub>Pt(CN)<sub>4</sub> mit R(OH)<sub>2</sub>. BUCKTON. — 4. Man gibt K<sub>2</sub>Pt(CN)<sub>4</sub> zu R(OH)<sub>2</sub>. BUCKTON. — 5. Am besten versetzt man wss. RCl<sub>2</sub>-Lsg. mit KCN und krist. den Nd. einige Male um. BUCKTON. — 6. Man gibt zu einer Lsg. von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> überschüssige K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>-Lsg., filtriert und erhitzt die braune Lsg. Dabei scheidet sich unter Entw. von NH<sub>3</sub> eine braungraue geringe flockige Fällung und unmittelbar darauf die Verb. ab. Man wäscht durch Schwemmen mit k. W. und trocknet über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. P. T. CLEVE (*Acta Upsal.* 6, (1866) No. 5, 51). — 7. Man vermischt konz. alkoh. Lsg. von Pt(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(CN)<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O mit dem vier- bis fünffachen Vol. Ae., setzt überschüssiges wss. NH<sub>3</sub> hinzu und läßt wenige Tage stehen. C. VON THANN (*Ber. Wien. Akad.* [II] 31, (1856) 13; *Ann.* 107, (1858) 320).

Nach (1) weißer kristallinischer Nd. REISET. Nach (2) bis (5) gelblich-weiß, kristallinisch; aus sd. W. Masse von farblosen sehr kleinen Kristallen; u. Mk. häufig in sternförmigen Gruppen angeordnete sechsstellige Tafeln. Meist etwas gelbstichig, da selbst nach dreimaligem Umkristallisieren Spuren des zers. CN hartnäckig haften bleiben. BUCKTON. Nach (6) farblose Prismen. CLEVE. Nach (7) farblose in zierlichen Sternchen gruppierte Kristalle, die in der Mutterlauge einen schönen violettblauen Flächenschiller zeigen. VON THANN. — Entzündet sich beim Erhitzen an der Luft und glimmt wie Zunder fort unter Zurücklassung eines leichten Platinschwamms. Beim Erhitzen im Röhrchen entweicht NH<sub>3</sub>. BUCKTON. — Unl. in W., REISET, wl. in k., besser in sd. BUCKTON. Allmählich l. in sd. NH<sub>3</sub>; krist. aus der erkaltenden Lsg. ohne Veränderung. REISET. Unzers. l. in KOH; ebenso in HCl (die aus der Lsg. ausgeschiedenen Kristalle zeigen zwar ein etwas verschiedenes Aussehen und sind gelb, haben aber dieselbe Zus.: gef. 69.61 u. 69.37% Pt, ber. 69.64) [[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>]? L.]. Konz. HNO<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zers.; verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> löst unzers. Die Ggw. von (CN) kann durch die gewöhnliche Rk. mit KOH, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und HCl nicht gezeigt werden. AgNO<sub>3</sub> fällt einen weißen dicken Nd. von Ag<sub>2</sub>Pt(CN)<sub>4</sub> und liefert ein Filtrat, aus dem beim Verdunsten R(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (gef. 50.19 u. 49.87% Pt, ber. 50.68) erhalten und durch Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> die Verb. RSO<sub>4</sub> (gef. 54.22% Pt, ber. 54.61) gebildet wird. BUCKTON.

	Berechnet		REISET.	BUCKTON.			CLEVE.	VON THANN.	
	VON CLEVE.	nach		(1)	(2)	(4)			(6)
Pt	395.76	69.71	68.80	70.08	69.55	69.41	69.34	69.76	68.91
H	12.00	2.11	2.28						2.24
C	48.00	8.45	8.42						7.95
N	112.00	19.73	20.16		20.09	20.24			19.09

[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Pt(CN)<sub>4</sub> 567.76 100.00

30. *Phenylmerkaptid*. R(S.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. — Hat die Formel (NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ≡ Pt = (NH<sub>3</sub>.SC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. — Ist nicht beständig, bildet sich aber zweifellos primär aus Phenylsulfhydrat und R(OH)<sub>2</sub> oder mit etwas NH<sub>3</sub> versetztem RCl<sub>2</sub>, während allmählich trans-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(S.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] auskristallisiert. P. KLASON (*J. prakt. Chem.* [2] 67, (1903) 35).

31. *Phenylthioglykolat*. R(OCOCH<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. — Man kocht [Pt(OCOCH<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] [s. bei den inneren Komplexsalzen] mit W. unter Zusatz von NH<sub>3</sub> und läßt erkalten. — Farblose oder gelbliche kleine Kristalle. — Gef. 32.66% Pt, 9.30 N (ber. 32.61, 9.41). L. RAMBERG (*Z. anorg. Chem.* 50, (1906) 443).

32. *Rhodamid*. R(SCN)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O. — Man mischt gesättigte Lsgg. von RCl<sub>2</sub> und NH<sub>4</sub>SCN und kühlt ab. — Gelblich-weiße Prismen. Wird etwas über 100° zers. in NH<sub>3</sub>, rotes RPt(SCN)<sub>4</sub> [Verb. 33.] und trans-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(SCN)<sub>2</sub>] [s. dieses]. Sll. in W. Die wss. Lsg. entwickelt beim Kochen NH<sub>3</sub> und scheidet

braune mkr. Nadeln von RPt(SCN)<sub>4</sub> ab, während trans-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(SCN)<sub>2</sub>] in Lsg. bleibt und beim Abkühlen in langen gelben Nadeln auskrist. Königswasser gibt ein grünlichweißes kaum l. Pulver, anscheinend [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>. P. T. CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 10, (1872) No. 9, 7).

33. *Platorhodanid. Bzw. Rhodanoplatoat.* RPt(SCN)<sub>4</sub>. — Durch Zers. von KSCN mit RPtCl<sub>4</sub>. — Fleischfarbener voluminöser Nd. Unl. in W. u. A. L. in verd. HCl. BUCKTON (*J. Chem. Soc.* 7, (1854) 39). [S. a. die Angaben unter 32. und beim isomeren trans-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(SCN)<sub>2</sub>].]

32.		CLEVE.		33.		BUCKTON.	
	Berechnet	Gefunden		Pt	56.89		56.94
Pt	49.48	50.65	H		1.74		1.89
S	16.00	16.35	S		18.39		18.62
			C		6.89		6.65
			N		16.09		

[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Pt(SCN)<sub>4</sub> 100.00

34. *Chromat.* RCrO<sub>4</sub>. — 1. Krist. aus der ammoniakalischen Lsg. von RCr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. — 2. Man fällt wss. RCl<sub>2</sub> mit K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> und trocknet bei 100°. — Gelbes, kaum l. Pulver von mkr. rechtwinkligen Tafeln. Gibt beim Erhitzen W. und NH<sub>3</sub> ab und hinterläßt Pt und Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. P. T. CLEVE (*Acta Upsal.* 6, (1866) No. 5, 34); BUCKTON (*Chem. Soc. Quart. J.* 5, 213; *Ann.* 84, 278; *J. B.* 1852, 427).

		CLEVE.			
	Pt	198	51.76	51.66	51.59
	Cr	52.5	13.72	13.16	14.16
	4NH <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	132	34.52		
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]CrO <sub>4</sub>		332.5	100.00		

35. *Dichromat.* RCr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. — Man fällt die Lsg. von RCl<sub>2</sub> mit H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> und trocknet in der Leere. — Dem PbCrO<sub>4</sub> ähnlicher Nd., aus h. Lsgg. kleine Würfel. Entwickelt beim Erhitzen neben W. und NH<sub>3</sub> auch freien N, während ein schwarzes Gemenge von Pt und Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zurückbleibt: 3RCr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> = 3Pt + 3Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 4NH<sub>3</sub> + 12H<sub>2</sub>O + 8N. Wl. in W. Unl. in A. Beim Kochen mit A. und HCl entstehen [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>, CrCl<sub>3</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O. BUCKTON.

				BUCKTON.	
	Pt	198	40.98	40.74	40.08
	2Cr	105	21.76	22.79	22.72
	4NH <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	180	37.26		22.26
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>		483	100.00		

## A<sup>2</sup>. Aminverbindungen.

*Uebersicht:* a) Tetrahydrazinplato-Salze, R = [Pt(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>4</sub>]<sup>++</sup>, S. 454. — b) Tetrahydroxylaminplato-Salze, R = [Pt(NH<sub>2</sub>OH)<sub>4</sub>]<sup>++</sup>, S. 454. — c) Tetramonoalkylaminplato-Salze, R = [Pt(C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sup>++</sup>, S. 458. — d) Tetradimethylaminplato-Salze, R = [Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH)<sub>4</sub>]<sup>++</sup>, S. 463. — e) Tetraanilinplato-Platochlorid, [Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub>, S. 464. — f) Dialkyldiaminplato-Salze, R = [Pt(C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>++</sup>, S. 464. — g) Tetrapyridinplato-Salze, R = [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>4</sub>]<sup>++</sup>, S. 467. — h) Tetraalkylcarbylaminplato-Salze, R = [Pt(C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>NC)<sub>4</sub>]<sup>++</sup>, S. 474. — i) Tetraphenylcarbylaminplato-Salze, R = [Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NC)<sub>4</sub>]<sup>++</sup>, S. 475. — k) Tetraaminoacetalplato-Salze, R = [Pt(NH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sup>++</sup>, S. 477. — l) Tetrathiacetamidplato-Salze, R = [Pt(CH<sub>3</sub>.CS.NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sup>++</sup>, S. 477. — m) Tetrathioharnstoffplato-Salze, R = [Pt(CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sup>++</sup>, S. 477. — n) Tetraalkylthioharnstoffplato-Salze, S. 480. — o) Tetraxanthogenamidplato-Salze, R = [Pt(NH<sub>2</sub>.CS.OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sup>++</sup>, S. 481.

a) Tetrahydrazinplato-Salze. [Pt(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>4</sub>]" = R. 1. *Chlorid*. RCl<sub>2</sub>. — 1. Man gibt freies Hydrazin zu einer Lsg. von 2(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>N.HCl, PtCl<sub>4</sub> in Chloroform. L. TSCHUGAEFF (*Compt. rend.* 159, (1914) 189). Man versetzt die Lsg. von 2(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>N.HCl, PtCl<sub>4</sub> (1 g) in überschüssigem Chloroform (10 ccm) mit Hydrazinhydrat (2 bis 2½ ccm), schüttelt, bis der zunächst ausfallende rosarote kristallinische Nd. wieder verschwindet, fällt mit abs. A., wäscht auf dem Filter mit A. und schließlich mit Ae. und trocknet im Exsikkator. L. TSCHUGAEFF u. M. GRIGORJEFF (*Ber.* 47, (1914) 2451). — 2. Man übergießt 1 g der Verb. [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.S.C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.S.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)Cl<sub>2</sub>] mit einigen ccm Hydrazinhydrat, erwärmt sehr vorsichtig durch Eintauchen ins Wasserbad, wobei zunächst völlige Lsg. erfolgt, fügt, wenn dann durch Abscheidung von Dithioaethylenglykoldiaethyläther eine Trübung entsteht, überschüssigen abs. A. hinzu und reibt mit einem Glasstab. TSCHUGAEFF u. GRIGORJEFF. — Mkr. Nadeln oder Prismen. Das trockne bleibt einige Tage unverändert. Außerordentlich ll. in W.; unl. in A. und Ae. Die wss. Lsg. zers. sich noch schneller als das trockne Salz (auf Zusatz von Alkali sofort) unter Abscheidung von Pt und Entw. von Gas. Aus der frischen Lsg. fällt NaJ einen reichlichen Nd. von RJ<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> einen fleischroten kristallinischen. TSCHUGAEFF u. GRIGORJEFF.

	Berechnet	TSCHUGAEFF u. GRIGORJEFF.	
		nach	Gefunden
		(1)	(2)
Pt	49.51	49.08	49.79
N	28.42	28.46	
Cl	18.00	18.60	

2. *Jodid*. RJ<sub>2</sub>. — Aus RCl<sub>2</sub> in frischer Lsg. und NaJ. — Seidengläzende Nadelchen. — Gef. 33.96% Pt, 19.18 N (ber. 33.82, 19.40). TSCHUGAEFF u. GRIGORJEFF.

b) Tetrahydroxylaminplato-Salze. [Pt(NH<sub>2</sub>OH)<sub>4</sub>]" = R. 1. *Hydroxyd*. R(OH)<sub>2</sub>. — *Platodioxamminoxydhydrat* nach H. ALEXANDER (*Ueber hydroxylaminhaltige Platinbasen, Dissert., Königsberg 1887; Ann.* 246, (1888) 246). *Platodihydroxylaminhydroxyd* nach R. UHLENHUT (*Ann.* 311, (1900) 121; vgl. a. 312, (1900) 235). — Ueber die Konstitution s. A. WERNER (*Neuere Anschauungen auf d. Gebiete d. anorg. Chem., 2. Aufl., Braunschweig 1909, 194*). — 1. Man behandelt RCl<sub>2</sub> mit starken Basen. ALEXANDER. — 2. Man läßt unter Erwärmen eine Lsg. von ammoniakalischem Hydroxylaminchlorhydrat auf ziemlich konz. PtCl<sub>4</sub>-Lsg. wirken, läßt erkalten, filtriert schnell, wäscht mit W. und A., bis die Wasch-Fl. nicht mehr alkal. ist, saugt ab und trocknet. N. TARUGI (*Gazz. chim. ital.* 33, (1903) II, 451). — 3. Man löst die durch Dest. von 20 g Hydroxylaminphosphat gewonnene Menge festes Hydroxylamin in 10 ccm W., filtriert, fügt zu 200 ccm einer 1.5% ig. Lsg. von H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, wonach sich sogleich Gasentw. bemerklich macht, kocht, wobei unter Entw. von NO die Fl. völlig entfärbt wird, filtriert, läßt langsam erkalten und trocknet im Exsikkator. Ausbeute (Mittel aus 10 Verss.) aus 200 ccm H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>-Lsg. 1.91 g (ber. 2.10). Bei Anwendung 2% ig. Pt-Lsg. scheidet sich die Verb. bereits während des Erhitzens ab, bei stärker konz. Lsgg. werden die Ndd. gelb bis braun. UHLENHUT. — 4. Man verd. 2 ccm NH<sub>2</sub>OH-Lsg. von 83% (1.66 g) mit 2 ccm W., gibt zu einer Lsg. von 11 g K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> in 50 ccm W., filtriert vor zuerst ausgeschiedenen cis-[Pt(NH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>](?) ab und läßt längere Zeit stehen [α]. Je mehr Hydroxylamin man anwendet, desto mehr erhält man von der Verb., am meisten, wenn man die K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>-Lsg. so lange mit Hydroxylamin versetzt, bis nichts mehr ausfällt [β]. H. WOLFFRAM (*Ueber aethylaminhaltige Platinbasen, Dissert., Königsberg 1900, 21*).

Nach (1) schleimiger Nd.; in getrocknetem Zustande weißes amorphes geschmackloses Pulver. ALEXANDER. Nach (3) schneeweiße Nadeln. UHLENHUT.



Nach (4) feinpulvriger gelblich-bräunlicher [ $\alpha$ ] oder rötlichvioletter (mangansalzfarbiger) [ $\beta$ ] Nd.; nach dem Trocknen an der Luft blaßrötlich, nach dem Trocknen im Thermostaten bei 80° bräunlichgelb. WOLFFRAM. — Unter 100° teilweise zersetzt. ALEXANDER. Verpufft beim Erhitzen im Glühröhr unter Feuererscheinung; wird bis 169° nur schwach dunkel gefärbt, explodiert bei etwa 173°. UHLENHUT. — Unl. in k. und h. W. und in A.; ll. in HCl und HNO<sub>3</sub>, in letzterer mit vorübergehend grüner Farbe und unter Entw. roter Dämpfe. Wl. (erst beim Erwärmen) in verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, in konz. zers. ALEXANDER. Unl. in W., A. und Ae.; ll. in verd. Mineralsäuren, auch in Essigsäure und Ameisensäure. Verd. HNO<sub>3</sub> löst in der Kälte, zers. in der Wärme völlig. Die Lsg. in HCl reduziert Fehlingsche Lsg. und ebenso AuCl<sub>3</sub> schon in der Kälte. Die gut kristallisierenden luft- und lichtbeständigen Salze der Base werden erhalten durch Lösen in den verd. vorher zum Sieden erhitzten Säuren. UHLENHUT.

		ALEXANDER.		UHLENHUT.				
Berechnet				Gefunden				
		nach (1)		(3)				
Pt	53.93	54.03	53.76	53.91	54.08	53.81	53.65	53.98
N	15.54	15.41	15.98	15.79	15.72			
H	3.88	4.02						

		Berechnet		TARUGL.	
				Gefunden	
				nach (2)	
	Pt		53.99	56.22	53.04
	N		15.52	13.32	13.44
	Gew.-Verlust		45.98	43.77	46.97

		Berechnet		WOLFFRAM.			
				Gefunden			
		nach (4, $\alpha$ )		(4, $\beta$ )			
Pt	53.95	54.09	54.06	54.95	54.87		
N	15.55			15.12	15.11		
H	3.915			3.952	4.152	4.163	

2. *Nitrat.* R(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. — [Formel fehlt im Original.] — Man löst fein verteiltes R(OH)<sub>2</sub> in wenig verd. HNO<sub>3</sub>. — Farblose glänzende Nadeln. UHLENHUT (*a. a. O.*, 125).

3. *Sulfat.* RSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O. — 1. Man digeriert R(OH)<sub>2</sub> mit der ber. Menge H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf dem Wasserbade, filtriert noch h. von einem geringen schmutzgrünen flockigen Rückstand ab und krist. durch Erkalten aus [ $\alpha$ ]. Aus der Mutterlauge erhält man durch abs. A. nochmals eine reichliche Fällung [ $\beta$ ]. So besser als nach Darst. (3). ALEXANDER (*a. a. O.*, 248). Man löst R(OH)<sub>2</sub> in h. verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (auf 1 g R(OH)<sub>2</sub> 20 ccm 10% ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), filtriert heiß und läßt langsam erkalten. UHLENHUT (*a. a. O.*, 123). — 2. Man versetzt die Lsg. von RCl<sub>2</sub> mit mäßig konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und kühlt gleichzeitig stark ab. ALEXANDER. — 3. Man löst RC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in mäßig verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf dem Wasserbad und versetzt mit abs. Alkohol. ALEXANDER. — Nach (1,  $\alpha$ ) kurze prismatische schwere Kristalle, nach (1,  $\beta$ ) kristallinisches Pulver. Nach (3) feiner kristallinischer Nd. ALEXANDER. Nach (1) große trikline Kristalle. UHLENHUT. Begrenzt von den Basisflächen {001} und {00 $\bar{1}$ }, den Hemiprismen {110} und { $\bar{1}\bar{1}0$ }, { $\bar{1}\bar{1}0$ } und {110}; endlich findet sich ein hinteres oberes Hemimakrodoma und eine hintere obere Hemipyramide. (001) : (100) = 98° 53', (110) : (100) = 72° 23', ( $\bar{1}\bar{1}0$ ) : (100) = 73° 30'. Die Auslösungen liegen in der Basis und den Prismen geneigt gegen die Umrisse, also völlig unsymmetrisch. LUEDECKE bei UHLENHUT. — Verliert zwischen 80° und 90° 3.3% H<sub>2</sub>O (ber. für 1 Mol. 4.01); bräunt sich bei höheren Temp. unter Beibehaltung der äußeren Kristallform und zers. sich über 100° unter Verpuffung. Swl. in k. W.,

leichter l., doch unter geringer Zers., in h., aus dem es sich beim langsamen Abkühlen in dicken farblosen Prismen abscheidet. ALEXANDER. Swl. in W. Aus verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> umkristallisierbar. UHLENHUT. Die neutrale wss. Lsg. zers. sich auf dem Wasserbade zum Teil unter Abscheidung bräunlicher Flocken, bei weiterem Eindampfen unter Abscheidung von Platin. ALEXANDER.

		Berechnet von								
		ALEXANDER.	UHLENHUT.	ALEXANDER.		Gefunden		UHLENHUT.		
Pt	44.10	44.19		44.33	43.72	43.95	43.87	44.18	43.92	43.59
N	12.71	12.71			12.72				12.78	
H	3.18				3.32					
S	7.26				7.13					
SO <sub>4</sub>		21.78				22.74	22.51			

Bei UHLENHUT sind die Zahlen für N und SO<sub>4</sub> verwechselt.

4. *Chlorid*. RCl<sub>2</sub>. — 1. Man löst 1 g R(OH)<sub>2</sub> in 5 ccm sd. verd. HCl. Ausbeute 0.34 g, aus 1 g in 7.5 bzw. 10 ccm 0.29 bzw. 0.08 g, aus 4 g in 17.5 ccm 1.5 g. UHLENHUT (*a. a. O.*, 124). — 2. Man schüttelt PtCl<sub>2</sub> mit viel überschüssigem Hydroxylamin, verreibt die braune bis lichtgraue, lockere, aufschwellende M. von nicht konstanter Zus. in der Kälte mit HCl, nimmt mit W. auf [über den verbleibenden Rückstand vgl. das Original] und fällt mit abs. A. oder durch Einleiten von HCl-Gas. Bei Behandlung mit w. HCl bildet sich trans-[Pt(NH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. Aus dem ursprünglichen Filtrat kann durch Einengen bei niedriger Temp. und Fällen mit abs. A. ein Prod. von der annähernden Zus. R(OH)Cl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O [S. 457] abgeschieden werden. ALEXANDER (*a. a. O.*, 257). — 3. Man erwärmt Lsgg. von 2NH<sub>2</sub>OH, HCl oder 3NH<sub>2</sub>OH, 2HCl mit PtCl<sub>4</sub>, konz. hinreichend und läßt erkalten. W. LOSSEN (*Ann.* 160, (1871) 246). Die mit 120 g Hydroxylaminchlorhydrat und mit Alkalikarbonat bis zur bleibenden schwach alkal. Rk. versetzte Lsg. von 60 g PtCl<sub>4</sub> wird nach mehrstündigem Stehen völlig entfärbt, während sich zugleich ein unl. rötlichgraues Prod. abscheidet. Dieses löst sich in wenig HCl zu einer blutroten Fl., die sich auf Zusatz von konz. HCl wieder entfärbt und die weißen Nadeln der Verb. abscheidet. Bei Behandlung mit weniger Hydroxylamin bildet sich ein tief braunes amorphes Pulver. ALEXANDER (*a. a. O.*, 258). — 4. Man versetzt 10% ige Lsg. von K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> (1 Mol.) mit festen Hydroxylaminchlorhydrat (etwas mehr als 4 Mol.), gibt Alkalikarbonat zu, läßt stehen, bis die Fl. sich entfärbt und einen gelblichgrauen Nd. auszuscheiden beginnt, fällt mit 2 Mol. Alkali aus, löst in der ber. Menge k. verd. HCl, filtriert und schlägt die Verb. durch Einleiten von HCl oder Fällen mit abs. A. nieder. ALEXANDER (*a. a. O.*, 244). — 5. Durch Einw. von überschüssigem NH<sub>2</sub>OH auf cis-[Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] wird schließlich die Verb. gebildet. F. HOFFMANN (*Hydroxylaminhaltige Platinbasen, Dissert., Königsberg 1894*, 24). [Einzelheiten im Original.]

Nach (1) etwas flache Nadeln, UHLENHUT; nach (2) weiße, ALEXANDER; nach (3) farblose. LOSSEN. Nach (4) farblose dünne verfilzte Nadelchen. Durch abs. A. werden perlmutterglänzende Blättchen gefällt. ALEXANDER. Nach (5) sternförmige Kristalle. HOFFMANN. — Verpufft bei höherer Temp., LOSSEN; bei etwa 110°. ALEXANDER. L. in Wasser. UHLENHUT. Zll. in W.; unl. in Alkohol. LOSSEN. Aeußerst ll. in W. und gewöhnlichem A.; unl. in konz. HCl. ALEXANDER. Alkalien, selbst NH<sub>3</sub>, geben einen Nd. von R(OH)<sub>2</sub> [S. 454]. HBr liefert lange farblose Nadeln (wohl RBr<sub>2</sub>); Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> einen weißen kristallinischen Nd.; Kaliumoxalat, selbst in ganz verd. Lsg., oder Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oder Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> eine feinkristallinische Fällung; K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> einen amorphen rotbraunen Nd.; H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> fast augenblicklich eine voluminöse Fällung von zarten violetten Nadelchen. ALEXANDER. Die Lsg. reduziert FEHLING'sche Lsg. und AuCl<sub>3</sub>. PtCl<sub>4</sub> fällt blaviolettetes RPtCl<sub>4</sub>. UHLENHUT. AgNO<sub>3</sub> kann nicht das gesamte Cl unmittelbar ausfällen. LOSSEN.

			UHLENHUT.		LOSSEN.		ALEXANDER.		HOFFMANN.		
			(1)		(3)		(4)		(5)		
Pt	197	49.25	48.51	48.51	49.22	49.86	48.36	48.74	49.19	47.8	
4N	56	14	13.60			14.34	13.90	14.21		13.7	
4O	64	16									
12H	12	3				3.16	3.24			3.45	
2Cl	71	17.75	17.03	16.84	17.08	17.85	17.32	17.47	18.11		
[Pt(NH <sub>2</sub> OH) <sub>4</sub> ]Cl <sub>2</sub>	400	100.00									

Berechnet von LOSSEN.

5. *Basische Chloride.* α) R(OH)Cl, 2H<sub>2</sub>O(?). — Ein Prod. von annähernd dieser Zus. wird erhalten, wenn man das Filtrat des aus PtCl<sub>2</sub> und viel überschüssigem Hydroxylamin erhaltenen Nd. bei niederer Temp. einengt und mit abs. A. fällt. — Weißes äußerst zartes flockiges Pulver. Zers. sich bei 140° bis 150° unter Verpuffung. ALEXANDER (a. a. O., 257).

β) 2R(OH)<sub>2</sub>·RCl<sub>2</sub>. Bzw. R(OH)<sub>2</sub>, 2R(OH)Cl(?). *Bruttoformel* Pt<sub>3</sub>N<sub>10</sub>H<sub>34</sub>O<sub>14</sub>Cl<sub>2</sub>. — Man gibt zu 70 g PtCl<sub>2</sub> 210 g in wenig W. gel. Hydroxylaminchlorhydrat und die zur Bindung seines Cl nötige Menge festes BaO, wobei sich die M. unter Schäumen und Gasentwicklung ziemlich bedeutend erwärmt, schüttelt häufig, bis ein homogener heller Kristallbrei entstanden ist, gibt diesen auf ein Saugfilter, wäscht mit w. W. bis zum Verschwinden der BaO-Rk. und trocknet. — Lichtgrauer Nd., u. Mk. fast farblose Nadelchen. Aus der Lsg. in HCl kann reichlich RCl<sub>2</sub> erhalten werden. ALEXANDER (a. a. O., 260).

	ALEXANDER.		
Pt	55.41	56.23	56.90
N	13.31	14.21	56.93
H	3.23	3.92	
O	21.30		
Cl	6.75	7.08	7.24
Pt <sub>3</sub> N <sub>10</sub> H <sub>34</sub> O <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub>	100.00		

6. *Platochlorid.* Bzw. *Chloroplatoat.* RPtCl<sub>4</sub>. — 1. Fällt auf Zusatz von K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> oder H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> selbst aus ganz verd. Lsgg. von RCl<sub>2</sub> aus. ALEXANDER (a. a. O., 250). — 2. Man versetzt überschüssige RCl<sub>2</sub>-Lsg. mit PtCl<sub>4</sub>. UHLENHUT (a. a. O., 126). — Violette Nadelchen. ALEXANDER. Blaue Nadeln. UHLENHUT. Verpufft heftig über 100°. Unl. in k. W. und A.; swl. in h. W.; zll. in HCl beim Erwärmen zu einer gelben Fl.; l. in HNO<sub>3</sub> unter Entw. roter Dämpfe mit vorübergehend grüner Farbe. NH<sub>2</sub>OH führt leicht in RCl<sub>2</sub> über. NH<sub>3</sub>-Zugabe bringt in der Suspension der Verb. in W. ihre Nadeln zum Verschwinden und ruft gleich darauf eine weiße Fällung hervor, indem wohl erst RCl<sub>2</sub> gebildet und aus diesem durch überschüssiges NH<sub>3</sub> die freie Base niedergeschlagen wird. [Gleichungen im Original.] Die gelbe Lsg. in HCl scheidet beim Einengen auf dem Wasserbade das isomere trans-[Pt(NH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] [s. dieses] aus. ALEXANDER.

	ALEXANDER.		UHLENHUT.	
	Berechnet	Gefunden		
	nach	(1)	(2)	
Pt	58.64	58.84	57.93	58.45
N	8.42	8.37	8.47	
Cl	21.43	21.23	21.24	

7. *Bromid.* RBr<sub>2</sub>(?). — Entsteht wohl bei der Einw. von HBr auf RCl<sub>2</sub> in langen farblosen Nadeln. ALEXANDER (a. a. O., 245).

8. *Phosphat.* R<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O. — Man fällt wss. RCl<sub>2</sub> mit Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>. — Feinkristallinischer Nd. ALEXANDER (a. a. O., 249).

9. *Oxalat.* RC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. — 1. Aus RCl<sub>2</sub> durch K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. — 2. Man läßt die Lsg. von RCl<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> einige Zeit an einem kühlen Ort stehen. — Nach (1) blendend weiße Nadelchen; nach (2) lange bisweilen sternförmig gruppierte Nadeln. Unl. in überschüssiger H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liefert das Sulfat [s. S. 455]. ALEXANDER (a. a. O., 247).

S.	ALEXANDER.				9.	ALEXANDER.	
	Berechnet	Gefunden		Berechnet		Gefunden	
Pt	46.97	46.75	46.44	Pt	46.90	46.81	
N	13.53	13.45		N	13.51	13.74	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	11.44	11.11	11.57	H	2.89	3.15	
			11.29	C	5.79	5.99	

c) Tetramonoalkylaminplato-Salze. [Pt(C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>-Verbindungen. c<sup>1</sup>) *Tetramethylaminplato-Salze*. [Pt(CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup> = R. 1. *Chlorid*. RCl<sub>2</sub>(?). — Scheint nicht darstellbar zu sein. Man erhält stets das Platochlorid. S. M. JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 33, (1886) 531). — Versetzt man eine Lsg. von 0.5 g K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> in 10 ccm W. mit einem großen Ueberschuß von Methylamin und digeriert im bedeckten Kolben auf dem Wasserbade, so ist in der erhaltenen Lsg. das gesamte Pt als RCl<sub>2</sub> vorhanden und bleibt auch darin, ohne von selbst das PtCl<sub>4</sub>-Salz abzuscheiden. L. TSCHUGAEFF (*Ber.* 40, (1907) 177). — Man erwärmt RPtCl<sub>4</sub> im zugeschm. Gefäß auf dem Wasserbad mit überschüssigem Methylamin, filtriert von dem geringen schwarzen Rückstand ab, dampft die Lsg. zur Sirupkonsistenz ein, preßt zwischen Papier ab und reinigt durch wiederholtes Umkristallisieren, zunächst aus W. und schließlich aus A. — Kristalle. Entwickelt bei 160° Methylamin und gibt dann beim Wiederauflösen ein zweites etwas schwerer l. Salz. Sll. in Wasser. A. WURTZ (*Ann. Chim. Phys.* [3] 30, (1850) 463; *Ann.* 76, (1850) 323).

	WURTZ.	
	Berechnet	Gefunden
Pt	50.28	50.00
C	12.28	12.28
H	5.09	5.00
		5.22

2. *Platochlorid*. Bzw. *Chloroplatoat*. RPtCl<sub>4</sub>. — Vgl. hierzu die bei [Pt(CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] gebrachten Angaben von WURTZ. — 1. Man verdampft aus der Lsg. von RCl<sub>2</sub> das überschüssige Methylamin oder stumpft es durch Zusatz von Säure ab und versetzt mit K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>. TSCHUGAEFF. — 2. Man behandelt K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>, am besten festes, mit wss. Methylamin, wäscht mit k. W. und krist. aus ganz verd. HCl um. JÖRGENSEN (*a. a. O.*, 530). — Graugrüne dünne Nadeln mit deutlichem Dichroismus (parallel rötlich gelb, fast farblos; senkrecht dunkelgrün). JÖRGENSEN.

c<sup>2</sup>) *Tetraethylaminplato-Salze*. [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup> = R. *Uebersicht*: 1. Nitrat, S. 459. — 2. Sulfat, S. 459. — 3. Chlorid, S. 459. — 4. Platochlorid, S. 461. — 5. Trichloroaminplatoate, S. 462. — 6. Bromid, S. 462. — 7. Oxalat, S. 462.

1. *Nitrat*. R(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. — Man gibt zu weißem (α) oder rotem (β) RCl<sub>2</sub> oder RCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O in sd. Lsgg. festes reines AgNO<sub>3</sub> in äq. Menge, filtriert nach einigem Kochen vom AgCl ab und läßt kristallisieren. — Nach (α) feine farblose Nadelchen, nach (β) blaßrötliche etwas gröbere säulenförmige Kristalle; durch einmaliges Umkristallisieren aus W. in charakteristischer Ausbildung, von bläulicher Oberflächenfarbe und außerordentlich deutlichem Dichroismus (von den parallel zur Längsrichtung polarisierten Strahlen werden nur citronengelbe, von den senkrecht dazu polarisierten nur zinnoberrote durchgelassen). H. WOLFFRAM (*Ueber aethylaminhaltige Platinbasen, Dissert., Königsberg 1900*, 48). Tetragonal? Gedeutete Formen {100}, {110}, {001}. Spaltbar parallel {001}. Optisch positiv, anscheinend einachsigt. Rot. Starker Pleochroismus: parallel c blutrot, senkrecht c citronengelb, ω durch Messung der Minimalablenkung mittels des Winkels (110):(010) für mittlere Wellenlängen = 1.6808 gef. ((110):(010) = 45° gesetzt). Bläuliche Metallfarbe, senkrecht zu c polarisiert. A. JOHNSEN (*N. Jahrb. Miner.* 1907 I, 98). Aus der Lsg. des Prod. in rotem RCl<sub>2</sub> (β) wird dieses wieder durch HCl ausgefällt. WOLFFRAM.

	WOLFFRAM.					
	(α)			(β)		
Pt	39.07	38.90	38.81	38.78	38.85	
C	19.24	19.08		19.02		
H	5.61		5.764			5.705
N	16.84		16.77		16.69	
O	19.24					
[Pt(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	100.00					

2. *Sulfat*. RSO<sub>4</sub>. — Man gibt zu weißem (α) oder rotem (β) RCl<sub>2</sub> oder RCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O in sd. Lsgg. Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in aeq. Menge, erhitzt kurze Zeit weiter, filtriert nach dem Erkalten von AgCl ab, dampft das Filtrat stark ein und fällt den Rest mit abs. A. aus. WOLFFRAM (*Dissert.*, 43). Ebenso verfuhr schon A. WURTZ (*Ann. Chim. Phys.* [3] 30, (1850) 487; *Ann.* 76, (1850) 332), der jedoch nach dem Verdunsten den Rückstand zur Reinigung nochmals in W. löste und erst dann mit abs. A. fällte. — Farblose feine Kriställchen. WOLFFRAM. Weißer Niederschlag. WURTZ. HCl wirkt auf die Verb. nach (α) augenscheinlich nicht ein, während sie die nach (β) in festem Zustand sofort rot färbt und in Lsg. als rotes RCl<sub>2</sub> fällt (gef. 40.27 bzw. 40.18% Pt, ber. für RCl<sub>2</sub> 40.456). Versetzt man die wss. Lsgg. nach (α) oder (β) mit der ber. Menge BaCl<sub>2</sub>, so werden beim Einengen der Filtrate die beiden Ausgangschloride wieder gewonnen. WOLFFRAM.

	WOLFFRAM.				WURTZ.	
	(α)		(β)			
Pt	41.40	41.31	41.15	41.18	41.01	41.40
C	20.38	20.23			20.11	20.12
N	11.90	11.73		12.04		
H	5.964		6.127		6.214	6.04
SO <sub>4</sub>	20.38	20.17		20.09		
[Pt(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ]SO <sub>4</sub>	100.024					

3. *Chlorid*. RCl<sub>2</sub>. α) *Weißes Isomeres* [?]. α<sup>1</sup>) *Wasserfrei*. — Ganz ähnliche Ergebnisse wie mit Methylamin [s. [Pt(CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> (S. 458)] werden auch mit Aethylamin erhalten. L. TSCHUGARFF (*Ber.* 40, (1907) 177). — 1. Durch vorsichtiges Einengen des Filtrats des Nd. von cis-[Pt(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] und RPtCl<sub>4</sub>, den man durch Behandlung von K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> mit überschüssigem Aethylamin in der Kälte erhält. WOLFFRAM (*Dissert.*, 30). — 2. Man löst die ber. Menge K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> (am besten nicht mehr als 10 g auf einmal) in der fünffachen Menge W., filtriert, erhitzt zum Kochen, gibt einen geringen Ueberschuß über die nach K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> + 4C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub> = [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> + 2KCl ber. Menge 33%ig. Aethylamin-Lsg. hinzu und kocht noch 1 bis 2 Minuten weiter. Hierbei bildet sich schwarzes explosives, zwischen 160° und 180° lebhaft verpuffendes, in W., verd. Säuren und konz. HCl unl., durch konz. HNO<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sich zersetzendes Pulver der wohl nicht ganz konstanten Zus. PtN, Cl.Pt.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>.HCl (gef. 74.52, 75.26, 75.95 u. 75.54% Pt, 4.336 u. 5.832 N, 12.93 u. 13.75 Cl, 4.298 u. 4.671 C, 1.746 u. 1.412 H; ber. 74.86, 5.37, 13.63, 4.61, 1.54), das schon von WURTZ beobachtet, von JÖRGENSEN für Platinnitrid gehalten wurde. Die Menge dieses Pulvers entspricht nicht mehr als 1/5 des vorhandenen Pt, bei Verarbeitung von mehr als 10 g auf einmal bis 1/4 und selbst bis 1/3. [Ueber die B. dieses Pulvers s. a. Darst. (5).] Man filtriert die noch h. Lsg. von dem Pulver ab und läßt erkalten. Durch allmähliches Einengen erhält man eine Ausbeute bis 75% der Theorie. WOLFFRAM (*Dissert.*, 32). — 3. Man löst trans-[Pt(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] durch längeres Digerieren in wss. Aethylamin und krist. durch Eindampfen aus. WOLFFRAM (*Dissert.*, 36). — 4. Wird leicht rein erhalten beim Erwärmen von cis-[Pt(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] mit wss. Aethylamin und Verdunsten der Lsg. S. M. JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 33, (1886) 520). — 5. Man erwärmt cis-[Pt(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] oder RPtCl<sub>4</sub> mit überschüssigem wss. Aethylamin. Auch dabei (besonders im letzteren Falle) entsteht das bei Darst. (2) erwähnte schwarze Pulver, das die Ausbeute erheblich beeinträchtigt. WOLFFRAM (*Dissert.*, 30). — 6. Man erwärmt das bei der Darst. von cis-[Pt(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] erhaltene Gemisch von cis-[Pt(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] mit RPtCl<sub>4</sub>, oder das letztere allein lange mit wss. Aethylamin, filtriert von

einem schwarzen Pulver (Platininitrid? [s. dieses und bei Darst. 2.] ab, dampft ein und krist. um. JÖRGENSEN. — Farblos, kristallinisch. Nahezu isometrische Kriställchen. WOLFFRAM (*Dissert.*, 34). Rhombisch. a : b : c = 0.91472 : 1 : 0.69084. {110}, {111}. (110) : (110) = \*84° 53', (111) : (111) = \*88° 41', (111) : (111) = \*56° 29'. Habitus gestreckt nach c [Abbildung im Original]. c = negative spitze Bisektrix. Optische Achsenebene parallel {010}, Achsenwinkel nicht sehr groß. A. JOHNSEN (*N. Jahrb. Miner.* 1907 I, 97). Sch. in W., 1 T. in etwa 5 T.; krist. beim Einengen aus. In h. W. noch weit mehr l.; fällt beim Erkalten zum größten Teil wieder aus. WOLFFRAM (*Dissert.*, 34). Die Gefrierpunktserniedrigungen betragen für 3.731 und 6.250%ig. Lsgg. 0.370° und 0.570°, woraus das Mol.-Gew. 454 und 493 folgt (ber. 445.8). J. PETERSEN (*Z. physik. Chem.* 10, (1892) 581).

	WOLFFRAM.					
	nach		(2)	(3)		(3)
Pt	43.732	43.56	43.705	43.64	43.48	43.48
C	21.525		21.39	21.44		
N	12.556	12.44				
H	6.277	6.304	6.401			
Cl	15.919	15.87	15.74			
[Pt(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ]Cl <sub>2</sub>	100.009					

$\alpha^2$ ) Mit 2 Mol. H<sub>2</sub>O. — Man erhitzt RPtCl<sub>4</sub> mit überschüssigem Aethylamin im zugeschr. Gefäß auf dem Wasserbade, filtriert von dem bisweilen ungel. bleibenden schwarzen beim Erhitzen detonierenden Rückstand ab und läßt verdunsten. — Farblose prismatische Kristalle. Zll. in W., wl. in Alkohol. WURTZ.

	Berechnet		WURTZ. Gefunden		
	Pt	40.72		40.2	40.2
C	19.82	20.2	20.1		
H	6.61	7.3	7.0		
Cl	14.66				14.4

$\beta$ ) Rotes Isomeres[?].  $\beta^1$ ) Wasserfrei. — Man erhitzt  $\beta^2$ ) auf 70° bis 80°. — Gelb- bis orangerot. Von derselben Kristallform wie  $\beta^2$ ). Nimmt an der Luft 2 Mol. H<sub>2</sub>O auf. WOLFFRAM (*Dissert.*, 39).

	WOLFFRAM.					
	Pt	43.723	43.35	43.57	43.65	
C	21.525		21.29	21.38		
N	12.556	12.36	12.42			
H	6.277	6.049	6.302			
Cl	15.919	15.74	15.81			
[Pt(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ]Cl <sub>2</sub>	100.000					

$\beta^2$ ) Mit 2 Mol. H<sub>2</sub>O. — Bildet sich bei der Darst. von trans-[Pt(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] durch Abdampfen von RCl<sub>2</sub> mit mäßig konz. HCl, doch nicht regelmäßig und nur in geringer Menge. Etwas bessere Ergebnisse erhält man, wenn man weißes RCl<sub>2</sub> in verd. sd. HCl löst, die Lsg. langsam auf einem möglichst großen Uhrglas auf dem Wasserbade eindampft und den Rückstand mehrmals mit W. und einigen Tropfen konz. HCl aufnimmt. Wenngleich auch hier vorwiegend trans-[Pt(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] entsteht, so erhält man doch wenigstens Ausbeuten von 10% bis 15% der roten Verb. Weder Luft noch O übt einen günstigen Einfluß auf die B. der Verb. aus. Beim Einleiten von trockenem HCl-Gas in die erhitzte wss. Lsg. von RCl<sub>2</sub> bildet sich die rote Verb. nur ganz vorübergehend. Die besten Ergebnisse gibt H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Man zerreibt weißes RCl<sub>2</sub> fein, übergießt im Becherglas mit der knapp überdeckenden Menge H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, versetzt mit einigen Tropfen HCl, bedeckt und läßt unter öfterem Umrühren etwa 6 Stunden stehen, wobei die Umwandlung quantitativ erfolgt. Aus der überstehenden Fl. kann man durch langsames Verdunsten noch eine kleine Menge der Verb. gewinnen. Erwärmen und zu große Verd. wirken schädlich: So erhält man, wenn man festes weißes RCl<sub>2</sub> mit verd. HCl und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lsg. erwärmt, bis alles gelöst ist, 5 bis 10 Minuten kocht und erkalten läßt oder auf großem Uhrglas abdampft, nur bis 40% Ausbente. Ebenfalls nicht sehr günstig ist die folgende Vorschrift: Man übergießt RCl<sub>2</sub> mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, sodaß es

davon bedeckt ist, gibt einige Tropfen bis höchstens ½ cem konz. HCl hinzu, wobei die Umwandlung in die rote Verb. schon in der Kälte beginnt, und erwärmt nur so lange über kleiner Flamme, bis scheinbar die Umwandlung quantitativ ist. Jedoch finden sich so doch noch Beimengungen von nicht umgewandeltem Salz. Ist erst nach mindestens einmaligem Umkristallisieren analysenrein. — Rot. Wird aus der wss. Lsg. durch einige Tropfen HCl und Reiben der Gefäßwandungen mit einem Glasstabe als äußerst voluminöser Nd. von feinen Nadelchen gefällt, die deutlich die Farben rot und stahlblau erkennen lassen. Aus der Lsg. in h. W. bei ganz langsamem Erkalten büschelförmige nicht ganz so rote Aggregate etwas größerer Kristalle. Einmal wurden aus ganz verd. Lsg., die lange gestanden hatte, einige bis 3 cm lange ganz feine dünne prismatische Nadeln erhalten. WOLFFRAM (*Dissert.*, 37). U. Mk. säulenförmige Nadelchen mit stahlblauer Oberflächenfarbe (Farbe des reflektierten Lichts), von charakteristischem Dichroismus: von den parallel der Längsrichtung polarisierten Strahlen werden nur die gelben, von den senkrecht dazu polarisierten nur die roten durchgelassen. JOHNSEN bei WOLFFRAM. Das lufttrockene ist völlig beständig. Verliert bei 60° sowie im Exsikkator (besonders im Vakuumexsikkator) unter Beibehaltung der Kristallform 2 Mol. H<sub>2</sub>O, wobei die purpurrote Farbe in eine intensiv gelbrote bis orangegelbe übergeht. An der Luft werden die 2 Mol. H<sub>2</sub>O wieder schnell unter Rückbildung der roten Farbe aufgenommen. Schm. bei 178° bis 179°; wird zwischen 200° bis 205° unter Pt-Abscheidung zers. L. in etwa 40 T. k. und 20 T. h. W. Zwl. in k. abs. A., besser l. in h.; bleibt nach Verdunsten des A. unverändert zurück. Fast unl. in verd. HCl. HNO<sub>3</sub> und konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zers. unter Abscheidung von Pt. Die Lsg. gibt mit K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>-Lsg. einen rosenroten voluminösen Nd. von RPtCl<sub>4</sub>. WOLFFRAM.

	WOLFFRAM.							
Pt	40.456	39.97	40.25	40.14	40.37	40.20	40.41	
C	19.917		19.54	19.66	19.78			
N	11.618		11.72	11.42	11.48			
Cl	14.730	14.49	14.55	14.67				
H	6.639			6.594	6.645		6.713	
O	6.640							
RCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	100.000							
H <sub>2</sub> O	7.469	6.97	7.12	7.51	7.04	7.28	7.49	

[Auf diese Verb. passen die Analysenzahlen (gef. 40.97, ber. 40.76% Pt) des rehbraunen amorphen Pulvers, das CH. GORDON (*Ber.* 3, (1870) 175) durch Einw. von Aethylamin auf PtCl<sub>2</sub> erhielt, und dem er die Formel RPtCl<sub>4</sub> erteilte.]

4. *Platochlorid. Bzw. Chloroplatout.* RPtCl<sub>4</sub>. — Vgl. hierzu die bei [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] gebrachten Angaben von WURTZ. — 1. Man läßt überschüssiges Aethylamin auf K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> einwirken und krist. zur Reinigung von gewöhnlich beigemengtem cis-[Pt(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] aus verd. HCl um. WOLFFRAM (*Dissert.*, 29). — 2. Man versetzt eine verd. mit HCl angesäuerte Lsg. von RCl<sub>2</sub> [oder das Filtrat von dessen erster Fällung, WOLFFRAM (*Dissert.*, 29)] mit K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> und trocknet bei 100°. JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 33, (1886) 521). — 3. Man fällt die Lsg. von rotem RCl<sub>2</sub> durch K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>-Lsg. WOLFFRAM (*Dissert.*, 42). — 4. Man löst trans-[Pt(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] durch Digerieren in wss. Aethylamin und gibt K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> zu. WOLFFRAM (*Dissert.*, 36). — 5. Bildet sich auch bei der Darst. von cis-[Pt(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. [S. dieses.] JÖRGENSEN. — Nach (2) voluminöse M. feiner rosenroter Nadeln; aus h. verd. HCl etwas dunkler rote lange Nadeln mit schwachem Dichroismus: parallel grünlichgelb, fast farblos; senkrecht rosenrot. JÖRGENSEN; WOLFFRAM (*Dissert.*, 29). Nach (3) rosenroter sehr voluminöser Nd. WOLFFRAM (*Dissert.*, 42). Hellrosafarbiger kristallinischer Nd. TSCHUGAEFF (*Ber.* 40, (1907) 177). Bei 100° unverändert. JÖRGENSEN. Unl. in k. W. und A., JÖRGENSEN, in k. W. und abs. A.; ll. in ganz verd. HCl. WOLFFRAM (*Dissert.*, 29).

	JÖRGENSEN.			WOLFFRAM.			
	Berechnet	nach	(2)	(2)	Gefunden	(3)	(4)
Pt	54.78		54.68	54.58	54.73	54.42	54.55
Cl	19.95		19.94				54.72

5. *Trichloroamminplatoate*. R[PtACl<sub>3</sub>]<sub>2</sub>, wo A = NH<sub>3</sub>, Amin oder Pyridin.  
 a) A = Ammoniak. R[Pt(NH<sub>3</sub>)Cl<sub>3</sub>]<sub>2</sub>. — Man mischt h. konz. Lsgg. von [Pt(NH<sub>3</sub>)Cl<sub>3</sub>]<sub>2</sub>K<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O (2 Mol.) und RCl<sub>2</sub> (1 Mol.) und krist. wiederholt aus W. um. — Stark pleochroitische (gelb, wenn die am stärksten ausgebildete Fläche des Prismas parallel mit dem Hauptschnitt des Nicol steht, orangerot in einer zur vorigen senkrechten Stellung) trimetrische Prismen. An der Luft unveränderlich. H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> oder Na<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> gibt [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>. K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> liefert dagegen RPtCl<sub>4</sub>, [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> einen gelben kristallinischen Nd. von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][Pt(NH<sub>3</sub>)Cl<sub>3</sub>]<sub>2</sub>. [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> durch doppelte Umsetzung [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)]<sub>2</sub>[Pt(NH<sub>3</sub>)Cl<sub>3</sub>]<sub>2</sub> und RCl<sub>2</sub>. — Gef. 57.49% Pt, 20.90 Cl (ber. 57.77, 21.03). A. COSSA (*Gazz. chim. ital.* 22, (1892) II, 626; *Z. anorg. Chem.* 2, (1892) 187).

β) A = Aethylamin. R[Pt(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)Cl<sub>3</sub>]<sub>2</sub> [?]. — Konnte krist. nicht erhalten werden. COSSA (*a. a. O.*, 183).

γ) A = Pyridin. R[Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)Cl<sub>3</sub>]<sub>2</sub>. — Man gibt zu einer sd. Lsg. von 10 g K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> in 120 ccm W. 1.9 g reines Pyridin, läßt langsam abkühlen, filtriert nach vollständiger Absorption des Pyridins (2 Std.), gibt zum Filtrat überschüssige konz. RCl<sub>2</sub>-Lsg., filtriert und läßt auskristallisieren. Ausbeute 2.7 g. — Dunkelgelbe kleine in Häufchen gruppierte Prismen. Wl. in W. bei gewöhnlicher Temp., sll. in der Wärme. [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> bzw. K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> fallen aus der wss. Lsg. [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>4</sub>][Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)Cl<sub>3</sub>]<sub>2</sub> bzw. RPtCl<sub>4</sub>, während RCl<sub>2</sub> bzw. [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)Cl<sub>3</sub>]<sub>2</sub>K in Lsg. bleiben. — Gef. 51.43% Pt, 18.66 Cl (ber. 51.46, 18.72). COSSA (*a. a. O.*, 192).

6. *Bromid*. RBr<sub>2</sub>. — Man gibt HBr oder KBr-Lsg. zur Lsg. von rotem RCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O oder von RSO<sub>4</sub>. — Dunkelgrüner kristallinischer Nd. von säulenförmigen, anscheinend zweiachsigen Kristallen (α). WOLFFRAM (*Dissert.*, 49). Monoklin. a : b : c = 1.18858 : 1 : 0.95550. β = 66° 21'. {001}, {101}, {110}. (001) : (110) = \*74° 15', (110) : (110) = \*85° 8', (101) : (110) = \*74° 11' 1/2', (101) : (001) = 46° 57'. Habitus gestreckt parallel c. Spaltbar nach {001}. Optische Achsenebene parallel {010}, spitze Bisektrix scheinbar parallel c; Dispersion ρ < ν. Pleochroismus: parallel c feuerrot, parallel b citronengelb, senkrecht auf c und b orangegelb. A. JOHNSEN (*N. Jahrb. Miner.* 1907 I, 97). Die Kristalle verlieren an der Luft und im Exsikkator ihren Glanz und werden unansehnlich. Geht an der Luft und selbst in der Mutterlauge äußerst leicht in eine rote Modifikation (β) über. — Gef. nach (α) 35.84 u. 35.91%, nach (β) 36.12 u. 35.95% Pt (ber. 36.449). WOLFFRAM.

7. *Oxalat*. RC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. — Man gibt zu weißem (α) oder rotem (β) RCl<sub>2</sub> oder RCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O in sd. Lsgg. festes Ag<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in aeq. Mengen, kocht kurze Zeit weiter, filtriert und engt ein. — Kristallinisch. WOLFFRAM (*Dissert.*, 46). U. Mk. (nach (α) und (β)) annähernd isometrisch, zweiachsig und ziemlich stark doppelbrechend. JOHNSEN bei WOLFFRAM. HCl wirkt auf das Prod. nach (α) augenscheinlich nicht ein, während sie das nach (β) erhaltene allmählich rot färbt und in Lsg. als rotes RCl<sub>2</sub> (gef. 40.29 bzw. 40.11% Pt, ber. 40.456) fällt. Aus den Verbb. entstehen durch Fällung mit CaCl<sub>2</sub> und Eindampfen nach dem Filtrieren wieder die (α) und (β) entsprechenden Ausgangs-Prod. WOLFFRAM.



WOLFFRAM.

		( $\alpha$ )	( $\beta$ )
Pt	42.11	41.91	41.79
N	12.10	11.85	11.72
H	6.047	6.221	6.153
C	25.92	25.78	25.67
O	13.82		
<hr/>			
[Pt(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ]C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	99.997		
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	16.85	16.69	16.74

c<sup>3</sup>) *Tetrapropylaminplato-Salze*. [Pt(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup> = R. 1. *Chlorid*. RCl<sub>2</sub>. — Man kocht cis-[Pt(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] mit wss. Propylamin zur farblosen Fl. und läßt erkalten. — Farblose vier- oder sechsstellige, gewöhnlich in einem flachen Doma endigende Prismen. Verliert bei etwa 110° langsam Propylamin unter Gelbfärbung. Die Rk. scheint nicht glatt zu verlaufen. [Analysen fehlen.] S. M. JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **33**, (1886) 534).

2. *Platochlorid*. *Bzw. Chloroplatooat*. RPtCl<sub>4</sub>. — Man filtriert die lauwarme Lsg. von RCl<sub>2</sub> in K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>. — Blaßroter kristallinischer Nd. von auch u. Mk. undeutlichen Rosetten feiner Nadeln. Aus h. verd. HCl rosensroter glänzende Nadeln, deren Reflex einen Stich ins Chamoisfarbige zeigt. Deutlicher Dichroismus (parallel äußerst schwach grünlichgelb, fast farblos, senkrecht chamoisrot). — Gef. 58.65 [im Original 50.65] % Pt, 18.41 Cl (ber. 58.78, 18.49). JÖRGENSEN.

c<sup>4</sup>) *Tetraäthylaminplato-Salze*. [Pt(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup> = R. c<sup>4, a</sup>) *Mit Normal-Butylamin*. 1. *Chlorid*. RCl<sub>2</sub>. — Man digeriert RPtCl<sub>4</sub> mit überschüssigem Butylamin. — Gef. 36.5 % Pt (ber. 37.3). CH. GORDON (*Ber.* **3**, (1870) 176).

2. *Platochlorid*. *Bzw. Chloroplatooat*. RPtCl<sub>4</sub>. — Man versetzt K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>-Lsg. mit überschüssigem Butylamin, verdampft dessen Ueberschuß und versetzt mit K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>. L. TSCHUGAEFF (*Ber.* **40**, (1907) 177). — Grünlichgrauer undeutlich kristallinischer Niederschlag. TSCHUGAEFF. Grünes Pulver. [Weitere Angaben fehlen.] GORDON.

c<sup>4, b</sup>) *Mit Iso-Butylamin*. *Platochlorid*. *Bzw. Chloroplatooat*. RPtCl<sub>4</sub>. — Wie die Verb. mit Normal-Butylamin. TSCHUGAEFF.

c<sup>5</sup>) *Tetraamylaminplato-Salz*. [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>-Verb. *Platochlorid*. *Bzw. Chloroplatooat*. RPtCl<sub>4</sub>. — Wie die Verb. mit Normal-Butylamin. TSCHUGAEFF.

d) *Tetradimethylaminplato-Salze*. [Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH)<sub>4</sub>]<sup>+</sup> = R. 1. *Chlorid*. RCl<sub>2</sub>. — Cis-[Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] löst sich in k. wss. Dimethylamin langsam aber vollständig zu der Verb. auf. — Man erwärmt 1 g cis-[Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] mit 10 ccm 30%ig. Dimethylamin im verschlossenen Rohr (in W. von 50° bis 60°) unter zeitweiligem Schütteln einige Stunden lang, läßt die farblose Lsg. erkalten und verdunstet im Zug. — Wulstige Kristallmasse. Ll. in W. Die Lsg. scheidet nach Ansäuern mit HCl sofort und anscheinend vollständig RPtCl<sub>4</sub> aus. S. M. JÖRGENSEN (*Z. anorg. Chem.* **48**, (1906) 382).

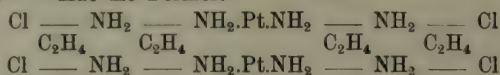
2. *Platochlorid*. *Bzw. Chloroplatooat*. RPtCl<sub>4</sub>. — Man läßt 3 g cis-[Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] mit 15 g 30%ig. wss. Dimethylamin und 8 ccm W. in verschlossener Flasche in der Kälte unter häufigem Schütteln einige Wochen stehen, verdunstet die farblose Fl. im Zug, löst die wulstige Kristallmasse in 33.85 g W. zu einer 10%ig. Lsg., fällt 10 ccm der Lsg., nach deutlicher Ansäuerung mit einigen Tropfen n. HCl, mit 10 ccm 10%ig. K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>-Lsg.,

wäscht mit W. und A. und trocknet an der Luft. — Hellschokoladenfarbiger Nd.; u. Mk. kleine, ganz schmal andreaskreuzähnliche, jedenfalls an beiden Enden geklüftete Kristalle. Verliert neben H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder bei 97° nur Spuren an Gewicht. — Gef. 51.82% Pt, 19.92 Cl (ber. 54.78, 19.94). JÖRGENSEN (*a. a. O.*, 383).

e) Tetraanilinplato-Salz. [Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]"-Verb. Chlorid. RCl<sub>2</sub>. — Rosafarbig. [Weitere Angaben fehlen.] RAEWSKI (*Compt. rend.* 26, (1848) 424).

f) Dialkylendiaminplato-Salze. [Pt(C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]" = R.  
f<sup>1</sup>) Diäthylendiaminplato-Salze. [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]" = R. — [C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] = en.]

1. Chlorid. RCl<sub>2</sub>. — Hat die Formel:



S. a. S. M. JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 41, (1890) 435). — 1. Man erwärmt cis-[Pt(en)Cl<sub>2</sub>] mit wss. Aethylendiamin, wobei allmählich eine klare farblose Lsg. entsteht (als Übergangsprod. bildet sich ein heller graulichfarbiger voluminöser Nd. von mkr. dünnen Nadeln, vielleicht die [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl]Cl entsprechende Aethylendiamin-Verb.), dampft die Fl. ein, krist. aus konz. wss. Lsg. durch Versetzen mit viel abs. A. aus, wäscht mit A. und trocknet an der Luft. — 2. Aus trans-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] durch Aethylendiamin in der gleichen Weise wie [Pt(en)(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> [s. dieses] aus cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] und durch Fällung der Verb. aus der Lsg. durch abs. A. (ohne Ae.). — Nach (1) schneeweißer Nd. von kleinen Nadeln. Bei 100° unverändert. Verliert erst gegen 230° erheblich an Gew. Eine 16 Stunden lang auf 230° erhaltene Probe, die dabei 21.76% an Gew. verloren hatte und ganz schwarzgrau durch reduziertes Pt geworden war, enthielt immer noch unverändertes Salz in reichlicher Menge. Ll. in W., unl. in konz. Alkohol. S. M. JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 39, (1889) 3). [Darst. (2) auf S. 8 des Originals.] Die Gefrierpunktniedrigungen D von p<sup>0</sup>/<sub>10</sub> ig. Lsgg. und die daraus ber. Mol.-Geww. (ber. 385.8) betragen nach J. PETERSEN (*Z. physik. Chem.* 10, (1892) 581):

p	1.921	3.514	4.881	6.011	7.247
D	0.240	0.415	0.555	0.675	0.785
M	360	381	395	400	416

Die wss. Lsg. gibt mit konz. HBr allmählich einen weißen diamantglänzenden Nd. von flachen Nadeln und rhombischen Tafeln. KJ-Lsg. fällt nicht; festes KJ scheidet einen fast weißen, schwach gelblichen kristallinen Nd. ab, der u. Mk. dieselbe Gestalt zeigt wie das Bromid. J in KJ gibt in der k. verd. mit verd. HCl versetzten Lsg. sofort einen braunen Nd., der sich sehr bald in dunkelgrüne cantharidenglänzende Prismen verwandelt, die u. Mk. häufig andreaskreuzartig verwachsen und undurchsichtig sind. HgCl<sub>2</sub> giebt einen weißen deutlich kristallinen Nd. von mkr. langen oftmals unter geraden Winkeln verwachsenen Nadeln. H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> fällt einen fast weißen ziemlich voluminösen, sich schnell absetzenden und dann blaßgelben Nd., der selbst bei 500-facher Vergrößerung nur undeutliche Kristallkörner zeigt. K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> fällt violettes RPtCl<sub>4</sub>. JÖRGENSEN.

	Berechnet		JÖRGENSEN. Gefunden	
			nach (1)	(2)
2Pt	390	50.52	50.55	50.37
4Cl	142	18.33	18.33	18.22

2. Doppelchloride. Bzw. Chlorometallate. a) Kobaltochlorid. Bzw. Kobaltoat. RCoCl<sub>4</sub>. — Man gibt zu einer zur Verhütung der B. von basischen Salzen mit einigen Tropfen HCl angesäuerten w. konz. Lsg. von RCl<sub>2</sub> allmählich CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O bis fast zur Sättigung, saugt von der Mutterlauge ab,

wäscht mit A. und Ae. und trocknet. — Blaue schöne prismatische Kristalle. Kann längere Zeit ohne Zers. mit HCl erwärmt werden. — Gef. 27.86% Cl (ber. 27.52). N. S. KURNAKOFF (*J. russ. phys. Ges.* 29, 706; 31, (1899) 688; *C.-B.* 1898 I, 1159; 1900 I, 9; *Z. anorg. Chem.* 17, (1898) 214).

β) *Cuprichlorid. Bzw. Chlorocuproat.* R(CuCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. — 1. Man gießt h. konz. Lsgg. von CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (2 T.) und RCl<sub>2</sub> (1 T.) zusammen. — 2. Man gibt überschüssiges CuCl<sub>2</sub> zur Lsg. des Reaktionsprod. mol. Mengen von RCl<sub>2</sub> und CuCl<sub>2</sub>. — Rotbraune rhomboidale Tafeln. KURNAKOFF (*a. a. O.*, 229).

	Berechnet		KURNAKOFF. Gefunden	
	Pt	29.82		
N	8.57			8.75
Cu	19.27		19.08	19.29
Cl	32.57	32.22		

γ) *Chlorid-Cuprichlorid (bzw. -Chlorocuproat) mit Dichlorodiaethylendiaminplatini-Chlorid.* RCl<sub>2</sub>·6RCuCl<sub>4</sub>[Pt en<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>·18H<sub>2</sub>O [I]. Oder *Cuprichlorid (bzw. Chlorocuproat) mit Dichlorodiaethylendiaminplatini-Chlorid,* 3RCuCl<sub>4</sub>[Pt en<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>·9H<sub>2</sub>O [II]. — Obgleich die Ergebnisse der Analyse [s. unten] besser zu Formel I stimmen, so ist die einfachere Formel II doch auch möglich, weil die Unterschiede in den gef. und ber. Werten von einer Beimengung von RCl<sub>2</sub> (mechanisch oder als feste Lsg.) abhängen können. — Man mischt mol. Mengen von RCl<sub>2</sub> und CuCl<sub>2</sub> in w. genügend konz. Lsgg. in 5 bis 10 T. W. Durch Zusatz von verd. HCl kann man die B. des Nd. beschleunigen. Doch bilden sich bei überschüssiger HCl als Nebenprod. rotbraune kleine rhomboidale Tafeln. Zur Reinigung kann man aus w. W. umkristallisieren, wobei jedoch öfter Zers. unter B. eines weißen Nd. erfolgt. Beim Verdunsten der Mutterlaugen scheiden sich grünlich-gelbe Kristalle von [Pt(en)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]CuCl<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O [s. dieses] aus. — Grünlichbraune glänzende Nadeln. Bei genügender Konz. erstarrt nach dem Erkalten die ganze Fl. zu einer braun mit grünem Schimmer gefärbten filzartigen M. von dünnen langen Kristallen; bei langsamer Abkühlung schöne prismatische Nadeln, die im durchgehenden Lichte braun sind, mit einem grünlichgelben metallartigen Schimmer an den äußeren Flächen der Prismen. KURNAKOFF (*a. a. O.*, 226). Einachsig, zum quadratischen System gehörig; Kombinationen von tetragonalen Prismen der ersten und zweiten Reihe. E. S. FEDOROFF bei KURNAKOFF. Die Lsg. ist in Ggw. von überschüssigem RCl<sub>2</sub> gelb und sogar bei längerem Erwärmen beständig. KURNAKOFF.

	Berechnet für		KURNAKOFF. Gefunden					
	I	II						
Cu	8.81	8.67			8.29		8.15	
Pt	37.39	35.80			36.82		37.20	
Cl	24.84	26.07	25.25	25.57	25.36			25.59 25.66
H <sub>2</sub> O	7.56	7.43		7.49	7.17	7.53	7.61	7.36 7.28

δ) *Platochlorid. Bzw. Chloroplatoat.* RPtCl<sub>4</sub>. — Man versetzt die Mutterlauge von cis-[Pt enCl<sub>2</sub>] mit verd. HCl, fügt K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> hinzu und wäscht mit k. W. und dann mit A. — 2. Man gibt zur sd. Lsg. von RCl<sub>2</sub> in reichlich viel HCl (Verd. 1:1) K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> und läßt langsam erkalten. — Nach (2) violette glänzende Nadeln, gewöhnlich gerade abgeschnitten, selten gut ausgebildet. Besonders die dicken zeigen starken Dichroismus (parallel schwach grau, senkrecht dunkel braunviolett). Unl. in k., swl. in sd. Wasser. JÖRGENSEN (*a. a. O.*, 4).

	Berechnet		JÖRGENSEN. Gefunden	
			(α)	(β)
4Pt	780	59.82	59.52	59.65
8Cl	284	21.78	21.62	21.69

(α) aus dem wss. Auszug von auf 230° erhitzten RCl<sub>2</sub>; (β) durch Fällung von reinem RCl<sub>2</sub> in h. salzsaurer Lsg. JÖRGENSEN.

3. *Bromid-Cupribromid (bzw. -Bromocuproat) mit Dibromodiaethyldiaminplatini-Bromid.* RBr<sub>2</sub>, 6RCuBr<sub>4</sub>, [Pt en<sub>2</sub> Br<sub>2</sub>] Br<sub>2</sub>, 16H<sub>2</sub>O [I]. Oder *Cupribromid- (bzw. Bromocuproat) mit Dibromodiaethyldiaminplatini-Bromid.* 3RCuBr<sub>4</sub>, [Pt en<sub>2</sub> Br<sub>2</sub>] Br<sub>2</sub>, 8H<sub>2</sub>O [II]. — Wegen der Konstitution s. die Cl-Verb. — Aus den Lsgg. der Bestandteile. — Dunkelbraune Nadeln mit schönem bronzefarbigem Oberflächenschimmer. — Gef. 28.78% Pt, 6.94 Cu, 43.52 Br, 4.74 H<sub>2</sub>O (ber. für [I] 27.93, 6.77, 42.97, 5.15, für [II] 27.15, 6.58, 44.55, 5.01). KURNAKOFF (*a. a. O.*, 229).

4. *Rhodanid.* R(SCN)<sub>2</sub>. — Man behandelt K<sub>2</sub>Pt(SCN)<sub>4</sub> in h. wss. Lsg. mit 2 (oder 1) Mol. Aethyldiamin. — Orange-gelber kristallinischer beim Trocknen an der Luft zitronengelb werdender Nd., der bei 177° zers. wird, in W. und verd. Säuren unl., in Königswasser mit hellgelber Farbe ll. ist. — Gef. 44.95 [im Original 14.95], 15.22 S (ber. 45.24, 14.84). H. GROSSMANN u. B. SCHÜCK (*Ber.* 39, (1906) 1901).

f<sup>2</sup>) *Dipropylendiaminplato-Salze.* [Pt(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> = R. — [C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> = pn]. — f<sup>2.a</sup>) *Mit racemischem Propylendiamin.* 1. *Hydroxyd.* R(OH)<sub>2</sub>. — Durch Schütteln von RCl<sub>2</sub> mit frisch gefälltem gut ausgewaschenen Ag<sub>2</sub>O. Die Lsg. reagiert stark alkal. und zieht CO<sub>2</sub> aus der Luft an. A. WERNER (*Z. anorg. Chem.* 21, (1899) 235).

2. *Sulfat.* RSO<sub>4</sub>. — Nicht isoliert. Aeußerst ll. — WERNER (*a. a. O.*, 236).

3. *Chlorid.* RCl<sub>2</sub>. — Man versetzt K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>-Lsg. mit der ber. Menge (2 Mol.) Propylendiamin, wobei sich sofort ein gelber Nd. bildet, kocht das Gemisch am Rückflußkühler, bis alles bis auf einen kleinen Rest (nach anfänglicher Violettfärbung des Nd.) gelöst ist, filtriert, dampft ein und krist. die zunächst grauweißen Kristalle mehrfach aus W. um. WERNER (*a. a. O.*, 235). — Weiße wasserhaltige Blättchen, die beim Trocknen (bis zur Gewichtskonstanz) zerfallen. WERNER. Löslichkeit (p) in A. (p<sub>1</sub> = Gew.-% A.) nach L. TSCHUGAEFF u. W. SOKOLOFF (*Ber.* 42, (1909) 58 [II]) bei 25° (g in 100 g Lsg.):

p <sub>1</sub>	64.8	81.9	90.0	94.3
p	3.42	1.18	0.58	0.30

Ag<sub>2</sub>O giebt eine Lsg. von R(OH<sub>2</sub>). WERNER. — Gef. 46.70% Pt, 17.80 C, 4.75 H (ber. 46.6, 17.56, 4.87). WERNER.

4. *Bromid.* RBr<sub>2</sub>. — Man sättigt R(OH)<sub>2</sub> mit frisch dest. farbloser HBr ab und trocknet bei 100°. — Schneeweiße, auch in k. W. ll. Blättchen, die wahrscheinlich 2 Mol. H<sub>2</sub>O enthalten, es aber zum Teil sehr leicht abgeben. Wird beim Aufbewahren grau, zum Schluß indigblau. Dieselbe Veränderung bringt man durch Spuren Br, die man der Lsg. der Verb. zusetzt, hervor, wobei zwar die Lsg. selbst farblos bleibt, beim Eindunsten jedoch einen indigblauen kupferglänzenden Rückstand giebt. (Diese in W. farblos l. Verb. ist ein neuer Repräsentant der eigentümlichen Verb. von Pt<sup>+</sup> mit Pt<sup>+++</sup>-Salzen [vgl. bei [Pt(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N)Cl<sub>2</sub>].[Pt(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N)Cl<sub>6</sub>] oder Platoplatinioxalaten, S. 337]. WERNER (*a. a. O.*, 237).

5. *Jodid.* RJ<sub>2</sub>. — Darst. analog der von RBr<sub>2</sub>. Die Kristallisation ist mit großen Verlusten verbunden. — Kleine Kristalle, die sich beim Aufbewahren in ein graues Pulver zers. Sil. in Wasser. WERNER (*a. a. O.*, 236).

4.	Berechnet		WERNER. Gefunden		5.	Berechnet		WERNER. Gefunden	
	Pt	N	Br			Pt	N		
Pt	38.2		38.7	38.3	Pt	32.26		32.23	
N	11.2		11.42		N	9.44		9.62	
Br	32.06		32.15						

f<sup>2, b</sup>) Mit *l*-Propylendiamin. Chlorid. RCl<sub>2</sub>. — Man versetzt cis-[Pt pnCl<sub>2</sub>] in wss. Lsg. auf dem Wasserbad mit der ber. Menge *l*-Propylendiamin, engt ein, fällt mit konz. A. und krist. aus etwas verd. A. um. — Die 16.61% ig. Lsg. hat D.<sub>4</sub><sup>25</sup> 1.0958, das Drehungsvermögen [α]<sub>D</sub> = +46.37° und [M]<sub>D</sub> = +192.0° und das Molarleitvermögen bei der Verd. 1000 (1 auf 1 g.-Mol.) 241.1. L. TSCHUGAEFF u. W. SOKOLOFF (*Ber.* 40, (1907) 3463). — Löslichkeit (p) in A. (p<sub>1</sub> = Gew.-% A.) nach TSCHUGAEFF u. SOKOLOFF (II, 58) bei 25° (g in 100 g Lsg.):

p <sub>1</sub>	64.8	81.9	90.0	94.3
p	13.74	3.35	1.34	0.72

f<sup>2, c</sup>) Mit *d*-Propylendiamin. 1. Nitrat. R(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. — Durch Umsetzung von RCl<sub>2</sub> mit der ber. Menge AgNO<sub>3</sub>. — Spez. bzw. mol. Drehung für ein bei 100° bis zur Gew.-Konstanz getrocknetes Präparat —40.55° bzw. —189.4° für eine Lsg. von D.<sub>4</sub><sup>25</sup> 1.0465 (deren Gew.-Konz. 8.36% ist). TSCHUGAEFF u. SOKOLOFF (II, 58).

2. Chlorid. RCl<sub>2</sub>. — Darst. wie bei f<sup>2, b</sup>). Man krist. aus verd. A. um und trocknet bei 100° bis zur Gew.-Konstanz. — Optisches Drehungsvermögen einer Lsg. von D.<sub>4</sub><sup>25</sup> 1.0445 mit 8.27% (Gew.-Konz.) (α = unmittelbar beobachteter Drehungswinkel, M = mol. Drehungsvermögen):

	rot	gelb	grün	hellblau	dunkelblau
α	—35.33°	—46.45°	—59.89°	—67.88°	—92.79°
M	—146.3°	—192.3°	—248.0°	—281.3°	—384.2°

— Löslichkeit in 94.3% ig. A. 0.76. TSCHUGAEFF u. SOKOLOFF (II, 57). [Analysenangaben fehlen.]

g) Tetrapyridinplato-Salze. [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>4</sub>]<sup>+</sup> = R. — *Übersicht*: 1. Hydroxyd, S. 467. — 2. Nitrit, S. 467. — 3. Platonitrit, S. 467. — 4. Nitrate, S. 468. — 5. Sulfat-Sulfatodipyridinplatin, S. 468. — 6. Sulfate, S. 468. — 7. Doppelsulfate, S. 469. — 8. Dithionat, S. 469. — 9. Chlorid, S. 469. — 10. Doppelchloride, S. 470. — 11. Trichloroamminplatoate, S. 472. — 12. Bromid, S. 473. — 13. Jodid, S. 473. — 14. Saures Carbonat, S. 474. — 15. Chromate, S. 474.

1. *Hydroxyd*. R(OH)<sub>2</sub>. — Kristalle konnten nicht erhalten werden. — Aus der Lsg. des neutralen oder sauren Sulfats mit Ba(OH)<sub>2</sub>. — Stark alkal. reagierende Lsg. Nimmt begehlich CO<sub>2</sub> aus der Luft auf. Gesteht nach dem Verdunsten als weiße etwas zähe M. Die Lsg. verliert beim Erhitzen auf dem Wasserbad Pyridin, ohne daß jedoch ein bestimmtes Prod. gebildet wird. S. G. HEDIN (*Om Pyridinens Platinabaser, Dissert., Lund 1886*, 32; *Lunds Årsskr.* [II] 22, (1886/87) No. 3, 32).

2. *Nitrit*. R(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O. — Man behandelt RCl<sub>2</sub> (1 Mol.) mit einer Aufschwemmung von 2 Mol. AgNO<sub>2</sub> unter zeitweiligem Umschütteln (beim Erwärmen Zers.), läßt einige Tage bis zur beendeten Umsetzung stehen und die konz. Lsg. verdunsten. — Gestreifte Prismen, die KNO<sub>3</sub> ähneln. Verliert bei 100° das H<sub>2</sub>O und 2 Mol. Pyridin. HEDIN (*a. a. O.*, 44).

	Berechnet		HEDIN. Gefunden	
	Pt	6N		
2C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N·4H <sub>2</sub> O	28.89	12.44	28.37	28.4 ;
	34.07	34.15	33.90	12.75

3. *Platonitrit*. Bzw. *Nitroplatoat*. RPt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>. — Aus RCl<sub>2</sub> und der aeq. Menge K<sub>2</sub>Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>. — Weißer Nd., u. Mk. feine Nadeln (zum Unterschied

von cis- und trans-[Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] [s. diese], mit denen die Verb. isomer ist); aus sd. W. feine prismatische oder nadlige Kristalle. Fast unl. in k. W., wl. in sd. Verd. Säuren greifen bei gewöhnlicher Temp. nicht an, zers. beim Erwärmen unter B. der Salze. HEDIN (*Dissert.*, 45).

4. *Nitrate.* α) *Normal.* R(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. — Aus RCl<sub>2</sub> (1 Mol.) und AgNO<sub>3</sub> (2 Mol.) oder aus cis-[Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] und Pyridin. — Monokline Kristalle. a : b : c = 1.5113 : 1 : 0.8623; β = 83° 7'. Gewöhnlich nur Grundprisma und Hemidoma {101} ausgebildet, bisweilen auch ortho- und klinodiagonale Flächenpaare samt dem Hemidoma {101}. (100):(110) = \*41° 8', (100):(101) = \*55° 11', (101):(101) = \*59° 14', (110):(101) = 105° 2'. Verliert beim Erhitzen kein Pyridin, wird vorher bei 140° bis 150° schwarz. Wl. in W. Das Pyridin ist fester gebunden als in den anderen Salzen der Reihe. HEDIN (*Dissert.*, 41).

3.	Berechnet		HEDIN. Gefunden		4, α)	Berechnet		HEDIN. Gefunden	
	2Pt	390	43.82	43.66			Pt	195	30.71
8N	112	12.58		12.39	6N	84	13.23		13.25

β) *Sauer.* R(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 2HNO<sub>3</sub>. — Man erwärmt R(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. mit HNO<sub>3</sub> und läßt abkühlen. — Tafelförmige oder prismatische Kristalle. Verliert bei 45° nicht an Gew., schm. bei etwa 70° unter Abgabe von Säuredämpfen und wird beim weiteren Erhitzen wieder ziemlich fest. In Lsg. nur bei Ggw. von HNO<sub>3</sub> beständig. Beim Umkristallisieren aus reinem W. entsteht α). Das Verhalten der Verb. beweist, daß eine saure Pt<sup>+</sup>-Verb. vorliegt und nicht etwa das ähnlich zusammengesetzte [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [s. dieses]. HEDIN (*Dissert.*, 42).

	Berechnet		HEDIN. Gefunden		HEDIN. Gefunden	
	Pt	195	25.62	25.41	25.35	25.87
8N	112	14.72		15.53		14.98

5. *Sulfit.* Mit *Sulfitodipyridinplatin.* RSO<sub>3</sub>[Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 8H<sub>2</sub>O[?]. — Man leitet SO<sub>2</sub> in die Lsg. von RCO<sub>3</sub>, R(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 16H<sub>2</sub>O [S. 474] ein, wobei Pyridin frei wird und sich, statt des normalen Sulfits, die Verb. bildet, und konz. — Tafelförmige anscheinend trikline Kristalle. Nur 3 Flächenpaare beobachtet. Unter Betrachtung dieser als der 3 Ebenenpaare sind die Neigungswinkel der Achsen 77° 2', 85° 29', 90° 1'. Verliert bei 90° 6 Mol. H<sub>2</sub>O (gef. 9.32 u. 9.12%, ber. 9.25). Stärkere SO<sub>2</sub>-Lsg. gibt in der Lsg. einen Nd. weißer feiner Nadeln von [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>(HSO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [s. dieses], sodaß die Verb. die obige Konstitution haben muß und nicht etwa als Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>(SO<sub>3</sub>), 4H<sub>2</sub>O aufgefaßt werden kann. SO<sub>2</sub> wird aus der wss. Lsg. durch BaCl<sub>2</sub> nicht gefällt. HEDIN (*Dissert.*, 37).

	Berechnet		HEDIN. Gefunden		HEDIN. Gefunden	
	2Pt	390	33.39	33.47	33.25	33.17
30C	360	30.82				30.57
6N	84	7.19				
2S	64	5.48		5.27	5.62	7.43 7.50
46H	46	3.94				4.01
14O	224	19.18				

Pt<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>6</sub>(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 8H<sub>2</sub>O 1168 100.00

6. *Sulfate.* α) *Normal.* RSO<sub>4</sub>, 9H<sub>2</sub>O. — Man behandelt RCl<sub>2</sub> mit Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder cis-[Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] mit Pyridin. — Schöne quadratische Kristalle. Beobachtet Grundprisma und Basis, letztere mit starkem Glanz. Die Kristalle sehen infolge der starken Ausbildung der Basis stets tafelförmig aus. Negative Doppelbrechung. Verwittert an der Luft. Verliert bei 100° das H<sub>2</sub>O, ohne aber dabei Pyridin abzugeben. Ba(OH)<sub>2</sub> liefert eine Lsg. der freien Base. HEDIN (*Dissert.*, 32).

β) *Sauer*. R(HSO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. β<sup>1</sup>) *Allein*. — 1. Man verdunstet die mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzte Lsg. von α). — 2. Scheidet sich auch aus der mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzten Lsg. von RCl<sub>2</sub> unter Entw. von HCl ab. — Prismatische Kristalle. Monoklin. a : b : c = 1.203 : 1 : 0.747. Meist prismatisches Aussehen durch Vorherrschen des Grundprismas. Hemidoma {101} stets vorhanden, bisweilen auch das orthodiagonale Ebenenpaar und das Hemidoma {101}. (110) : (110) = 79° 36', (110) : (101) = 108° 8.5', (100) : (101) = 55° 29'. Schwerer l. als α). Die Lsg. reagiert sauer, löst Zn und bildet Doppelsalze. HEDIN (*Dissert.*, 33).

α)	Berechnet		HEDIN. Gefunden		β <sup>1</sup> )	Berechnet		HEDIN. Gefunden	
	Pt	S	Pt	S		Pt	S	Pt	S
Pt	195	25.36	25.10		Pt	195	27.66	27.59	
S	32	4.16	4.19		4N	56	7.94		8.29
9H <sub>2</sub> O	162	21.07	21.09		2S	64	9.08	9.06	

β<sup>2</sup>) *Mit Pyridin*. R(HSO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.2C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N.7H<sub>2</sub>O. — Man gibt Pyridin zu β<sup>1</sup>). — Große schiefwinklige Kristalle. Gibt an der Luft, noch leichter bei 100°, das H<sub>2</sub>O und 2 Mol. Pyridin ab und bildet so wieder β<sup>1</sup>). HEDIN (*Dissert.*, 34).

Pt	Berechnet		19.42	HEDIN. Gefunden	
	195	19.72		19.47	19.59
2S	64	6.48	6.41		
6N	84	8.49		8.68	
2C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N.7H <sub>2</sub> O		28.72		28.76	28.82

7. *Doppelsulfate. Bzw. Sulfatometallate. α) Zinksulfat. Bzw. Sulfat-zinkoat*. RZn(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.12H<sub>2</sub>O. — Aus R(HSO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. und ZnO oder (Entw. von H) Zn. — Abgesehen von der Farbe im Aussehen sehr ähnlich β). Monoklin. Beobachtet Grundpyramide (mit Glasglanz) und Basis (mit Perlglanz). Durchgang parallel zur Basis. Pyramide zur Basis ungefähr 75° 11' und 78° 6'. Negative Doppelbrechung; starke Dispersion (für Rot etwa 71°, Violett etwa 68°). Gibt das H<sub>2</sub>O beim Erhitzen augenscheinlich nicht völlig ab. Verliert bei 100° an Gew., gewinnt beim Liegen an der Luft aber das frühere Gew. wieder. HEDIN (*Dissert.*, 36).

β) *Cuprisulfat. Bzw. Sulfatocuproat*. RCu(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.8H<sub>2</sub>O. — Man kocht R(HSO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. mit Cu(OH)<sub>2</sub> und dunstet ab. — Blaue monokline Kristalle. a : b : c = 0.9654 : 1 : 3.0716. β = 88° 60.5'. Ausgebildet nur Grundpyramide und Basis, sodaß die Kristalle wie doppelte oder einfache Pyramiden aussehen. (111) : (001) = \*76° 7', (111) : (001) = \*78° 23.5', (111) : (111) = \*89° 9', (111) : (111) = 84° 48', (111) : (111) = 86° 38'. Negative Doppelbrechung.  $\epsilon > \nu$ . Achsenwinkel ungefähr 40°. Normale zur ersten Bisektrix etwa 7.5°. HEDIN (*Dissert.*, 35).

α)	Berechnet		HEDIN. Gefunden		β)	Berechnet		HEDIN. Gefunden	
	Pt	Zn	Pt	Zn		Pt	Cu	Pt	Cu
Pt	195	19.82	19.61		Pt	195	21.43	21.62	
Zn	65	6.81	6.81		Cu	63	6.92		6.97
2S	64	6.50	6.57		2S	64	7.03		6.98
					8H <sub>2</sub> O	144	15.82		16.99

8. *Dithionat*. RS<sub>2</sub>O<sub>6</sub>.xH<sub>2</sub>O. — Aus RSO<sub>4</sub> und der ber. Menge BaS<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. — Lange Nadeln. Verwittert an der Luft sehr schnell. Verliert das H<sub>2</sub>O schon beim Trocknen zwischen Papier. Nimmt beim Erhitzen auf 100° an Gew. zu. HEDIN (*Dissert.*, 37).

Wasserfrei	Berechnet		HEDIN. Gefunden	
	Pt	29.06	28.94	
2S	64	9.54	9.25	

9. *Chlorid*. RCl<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O. — Verss. über Gefrierpunktserniedrigung und Leitfähigkeit [Daten s. unten] zeigen, daß die Verb. nur ein Pt im Mol. enthält. J. PETERSEN (*Z. physik. Chem.* 10, (1892) 585). — 1. Man kocht cis-[Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] mit Pyri-

din. HEDIN (*Dissert.*, 25). — 2. Man löst cis- oder trans-[Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] unter Erwärmen im Wasserbade in wss. Pyridin und läßt entweder (α) die Lsg. bis zu starker Konz. über konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verdunsten, oder (β) (schneller) versetzt sie mit abs. A. und dann in Anteilen mit reichlichem Ae., wäscht mit Ae. und trocknet an der Luft. S. M. JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 33, (1886) 507). — 3. Aus der Mutterlauge von PtCl<sub>2</sub>·2C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N, PtCOCl<sub>2</sub>·C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N. F. FOERSTER (*Ber.* 24, (1891) 3756). — Nach (1) monokline Kristalle. β = 61° 29.5'. a:b:c = 0.989:1:?. Endflächen: Grundprisma und Basis. Die Prismen sind sehr verschieden lang, doch meist kurz, sodaß sie beim ersten Anblick Rhomboedern ähneln. Bisweilen tafelförmig nach {110}. (110):(110) = 81° 58', (110):(001) = 111° 7'. HEDIN. Nach (2, α) farblose glänzende Kristalle, anscheinend Rhomboeder, von sehr an Kalkspat erinnerndem Aussehen, nach (2, β) weißes Kristallmehl. Verwittert neben konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, wird matt und porzellanweiß und verliert, wiewohl schließlich äußerst langsam, völlig das H<sub>2</sub>O, das es aber beim 24-stündigen Stehen neben W. völlig wieder aufnimmt. Verliert bei 100° das H<sub>2</sub>O schnell, zugleich jedoch die Hälfte des Pyridins, unter B. von gelbem [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. JÖRGENSEN. Letzteres ist die β-[trans-] Verb. N. S. KURNAKOFF (*Z. anorg. Chem.* 17, (1898) 214; *J. russ. phys. Ges.* 29, 706; *C.-B.* 1898 I, 1159). Äußerst ll. in Wasser. JÖRGENSEN. Die Gefrierpunktserniedrigungen sind für 2.884, 6.133 und 11.052%ige Lsgg. 0.240, 0.480 und 0.830, woraus die Mol.-Geww. 541, 575 und 599 folgen (ber. 581.8). Der Koeffizient von van't Hoff i beträgt für Lsgg. der Verd. v (l auf 1 g-Mol.), ber. nach i = t/18.5 (aus der Gefrierpunktserniedrigung) (i<sub>1</sub>) und nach i = 1 + (k-1)α (aus der Leitfähigkeit) (i<sub>2</sub>):

v	1	2.9	5	5.2	10	11	50	100	1000
i <sub>1</sub>		2.34		2.45		2.62			
i <sub>2</sub>	1.64		2.18		2.34		2.64	2.74	2.94

PETERSEN (*a. a. O.*, 581, 585). — Aus der wss. Lsg. wird das Pt durch H<sub>2</sub>S nicht gefällt, auch nicht beim Erhitzen. Verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ersetzt das Cl beim Kochen unter B. von R(HSO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. AgNO<sub>3</sub> fällt Cl quantitativ. HEDIN. Natriumdithionat erzeugt farblose lange dünne Nadeln. HCl spaltet beim Kochen Pyridin ab und liefert trans-[Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. Konz. HBr und KJ geben farblose diamantglänzende rhombische Tafeln. KMnO<sub>4</sub> in ber. Menge liefert mit der salzsauren Lsg. [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]. JÖRGENSEN. K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> fällt aus der wss. Lsg. einen chamoisfarbigen Nd. von RPtCl<sub>4</sub>. Erstarrt mit H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> zu einer gelben Gallerte, die sich beim Stehen in orangefarbene Kristalle verwandelt (vielleicht [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]PtCl<sub>4</sub>).

	nach	HEDIN. (1)	JÖRGENSEN. (2, α)	(2, β)
Pt	195	30.99	30.49	30.50
2C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	158	24.84	25.02	24.65
2C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	158	24.84	33.39*)	25.05
2Cl	71	11.16	11.10	11.20
3H <sub>2</sub> O	54	8.50		8.60
[Pt(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N) <sub>4</sub> ]Cl <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	636	100.00		
4N	56	8.81	8.76	

\*) Diese Zahlen für 2C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N·3H<sub>2</sub>O (ber. 33.34).

10. *Doppelchloride. Bzw. Chlorometallate. α) Zinkchlorid. Bzw. Chlorozinkoat.* RZnCl<sub>4</sub>. — Man läßt ein Gemisch der aeq. Lsgg. von RCl<sub>2</sub> und ZnCl<sub>2</sub> verdunsten. — Weiße, in W. ziemlich unl. Kristalle. HEDIN (*Dissert.*, 28).

	Berechnet		HEDIN. Gefunden
Pt	195	27.16	26.87
Zn	65	9.05	8.46
4Cl	142	19.78	19.78



β) *Cadmiumchlorid. Bzw. Chlorocadmoat.* R<sub>2</sub>CdCl<sub>4</sub>. — Aus RCl<sub>2</sub> und CdCl<sub>2</sub>. — Aus konz. Lsgg. weißer kristallinischer Nd., der in W. l. ist und sich daraus in perlmutterglänzenden Blättchen abscheidet. — Gef. 25.39% Pt (ber. 25.49). HEDIN (*Dissert.*, 28).

γ) *Cobaltochlorid. Bzw. Chlorocobaltoat.* RCoCl<sub>4</sub>. — Man gibt zu einer zur Verhütung der B. von basischen Salzen mit einigen Tropfen HCl angesäuerten w. konz. RCl<sub>2</sub>-Lsg. allmählich CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O bis fast zur Sättigung, saugt schnell von der dunkelblauen Mutterlauge ab, wäscht mit A. und Ae. und trocknet. Durch Konz. der h. Lsg. und durch Ansäuern kann man die Ausbeute vergrößern. Doch zers. sich die Verb. beim dauernden Erwärmen und besonders bei Ggw. von HCl viel schneller als die entsprechende NH<sub>3</sub>-Verb., wobei sich ein gelber in W. wl. Nd. (trans-[Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]) bildet. — Blaue in einer Richtung verlängerte dünne kleine Tafeln. Ll. in überschüssigem W. zu einer roten Lsg., die beim Erwärmen und Konzentrieren unter Zers. [s. oben] blau wird. KURNAKOFF (*a. a. O.*, 213).

	Berechnet	KURNAKOFF.		
		Gefunden		
Pt	27.39	27.26	27.60	
Cl	19.95		20.31	20.10 20.28

δ) *Cuprichloride. Bzw. Chlorocuproate.* δ<sup>1</sup>) R(CuCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (?) — Aus der einen Ueberschuß von CuCl<sub>2</sub> enthaltenden Mutterlauge von δ<sup>2</sup>). — Rotbraune kleine rhomboidale Tafeln. KURNAKOFF (*a. a. O.*, 222). [Nähere Angaben fehlen].

δ<sup>2</sup>) 2RCl<sub>2</sub>·CuCl<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O. *Bzw. R<sub>2</sub>CuCl<sub>6</sub>·12H<sub>2</sub>O.* — Hat die Formel CuCl<sub>2</sub> (PtCl<sub>2</sub>·4C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N·6H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>. KURNAKOFF. — Man läßt die gemischten Lsgg. von RCl<sub>2</sub> und CuCl<sub>2</sub> verdunsten. HEDIN (*Dissert.*, 29). — Gelbe Tafeln. Das H<sub>2</sub>O kann nicht ausgetrieben werden, ohne daß die Verb. gleichzeitig auch Pyridin verliert. HEDIN. Verliert beim längeren Stehen im Exsikkator über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei gewöhnlicher Temp. 13.95% H<sub>2</sub>O (ber. für 12 Mol. 14.93), bei höherer Temp. außer H<sub>2</sub>O auch Pyridin. KURNAKOFF. Die wss. Lsg. ist schwach grün. HEDIN. Sie scheidet auf Zusatz von HCl die Verb. wieder ab. KURNAKOFF.

	HEDIN.			
2Pt	390	25.76	25.83	
40C	480	31.70		32.08
8N	112	7.40		7.33
Cu	63	4.16	3.99	4.15
6Cl	213	14.07		13.37 13.67 13.63
64H	64	4.23		
12O	192	12.68		4.34
2RCl <sub>2</sub> ·CuCl <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	1514	100.00		

ε) *Platinchloride. ε<sup>1</sup>) Platochlorid. Bzw. Chloroplatoat.* RPtCl<sub>4</sub>. — Aus RCl<sub>2</sub>-Lsg. durch Fällen mit K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>. HEDIN (*Dissert.*, 27). Bildet sich leicht beim Fällen von RCl<sub>2</sub> mit K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> (α), am schönsten, wenn man die alkal. Lsg. von cis- oder trans-[Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] in wss. Pyridin noch h. stark mit HCl übersättigt und die Fl. sofort in h. wss. K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> filtriert (β). Man trocknet bei 100°. JÖRGENSEN (*a. a. O.*, 509). — Hellrotes Pulver, aus W. Nadeln. HEDIN. Chamoisfarbiger Nd., u. Mk. nach (α) sehr kleine Kristalle, nach (β) rhomboidale Tafeln, gewöhnlich mit hervortretenden Diagonalen. — Häufig sind vier oder mehrere der Kanten zusammengewachsen. JÖRGENSEN. Bei 100°, JÖRGENSEN, 135°, HEDIN, unverändert. Fast völlig unl. in Wasser. JÖRGENSEN. Wl. in W., unl. in Alkohol. HEDIN.

	Berechnet		HEDIN.		JÖRGENSEN.
			Gefunden		
2Pt	390	45.99	46.01	45.93	
4Cl	142	16.75	16.96	16.82	

ε<sup>2</sup>) *Platinichlorid*. Bzw. *Chloroplateat*. RPtCl<sub>6</sub>. — Man läßt überschüssiges Na<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> auf RCl<sub>2</sub>, A. COSSA (*Z. anorg. Chem.* 2, (1892) 186; *Gazz. chim. ital.* 22, (1892) II, 620; *Atti dei Linc. Rend.* [4] 7, (1891)), HEDIN (*Dissert.*, 27), oder auf R[Pt(NH<sub>3</sub>)Cl<sub>3</sub>]<sub>2</sub>, COSSA, einwirken. — Gelblichweißer voluminöser amorpher, COSSA, hellbrauner Niederschlag. HEDIN. Wandelt sich von selbst durch eine intramolekulare Umwandlung in [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>][PtCl<sub>4</sub>], einen ziegelroten kristallinen Nd., um. COSSA. Fast unl. in W. Cl führt in die Platinverb. über. HEDIN.

	Berechnet		HEDIN. Gefunden	
2Pt	390	42.44	42.30	42.45
6Cl	213	23.18		22.65

11. *Trichloroamminplateate*. R[PtACl<sub>3</sub>]<sub>2</sub>, wo A = NH<sub>3</sub>, Amin oder Pyridin. α) A = Ammoniak. R[Pt(NH<sub>3</sub>)Cl<sub>3</sub>]<sub>2</sub>. — Man mischt wss. Lsgg. von 2 Mol. [Pt(NH<sub>3</sub>)Cl<sub>3</sub>]K, H<sub>2</sub>O (3 g) und von 1 Mol. RCl<sub>2</sub>, 3H<sub>2</sub>O (2.33 g). Ausbeute 4 g (ber. 4.5 g). — Gelbes kristallinisches Pulver. Nach dem Umkristallisieren aus W. gut ausgebildete Kristalle. COSSA (*a. a. O.*, 183). Asymmetrische pleochroitische Tafeln. {100}, {010}, {001}. (010):(001) = 51° 20', (001):(100) = 111° 18', (100):(010) = 88° 18'. Ferner wurden an einem einzigen Kristall noch {011} und {111} beobachtet, deren Messung jedoch zur Berechnung der Achsenverhältnisse zu ungenau war ((010):(011) = 63° 28', (011):(111) = etwa 25'). Tafelartig nach {100} und nach der c-Achse verlängert. Auf {100} halbieren die Auslöschungsrichtungen annähernd den Winkel der b- und c-Achse. Auf {100} ziemlich starker Pleochroismus mit grünlichgelber Farbe, wenn der Hauptschnitt den spitzen Winkel b-c halbiert, mit orange gelber Farbe senkrecht zu dieser Richtung. A. SELLA bei COSSA. Ll. in sd. W. Außer durch die Methode der Darst. wird die Konstitution der Verb. nach obiger Formel durch die folgenden Rkk. der wss. Lsg. sicher gestellt: AgNO<sub>3</sub> im Ueberschuß fällt in der Kälte kaum <sup>2</sup>/<sub>3</sub> des Cl. K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> bzw. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> in aeq. Menge gibt einen rötlich weißen Nd. von RPtCl<sub>4</sub> bzw. einen gelben kristallinischen Nd. von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][Pt(NH<sub>3</sub>)Cl<sub>3</sub>]<sub>2</sub>, während in der Lsg. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>]K, H<sub>2</sub>O bzw. RCl<sub>2</sub> zurückbleibt. Nach Behandlung mit NH<sub>3</sub> in der Wärme und Vertreiben des Ueberschusses durch fortgesetztes Erwärmen wird die Lsg. völlig farblos und läßt nach Zugabe von K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> einen hellgrünen Nd. ausfallen, der sich u. Mk. als kristallinisches Gemisch von RPtCl<sub>4</sub> und [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][PtCl<sub>4</sub>] erweist. Die B. des ersteren ist nur möglich, wenn [Pt(NH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>] schon vorher vorhanden war und sich dann durch Absorption von 3 Mol. NH<sub>3</sub> in [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> verwandelt hat. H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> oder besser Na<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> im Ueberschuß liefert einen gelblichweißen amorpher, bei gewöhnlicher Temp. allmählich, beim Erwärmen sofort kristallinisch und ziegelrot werdenden Nd. von [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>][PtCl<sub>4</sub>]. COSSA.

β) A = Aethylamin. R[Pt(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)Cl<sub>3</sub>]<sub>2</sub>. — Man gibt RCl<sub>2</sub> zu einer konz. Lsg. von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][Pt(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)Cl<sub>3</sub>]<sub>2</sub>. COSSA (*a. a. O.*, 193). — Gelbe undurchsichtige, leicht zerbrechliche Kristalle. Tafelartig nach der Basis; im allgemeinen nach dieser Basis mehrfach aufeinander gelagert. Rhombisch. a:b:c = 1.478:1:4.542. {001}, {111}, {113}, {010}. (001):(111) = 79° 40', (010):(111) = 54° 34', (001):(101) = 71° 31', (001):(113) = 61° 22', (113):(113) = 93° 28'. A. SELLA bei COSSA. Wl. in k. W. Die Lsg. gibt mit überschüssigem Aethylamin ein Gemisch von gleichen Mol. [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> und RCl<sub>2</sub>. K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> erzeugt in der ber. Menge RPtCl<sub>4</sub>. COSSA.

a)		COSSA.	β)		COSSA.
	Berechnet	Gefunden		Berechnet	Gefunden
Pt	50.92	50.68	Pt	48.55	48.27
Cl	18.54	18.52	Cl	17.67	17.75

γ) A = Pyridin. R[Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)Cl<sub>3</sub>]<sub>2</sub>. — 1. Man gibt RCl<sub>2</sub> zur Lsg. von [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)Cl<sub>3</sub>]K oder von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)Cl<sub>3</sub>]<sub>2</sub>. Fast ber. Ausbeute. —

2. Man erhitzt cis-[Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] mit verd. HCl (1:6) 8 Stunden auf dem Wasserbad am Rückflußkühler, behandelt die saure Lsg. mit RCl<sub>2</sub> und wäscht den Nd. wiederholt mit W. und A. Ziemlich schlechte Ausbeute. — Nach (1) oder (2) blaßgelbe winzige spitze anisotrope Kriställchen. Wie es die obige Formel erfordert, erhält man aus 1 g der Verb. bei Behandlung mit überschüssigem Pyridin und dann mit K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> 1.8 g (statt 2 g) RPtCl<sub>4</sub> nach den Gleichungen: [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>4</sub>][Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)Cl<sub>3</sub>]<sub>2</sub> + 6C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N = 3[Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> und 3[Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> + 3K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> = 3[Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub> + 6KCl. COSSA (a. a. O., 190).

Berechnet		Cossa. Gefunden	
	nach	(1)	(2)
Pt	45.93	45.64	45.78
Cl	16.73	17.05	16.84

12. Bromid. 12<sup>a</sup>. Allein. RBr<sub>2</sub>.xH<sub>2</sub>O. α) Mit 3 Mol. H<sub>2</sub>O. — Man verdunstet die Mutterlauge von (PtCOBr)<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>, filtriert vom ausgeschiedenen Pt ab und reinigt den Nd. von stark glänzenden rhomboederähnlichen Kristallen oder auch großen treppenartig angeordneten Tafeln, indem man ihn in w. wss. Lsg. von Pyridin löst, die Lsg. in der Leere über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verdunstet und den Nd. der Verb. durch Schwemmen von einer Beimengung von [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>] [auf die Isomerie als cis- oder trans-Verb. wird nicht eingegangen] trennt. — Schwere Kristalle. Verliert das H<sub>2</sub>O über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Bei 100° in geringem Maße, bei 130° bis 140° schnell zers. unter B. von [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>]. Ll. in W., namentlich in w., ebenso in A. Aether fällt die alkoh. Lsg. PtCl<sub>4</sub> fällt aus der wss. Lsg. einen breiigen Nd., KJ weiße kleine Täfelchen. F. FOERSTER (Ber. 24, (1891) 3761).

FOERSTER.			
Pt	194.8	26.88	26.86
4C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	316	43.60	
2Br	160	22.07	22.09
3H <sub>2</sub> O	44	7.45	7.66
[Pt(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N) <sub>4</sub> ]Br <sub>2</sub> .3H <sub>2</sub> O	724.8	100.00	

β) Mit 5 Mol. H<sub>2</sub>O. — Man kocht cis-[Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>] mit Pyridin, wobei das Pyridin nur schwer aufgenommen wird, filtriert vom Unveränderten und krist. durch Verdunsten. — Monosymmetrisch wie RCl<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O. a:b:c = 0.8632:1:0.6601. β = 77° 24.5'. Vorherrschend Grundprisma, Basis und klinodiagonales Ebenenpaar, oft auch Hemipyramide {111} und {īīī}. Bisweilen tafelförmig durch starke Ausbildung der Basis. Manchmal äußerst undeutlich. (110):(ī10) = \*80° 13', (001):(ī11) = \*49° 48', (ī11):(ī10) = \*49° 48', (ī10):(001) = 80° 24.5', (ī11):(īīī) = 59° 58'. Verwittert an der Luft. Verliert bei 100° 2 Mol. Pyridin und 5 Mol. H<sub>2</sub>O; ebenso beim Kochen, teilweise auch beim freiwilligen Verdunsten der Lsg. HEDIN (Dissert., 30).

Berechnet		HEDIN. Gefunden	
Pt	195	23.63	25.90
4N	56	7.36	7.89
2Br	160	21.02	21.24
2C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N + 5H <sub>2</sub> O		32.59	32.39

12<sup>b</sup>. Mit Platininitrit. Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>.RBr<sub>2</sub>. — Aus RCl<sub>2</sub> und K<sub>2</sub>Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>.Br<sub>2</sub>. — Hellgelbe Flocken. Unl. in Wasser. HEDIN (Dissert., 46).

13. Jodid. RJ<sub>2</sub>. — Man behandelt cis-[Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>J<sub>2</sub>] in der Siedehitze mit Pyridin, das nur schwierig aufgenommen wird, filtriert noch warm vom Ugel. ab und läßt abkühlen, wobei sich sofort kleine Kristalle abscheiden. HEDIN (Dissert., 31).

	Berechnet		HEDIN. Gefunden		Berechnet		HEDIN. Gefunden
12 <sup>b</sup> .				13.			
2Pt	390	37.14	37.21	Pt	195	25.49	25.76
2Br	160	15.24	15.52	2J	254	33.20	32.81

14. *Saures Karbonat.* RCO<sub>3</sub>,R(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,xH<sub>2</sub>O. α) *Mit 4 Mol. H<sub>2</sub>O.* — S. unter β).

β) *Mit 16(?) Mol. H<sub>2</sub>O.* — Möglicherweise nur mit 15 Mol. H<sub>2</sub>O. — Bildet sich beim Einleiten von CO<sub>2</sub> in die Lsg. von R(OH)<sub>2</sub> oder schon bei ihrem Stehen an der Luft. — Man fällt RSO<sub>4</sub> mit möglichst wenig überschüssigem Ba(OH)<sub>2</sub>, leitet CO<sub>2</sub> ein, erhitzt auf dem Wasserbade, filtriert und dunstet vorsichtig ein. — Kristalle. Verwittert sehr leicht. Gibt bei 70° 12 Mol. H<sub>2</sub>O ab (gef. 13.80, 13.95 u. 14.08%, ber. 14.48). Die letzten 4 Mol. scheinen nicht ohne gleichzeitigen Verlust von Pyridin auszutreten, der bei 100° beginnt. Ll. zu einer alkal. reagierenden Lsg., aus der CO<sub>2</sub> durch andere Säuren leicht ausgetrieben wird. HEDIN (*Dissert.*, 39).

	Berechnet		HEDIN. Gefunden	
2Pt	390	30.56	30.86	30.55
8N	112	8.76		
43C	516	40.44		40.61
50H	50	3.92		3.94
13O	208	16.32		16.38

[Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.4H<sub>2</sub>O 1276 100.00

Gef. in zwischen Papier getrocknetem Salz 9.01% CO<sub>2</sub> (ber. 8.85). HEDIN.

15. *Chromate.* 15<sup>a</sup>. RCrO<sub>4</sub>.6H<sub>2</sub>O. — Man versetzt cis-[Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)] mit K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, kocht Fl. samt Nd. mit Pyridin, verdampft die gelbe Lsg. bis fast zur Trockne, setzt wenig W. zu, filtriert vom ungel. RCr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ab und läßt kristallisieren. — Gelbbraune prismatische Tafeln. Gibt bei 80° das H<sub>2</sub>O ab, ohne Pyridin zu verlieren. Leicht löslich. HEDIN (*Dissert.*, 47).

	Berechnet		HEDIN. Gefunden	
Pt	195	26.51	26.88	
4N	56	7.62		7.88
Cr	52.5	7.14	6.78	
6H <sub>2</sub> O	108	14.68		14.74

15<sup>b</sup>. RCr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. — Entsteht bei der Darst. von RCrO<sub>4</sub>.6H<sub>2</sub>O. — Gelbe kleine schiefe abgeschrägte, bei 100° nicht an Gew. verlierende swl. Prismen. HEDIN (*Dissert.*, 48).

	Berechnet		HEDIN. Gefunden	
Pt	195	26.79	26.73	
2Cr	105	14.42	14.12	

h) Tetraalkylcarbylaminplato-Salze. [Pt(C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>.NC)<sub>4</sub>]<sup>+</sup> = R.  
h<sup>1</sup>) *Tetramethylcarbylaminplato-Salze.* [Pt(CH<sub>3</sub>.NC)<sub>4</sub>]<sup>+</sup> = R. 1. *Platochlorid.* Bzw. *Chloroplatoat.* RPtCl<sub>4</sub>. — Man versetzt (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> oder K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> in möglichst konz. wss. Lsg. mit der ber. Menge (2 Mol.) Methylcarbylamin unter Kühlung, filtriert nach Abscheidung der Kristalle, wäscht mit eiskaltem W. und dann mit A. und trocknet an der Luft oder über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — Fleischrote Täfelchen. Wandelt sich beim Erwärmen auf höhere Temp. in das farblose isomere [Pt(CH<sub>3</sub>.NC)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] um, sehr schnell bei 145° bis 150°, am besten in einer zugeschm. Röhre, wobei kein merklicher Gewichtsverlust (auf 0.0760 g kaum 0.0002 g) eintritt. Diese Umwandlung erfolgt auch bei anhaltendem Kochen mit Chloroform oder beim längeren Verweilen in der Mutterlauge. Verhältnismäßig ll. in W.; unl. in A. Aus w.

W. bei Vorsicht umkristallisierbar. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> gibt die ber. Menge [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub> (gef. 64.66% Pt, ber. 64.97); Natriumpikrat das Pikrat. — Gef. 55.91% Pt, 8.11 N (ber. 56.22, 8.07). L. TSCHUGAEFF u. P. TEEARU (*Ber.* 47, (1914) 570).

2. *Pikrat*. R(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>. — Man versetzt die konz. Lsg. von RPtCl<sub>4</sub> mit Natriumpikrat, wäscht mit etwas k. W. und trocknet über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. — Reichlicher kristallinischer Nd. — Gef. 24.44% Pt (ber. 23.94). TSCHUGAEFF u. TEEARU (*a. a. O.*, 571).

h<sup>2</sup>) *Tetra-tertiär-butylcarbylaminplato-Salze*. [Pt(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>.NC)<sub>4</sub>]<sup>+</sup> = R. 1. *Chlorid*. RCl<sub>2</sub> (?). — Die wss. Lsg., die durch Schütteln von RPtCl<sub>4</sub> mit überschüssigem Carbylamin erhalten wird, ist sehr wenig stabil und läßt sich nur bei 0° einige Stunden unverändert aufbewahren. Sonst, besonders beim Erwärmen, zers. sie sich und gesteht zu einer gelben, bald in ein Aggregat feiner Kristallnadelchen übergehenden Gallerte von [Pt(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>.NC)<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>] [s. dieses]. TSCHUGAEFF u. TEEARU (*a. a. O.*, 2643).

2. *Platochlorid*. *Bzw. Chloroplatoat*. RPtCl<sub>4</sub>. — Mit tertiärem Butylcarbylamin wie die Methyl-Verb. [s. 474]. Trocknen im Exsikkator. — Reichlicher kristallinischer Nd. hochroter mkr. Nadelchen. Erhitzen zers. Kaum l. in W. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> gibt sofort grünes [Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub>; Natriumpikrat das Pikrat. TSCHUGAEFF u. TEEARU (*a. a. O.*, 572).

	Berechnet		TSCHUGAEFF u. TEEARU.	
			Gefunden	
Pt	45.16		44.90	
N	6.48	6.89		6.76

3. *Platocyanid*. RPt(CN)<sub>4</sub>. — Die Frage nach der Konstitution erscheint noch nicht endgültig gelöst. — 1. Man läßt Carbylamin und Pt(CN)<sub>4</sub> in wss.-alkoh. Lsgg. bei gewöhnlicher Temp. aufeinander einwirken und filtriert die farblose Lsg. (die [Pt(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>.NC)<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>] [s. dieses] enthält) von dem Nd. ab. — 2. Man verfäht wie nach (1) mit (etwas Essigsäure enthaltenden) Lsgg. von l. Cyanoplatiniten (z. B. K<sub>2</sub>Pt(CN)<sub>4</sub>, BaPt(CN)<sub>4</sub>), wenn nötig unter Zusatz von etwas A. — 3. Man setzt zur farblosen Lsg. von [Pt(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>.NC)<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>] in viel sd. W. überschüssiges Carbylamin und A. — 4. Durch Einw. von Carbylamin auf eine Lsg. von 1 Mol. K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> und 2 Mol. KCN. — Hochrote mkr. außerordentlich schön fluoreszierende Nadelchen, die in trockenem Zustande einen charakteristischen, an krist. Fuchsin erinnernden Oberflächenshimmer zeigen. Geht beim Erhitzen für sich oder bei längerer Einw. geeigneter Lösungsmittel, wie Chlorform oder A., in das gelbe [Pt(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>.NC)<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>] über (an und für sich unl. in den genannten Lösungsmitteln und durch Waschen damit von beigemengtem [Pt(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>.NC)<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>] zu befreien). TSCHUGAEFF u. TEEARU (*a. a. O.*, 2645).

	Berechnet		TSCHUGAEFF u. TEEARU.	
		nach	Gefunden	
Pt	47.22	46.78	(2) 47.18	(4) 47.54
N	13.56		13.73	

4. *Pikrat*. R(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>. — Man gibt Natriumpikrat zur farblosen Lsg. von RPtCl<sub>4</sub> in k. W. bei Ggw. von überschüssigem Carbylamin. — Gelber kristallinischer sehr unbeständiger Nd. TSCHUGAEFF u. TEEARU (*a. a. O.*, 572). [Analysen fehlen.]

i) *Tetraphenylcarbylaminplato-Salze*. [Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NC)<sub>4</sub>]<sup>+</sup> = R. 1. *Platochlorid*. *Bzw. Chloroplatoat*. RPtCl<sub>4</sub>. — Bimolekular und als RPtCl<sub>4</sub>, nicht als [Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NC)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], wie es die Entdecker [L. RAMBERG (*Platinaföreningar af Fenylkarbylamin och Benzonitril*, Lund 1903; *Ber.* 40, (1907) 2579) und K. A. HOFMANN u. G. BUGGE (*Ber.*

40, (1907) 1776] taten, aufzufassen. Denn die Verb. gibt beim Versetzen mit [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>, namentlich beim Erwärmen, unter Entw. von Geruch nach Isonitril die ber. Menge (gef. 0.1530 g aus 0.2500 g der Ausgangsverbindung, ber. 0.16) [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub> (gef. 64.64% Pt, ber. 64.97). Tschugaeff u. Tebaru (*a. a. O.*, 569). Ueber die Konstitution läßt sich nichts aussagen. Die Verb. scheint unter den bekanntesten am nächsten dem „lichttroten“ amorphen [Pt(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sub>x</sub> von Enebuske (*Lunds Årsskr.* 22, (1886); *J. prakt. Chem.* [2] 38, (1888) 358, 360) zu stehen (welche Verb. Klason (*J. prakt. Chem.* [2] 67, (1903) 24) als das nach seiner Theorie dritte mögliche Isomere des Typus [PtA<sub>2</sub>X<sub>2</sub>] auffaßt). Es ist möglich, daß in dieser und der isomeren Verb. einmal das C-, ein andermal das N-At. die Koordination am Pt-At. bedingen könnte. Ramberg. — Nach Hofmann u. Bugge (*a. a. O.*, 1774) *Platinchlorürbis-phenylisonitril*. — 1. Man vermischt eine wss. Lsg. von 6 g K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> mit 2 ccm äth. Phenylcarbylamin-Lsg. durch starkes Umrühren, filtriert, wäscht mit W., A. und Ae. und trocknet in der Leere über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Quantitative Ausbeute. Hofmann u. Bugge. — 2. Man gibt eine wss. Emulsion von Phenylcarbylamin in kleinen Anteilen unter heftigem Schütteln zu einer Lsg. von überschüssigem K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>, wäscht den Nd. kurz mit W. und A., dann mit Aceton, bis die ablaufende Fl. beim Verdampfen keinen in Chloroform unl. Rest mehr hinterläßt, und endlich mit Chloroform, bis kein oder nur ein ganz kleiner kristallinischer Verdampfungsrückstand bleibt. Ramberg. — Zunächst prachtvoll purpurfarbiges Prod., nach dem Trocknen violettes Kristallpulver von kleinen Prismen. Hofmann u. Bugge. Nach dem Trocknen blaviolettes anscheinend amorphes Pulver, oft in Brocken zusammengeballt, die nach dem Reiben mit einem harten Gegenstand kupferroten Metallglanz annehmen. Das in Chloroform aufgeschlämmte Pulver zeigt rein rote Farbe. Wird beim Erhitzen auf 110° bis 115° zunächst lavendelblau und dann, indem es in [Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NC)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] übergeht, gelblich weiß. Ramberg. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln unl., Hofmann u. Bugge; nicht unverändert l. Löst sich beim andauernden Kochen mit Chloroform oder Aceton unter Umwandlung in [Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NC)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. Anilin und Pyridin lösen beim Erwärmen unter B. von Additions-Prod. Wss. KCN zers. schon in der Kälte schnell zu K<sub>2</sub>Pt(CN)<sub>4</sub>, KCl und Phenylcarbylamin. Ramberg. Gegen W. und verd. Laugen auffallend beständig. Selbst h. Lsg. von K<sub>2</sub>S zers. nur langsam unter Entw. von Phenylcarbylamin. Konz. NH<sub>3</sub> erzeugt ein weißes wl. Pulver, das nach dem Auswaschen außer den organischen Gruppen viel Cl, Pt und NH<sub>3</sub> enthält und zu den „Platosamminen“ gehört. [Hier, wie bei der Rk. mit AgNO<sub>3</sub> war das Prod. also bereits in das isomere [Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NC)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] umgewandelt. L.] Konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zers. sofort unter B. eines gelben in der Säure l. Körpers. Aus k. AgNO<sub>3</sub>-Lsg. fällt erst nach mehreren Stunden Ag. Wird beim Befeuchten mit reinem Ae. purpurrot, mit Bzl. blutrot. Hofmann u. Bugge.

	HOFMANN U. BUGGE.		RAMBERG.	
	Gefunden			
H	2.14		2.56	2.18
N	5.95		5.70	5.90
C	35.60		36.90	35.89
Pt	41.28	40.97	40.62	41.51
Cl	15.03		14.60	14.56
[Pt(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .NC) <sub>4</sub> ]PtCl <sub>4</sub>	100.00			100.04

2. *Platobromid. Bzw. Bromoplatooat.* RPtBr<sub>4</sub>. — Diese Formel hat die Verb. und nicht die ihr von Ramberg zuerteilte [Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NC)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>]. Tschugaeff u. Tebaru. — Darst. aus Phenylcarbylamin und K<sub>2</sub>PtBr<sub>4</sub> in ähnlicher Weise wie bei RPtCl<sub>4</sub>. — Braunviolett, anscheinend amorphes Pulver. Erhitzen auf 110° oder Kochen mit Chloroform wandelt in [Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NC)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>] um. In keinem der gebräuchlichen Lösungsmittel unverändert l. — Gef. 34.87% Pt (ber. 34.73). Ramberg.

k) Tetraaminoacetalplato-Salze. [Pt(NH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup> = R.

1. *Chlorid*. RCl<sub>2</sub>. — 1. Man behandelt verd. K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>-Lsg. mit Aminoacetal, filtriert vom [Pt(NH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] [s. dieses] ab und verdunstet die Lsg. — 2. Man läßt Aminoacetal auf [Pt(NH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] in wss. Lsg. wirken. — Farblose pseudotetragonale Kristalle. Schmp. 130.5°. AgNO<sub>3</sub> fällt sofort das gesamte Cl. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub> setzt um. L. TSCHUGAEFF u. B. ORELKIN (*Compt. rend.* 155, (1912) 1022). [Analysen fehlen.]

2. *Platochlorid*. Bzw. *Chloroplateat*. RPtCl<sub>4</sub>. — Aus RCl<sub>2</sub> durch K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>. — Rosafarbige dünne Nadeln. Schmp. 127°. Die mol. Leitfähigkeit gibt mit der Formel übereinstimmende Werte: für ν = 2000 : 79.7. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> verändert nicht. TSCHUGAEFF u. ORELKIN.

l) Tetrathiacetamidplato-Salze. [Pt(CH<sub>3</sub>.CS.NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup> = R. 1. *Sulfat*. RSO<sub>4</sub>. — Man erwärmt RCl<sub>2</sub> mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und verd. die orangegelbe Lsg. mit W. Die Reindarstellung ist ziemlich schwierig, da bei kurzer Einw. der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> beträchtliche Mengen Cl zurückgehalten werden, bei andauerndem Erwärmen unter B. von SO<sub>2</sub> Zers. eintritt. — Hellgelber kristallinischer Nd., u. Mk. dünne vierseitige Täfelchen, die der Thioharnstoff-Verb. [s. 478] gleichen. Kaum l. in Wasser. N. KURNAKOFF (*J. prakt. Chem.* [2] 51, (1895) 249; *J. russ. phys. Ges.* 25, (1893) 565; *C.-B.* 1894, I, 460). [Analysen fehlen.]

2. *Chlorid*. RCl<sub>2</sub>. — Man versetzt w. alkoh. Lsg. von Thiacetamid (4 Mol.) allmählich mit w. verd. Lsg. von K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> (etwas weniger als 1 Mol.). — Hellgelbes glänzendes Kristallpulver, u. Mk. durchsichtige gut ausgebildete Prismen. Trocken sehr beständig. Wl. in k. W. und A. Konz. HCl fällt aus der gelben Lsg. die unveränderte Verb. aus. Beim längeren Stehen der wss. Lsg. bei mittlerer Temp. und beim Erwärmen tritt leicht Bräunung und Zers. ein. Na<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> gibt mit der frischen wss. Lsg. das unl. RPtCl<sub>6</sub> [s. dieses]. K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, NaHPO<sub>4</sub> und (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> liefern allmählich amorphe orangegelbe Ndd. NH<sub>3</sub> und Alkalien erzeugen keinen Nd.; die alkal. Lsgg. bräunen sich bald und lassen dann durch Säuren einen anderen Körper in orangegelben amorphen Flocken fallen. KURNAKOFF (*a. a. O.*, 247).

	Berechnet		KURNAKOFF. Gefunden	
Pt	34.45	34.43	34.32	
S	22.62			22.63
Cl	12.55			12.65

3. *Platinichlorid*. Bzw. *Chloroplateat*. RPtCl<sub>6</sub>. — Man fällt RCl<sub>2</sub> durch nicht überschüssiges Na<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, wäscht möglichst schnell mit W., A. und Ae. und trocknet im Exsikkator über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — Orangegelber Nd. aus mkr. verzweigten Nadelchen. Das trockene läßt sich unverändert aufbewahren. W. und namentlich überschüssiges Na<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> zers. leicht zu einem braunen amorphen Körper. Unl. in W. — Gef. 43.38% Pt (ber. 43.19). KURNAKOFF (*a. a. O.*, 248).

m) Tetrathioharnstoffplato-Salze. [Pt(CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup> = R.

1. *Nitrat*. R(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. — Man erwärmt RSO<sub>4</sub> vorsichtig mit wss. Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, filtriert, verdunstet bei Zimmer-Temp. und trocknet über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — Gelbe große Kristalle. N. KURNAKOFF (*J. prakt. Chem.* [2] 50, (1894) 489; *J. russ. phys. Ges.* 25, (1893) 565; *C.-B.* 1894 I, 460). Monoklin prismatisch. a : b : c = 0.9770 : 1 : 0.6918; β = 94° 47'. Durch Verdampfung reiner wss. Lsgg. bei gewöhnlicher Temp. gelbe sechsseitige dicke Tafeln nach ρ {101}, begrenzt von m {110}, b {010} und kleinen Flächen von r {101}. Aus unreinen Lsgg. rote sechs-

seitige Prismen  $m\{110\}$ ,  $b\{010\}$ , mit einer rhomboederähnlichen Endigung durch  $q\{011\}$  und  $e\{101\}$ .  $(110):(1\bar{1}0) = 88^\circ 28'$ ,  $(110):(101) = 67^\circ 38'$ ,  $(101):(1\bar{0}1) = 70^\circ 32'$ ,  $(101):(110) = 63^\circ 44'$ ,  $(011):(1\bar{0}1) = 48^\circ 41'$ . Deutliche Spaltbarkeit nach  $b\{010\}$ . A. A. MÜLLER bei KURNAKOFF (*Z. Kryst.* 26, (1896) 626). [Nach P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig 1910, III, 556).] Das trockne läßt sich unverändert aufbewahren. KURNAKOFF.

	Berechnet	KURNAKOFF.	
		Gefunden	
Pt	31.30	31.02	
S	20.55		20.87

2. Sulfat. RSO<sub>4</sub>. — Man fällt wss. RCl<sub>2</sub> mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, W. J. SELL u. T. H. EASTERFIELD (*Brit. Assoc. Nottingham 1893*; *Chem. N.* 68, (1893) 223), KURNAKOFF (*a. a. O.*, 489), oder Alkalisulfaten und trocknet bei 70°. KURNAKOFF. — Reguläre Oktaeder. SELL u. EASTERFIELD. Blaßgelber kristallinischer Nd.; beim Erkalten oder Verd. der Lsg. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> schwefelgelbe hübsche glänzende Täfelchen. U. Mk. feine vierseitige auf polarisiertes Licht wirkende Täfelchen. Bei 100° kaum Gewichtsverminderung, auf die Dauer Anzeichen der Zers. (Bräunung). Außerst wl. in k. und h. W. Zeigt neutrale Rk. Erwärmen mit l. Ba-Salzen gibt BaSO<sub>4</sub> und das der Säure entsprechende Salz der Reihe. KURNAKOFF.

	Berechnet	KURNAKOFF.			
			Gefunden		
Pt	32.77	32.22	32.38		
S	26.89			26.77	26.92
N	18.82				26.90
					18.68
					18.41

3. Chlorid. RCl<sub>2</sub>. — 1. Man gibt PtCl<sub>4</sub>-Lsg. zu sd. Lsg. von Thioharnstoff in verd. HCl, filtriert und versetzt mit konz. HCl. SELL u. EASTERFIELD. — 2. Man versetzt h. gesättigte Thioharnstoff-Lsg. mit konz. h. K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>-Lsg. (nicht umgekehrt), wobei jeder hinzugefügte Tropfen der Lsg. seine rote Farbe verliert und die Fl. hellgelb wird, bis etwa 1 Mol. K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> auf 4 Mol. CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> zugefügt ist, und läßt die sehr h. gewordene Lsg. abkühlen. Aus der Mutterlauge kann der gel. gebliebene Anteil durch konz. HCl fast völlig abgetrennt werden. Gibt man mehr als 1 Mol. K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> hinzu, so beginnen sich platinreichere Verbb. (augenscheinlich Zers.-Prodd. von [Pt(CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] und [Pt(CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]) auszuschcheiden, die ll. in W., orangegelb bis braunrot sind und von den Kristallen der Verb. mit 4 Mol. CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> leicht mitgerissen werden, indem sie diese dunkler färben (welche Färbung erst nach mehrmaligem Umkristallisieren verschwindet). Durch HCl werden sie aus ihren Lsgg. in Form von dunkelbraunen amorphen Ndd. gefällt. KURNAKOFF (*a. a. O.*, 485). — 3. Kann auch aus der Lsg. von PtCl<sub>2</sub> oder von grünem [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub> [S. 442] in Ggw. von Thioharnstoff durch Fällung mit HCl erhalten werden. KURNAKOFF. — 4. Man löst cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], cis-[Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] oder [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>] in Thioharnstoff und fällt die gelbe Lsg. durch HCl. KURNAKOFF (*a. a. O.*, 503).

Kristallinisch in Nadeln. SELL u. EASTERFIELD. Beim langsamen Verdunsten der Lsg. gelbe sechsseitige Prismen mit pseudohexagonaler Symmetrie. Meist einseitig ausgebildete Kristalle, die ihrem Äußeren nach als Kombinationen eines sechsseitigen Prismas erster Ordnung mit einem deutlich ausgebildeten Pinakoid erscheinen. An einigen Exemplaren wurden auch Pyramiden erster Ordnung als schmale Flächen beobachtet. Wirkt auf polarisiertes Licht in einer zur Ebene des Pinakoids senkrecht stehenden Richtung ein und gehört folglich zu einem Kristallsystem mit niedriger Symmetrie als das hexagonale. Die Prismenflächen besitzen eine scharf ausgeprägte Streifung parallel zu den vertikalen Kanten. — Beim Erwärmen auf 200° unverändert; bei weiterem Erhitzen Schmelzen und Zers.; Rückstand metallisches Pt in Form einer lockeren halb geschmolzenen M. — Zwl. in W., fast unl. in A. Beim Erwärmen zll. in W. Die Lsg. wird erst bei anhaltendem heftigem Kochen unter schwach orangegelber Färbung etwas zers. L. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> beim Erwärmen unter Abspaltung von HCl; beim Abkühlen oder beim Verd. mit W. scheidet sich RSO<sub>4</sub> [s. dieses] aus. Unl. in HCl. — H<sub>2</sub>S



gibt in der wss. Lsg. auch bei anhaltendem Einleiten keinen Nd. NH<sub>3</sub>, Alkalihydroxyde und -Karbonate erzeugen in der Kälte hellorange gelbe, in W. unl. amorphe Ndd., die wahrscheinlich das Hydrat der Thioharnstoff-Base bzw. deren Karbonat sind. Beim Stehen mit Alkalien bzw. beim Erwärmen zers. sich diese Ndd. leicht unter B. gelbbrauner unl. Körper. Doch läßt sich eine völlige Zers. und B. von Platinsulfid auch durch andauerndes Kochen nur schwer erreichen. Sehr unbeständig gegen Oxydationsmittel (Br, J, HNO<sub>3</sub>). Br und J geben zuerst rote Ndd., die sich bei weiterer Zugabe des Reagens oder beim Erwärmen lösen. Die Lsg. enthält sämtlichen S des Thioharnstoffes als H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. KJ erzeugt in konz. Lsgg. reichlich dünne goldgelbe Blättchen von RCl<sub>x/2</sub>J<sub>y/2</sub> [wo x + y = 2], die beim Umkristallisieren aus einer überschüssigen KJ enthaltenden Lsg. vollständig in die orange-gelben prismatischen Kristalle von RJ<sub>2</sub> übergehen. Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> und K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> geben gelblich-weiße kristallinische in W. unl. Ndd. AgNO<sub>3</sub> erzeugt in neutralen Lsgg. AgCl, das bald, durch Zers.-Prodd. des gebildeten R(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> verunreinigt, gelb wird. PtCl<sub>4</sub> und Na<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> geben einen sehr charakteristischen amorphen, beim Erwärmen mit überschüssigem Thioharnstoff l. Nd., dessen Lsg. beim Erkalten rote Kristalle von unreinem RCl<sub>2</sub> ausscheidet. KURNAKOFF (*a. a. O.*, 485). — Die Analysen [die nicht angegeben werden] bestätigen die obige Formel. SELL u. EASTERFIELD.

	Berechnet	KURNAKOFF.		
		Gefunden		
Pt	34.22	34.08	34.26	34.06
S	22.46			22.47
N	19.66			19.98
Cl	12.46		12.78	12.57

4. *Platinichlorid. Bzw. Chloroplateat.* RPtCl<sub>6</sub>. — Hat die Formel PtCl<sub>4</sub>, 4CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, 2HCl. J. E. REYNOLDS (*J. Chem. Soc.* [II] 7, (1869) 1; *Ann.* 150, (1869) 233); G. PRÄTORIUS-SEIDLER (*J. prakt. Chem.* [2] 21, (1880) 142). Diese Formel entspricht den Eigenschaften der Verb. nicht. Der Unterschied von 2 At. H in beiden Formeln liegt innerhalb der Versuchsfehler der Analysen. [Vgl. das Original, wo auch Angaben über die Konstitution.] KURNAKOFF (*a. a. O.*, 492). — 1. Man gibt eine möglichst wenig freie Säure enthaltende Lsg. von H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> zu einer schwach überschüssigen von Thioharnstoff, wäscht schnell mit W., dann mit A., preßt zwischen Papier und trockenet bei höchstens 80°. REYNOLDS. — 2. Man vermischt kalt gesättigte Lsgg. von PtCl<sub>4</sub> und Thioharnstoff. PRÄTORIUS-SEIDLER. — 3. Man mischt k. Lsgg. von RCl<sub>2</sub> und PtCl<sub>4</sub> oder Na<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> und trockenet im Exsikkator über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. KURNAKOFF (*a. a. O.*, 491). — Nach (1) roter voluminöser stark kristallinischer Nd.; u. Mk. eigentümlich federartig aussehende lange prismatische Kristalle. REYNOLDS. Nach (2) dunkelrote mkr. Prismen. PRÄTORIUS-SEIDLER. Nach (3) dunkelroter Nd. von mkr. gefederten Kristallen. KURNAKOFF. Das völlig trockene und von PtCl<sub>4</sub> gänzlich freie [das schnell mit W., A. und Ae. gewaschene, KURNAKOFF] läßt sich ganz gut [ziemlich lange, KURNAKOFF] aufbewahren. REYNOLDS. Das feuchte wird sehr leicht zers. REYNOLDS; KURNAKOFF. Schm. unter Zers. bereits unterhalb 100°. Unl. in W. [auch KURNAKOFF], A. und Aether. PRÄTORIUS-SEIDLER.

	REYNOLDS.		PRÄTORIUS-SEIDLER.		KURNAKOFF.	
	(1)	(2)	(3)	(3)	(3)	(3)
C	5.26		5.29			
S	14.03	13.95	14.24			13.84
N	12.26	12.22	12.30			
H	1.97		2.04			
Pt	43.15	43.18	42.94	43.18	43.36	43.26
Cl	23.33	22.62	23.30	23.30	23.24	23.52

[Pt(CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub> 100.00 100.35

5. *Bromid*. RBr<sub>2</sub>. — Man sättigt RCl<sub>2</sub>-Lsg. mit NaBr, krist. aus NaBr enthaltendem W. um und trocknet über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — Gelbes Kristallpulver. N. KURNAKOFF (*J. prakt. Chem.* [2] 50, (1894) 488).

	Berechnet	KURNAKOFF. Gefunden	
Pt	29.59	29.47	29.66
Br	24.28		24.75

6. *Jodid*. RJ<sub>2</sub>. — Man fällt konz. RCl<sub>2</sub>-Lsg. mit KJ und krist. aus überschüssigem KJ um. — Orangegelbe prismatische Kristalle. KURNAKOFF (*a. a. O.*, 485).

7. *Rhodanid*. R(SCN)<sub>2</sub>. — Man gibt zur orangegelben Lsg. von K<sub>2</sub>Pt(SCN)<sub>4</sub> Thioharnstoff und dampft ein. — Braungelbe in W. zll. Täfelchen. KURNAKOFF (*a. a. O.*, 488).

	Berechnet	KURNAKOFF. Gefunden	
Pt	31.71	31.70	
S	31.22		31.23

8. *Pikrat*. R(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>. — Aus h. W. in goldgelben irisierenden in k. W. swl. Nadeln. SELL u. EASTERFIELD.

n) *Tetraalkylthioharnstoffplato-Salze*. [Pt(U)<sub>4</sub>]<sup>n-</sup>-Verbindungen. n<sup>1</sup>) *Allgemeines*. — Die Verb. des Typus [Pt(U)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>], wo U einen substituierten Thioharnstoff darstellt, sind gelbe kristallinische Körper, die in h. W. und A. ll. sind, beim Erwärmen mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> HCl abspalten und Lsgg. der Sulfate liefern, die sich beim Erkalten als vierseitige wasserlösliche Täfelchen abscheiden. Na<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> erzeugt meist orangegelbe amorphe Ndd. Vgl. bei [Pt(CSN<sub>2</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>)Cl<sub>2</sub>]; [Pt(CSN<sub>2</sub>H<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>)Cl<sub>2</sub>]; [Pt(CSN<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>; [Pt(CSN<sub>2</sub>H(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>. Auch Phenyl- und Diphenylthioharnstoff liefern ähnliche Verb., gelbe in W. wl. Ndd. Doch kristallisieren diese Verb. viel schwieriger als die Derivate der Fettreihe. — [Pt(CS(NH<sub>2</sub>)(NH(CH<sub>3</sub>)))<sub>4</sub>]SO<sub>4</sub> kann krist. nicht erhalten werden. KURNAKOFF (*a. a. O.*, 499).

n<sup>2</sup>) *Tetramonoalkylthioharnstoffplato-Chloride*. [Pt(CS(NH<sub>2</sub>)(NH.C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>))<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>.  
1. *Tetramonomethylthioharnstoffplato-Chlorid*. [Pt(CS(NH<sub>2</sub>)(NH.CH<sub>3</sub>))<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>. — Man tropft K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>-Lsg. in die Lsg. des Thioharnstoffs, wobei anfänglich ein rosenroter Nd. der Verb. mit 2 Mol. Harnstoff entsteht, der beim Umschütteln oder Erwärmen verschwindet, und verdampft die gelbe Lsg. — Gelbe ziemlich dicke tafelförmige Kristalle, die sich aus ihren Lsgg. äußerst langsam abscheiden. KURNAKOFF (*J. prakt. Chem.* [2] 50, (1894) 499).

	Berechnet	KURNAKOFF. Gefunden	
Pt	31.15		31.16
Cl	11.34	11.36	

2. *Tetramonoäthylthioharnstoffplato-Chlorid*. [Pt(CS(NH<sub>2</sub>)(NH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)))<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>. — Wird ähnlich wie 1. erhalten. — Gelbe in k. W. wl. Kristallkörner. KURNAKOFF.

	Berechnet	KURNAKOFF. Gefunden	
Pt	28.59	28.19	28.57
Cl	10.41		10.44

3. *Tetramono-iso-undecylthioharnstoffplato-Chlorid*. [Pt(CS(NH<sub>2</sub>)(NH(CH<sub>3</sub>.C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>)))<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>. — Man mischt die ber. Mengen des Thioharnstoffs in A. und von K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> in sehr wenig W., erwärmt, wobei der zuerst gebildete rosafarbige Nd. allmählich verschwindet, läßt die gelbe Fl. erkalten, wäscht mit W. und dann mit Ae. und krist. aus A. um. — Reingelbe unkrystallinische

Krusten. Schm. bei 200° zu einer roten Fl., nachdem es einige Grade tiefer schon weich geworden ist. Sll. in w. A. — Gef. 16.52% Pt (ber. 16.37). G. PONZIO (*Gazz. chim. ital.* **24**, (1894) II, 286).

n<sup>3</sup>) *Tetradialkylthioharnstoffplato-Chloride*. [Pt(CS(NH(C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>))<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>.  
 1. *Tetradiaethylthioharnstoffplato-Chlorid*. [Pt(CS(NH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>))<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>. — Aus den Bestandteilen ähnlich wie 2. — Aus h. W. gelbe glänzende rhomboidale Täfelchen. KURNAKOFF.

	Berechnet	KURNAKOFF.	
		Gefunden	
Pt	24.55	24.38	24.55
Cl	8.90	9.26	8.85

2. *Tetradiso-undecylthioharnstoffplato-Chlorid*. [Pt(CS(NH(CH<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub>.C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>))<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>. — Man löst nach KURNAKOFF (*J. russ. phys. Ges.* **25**, (1893) 565) den Thioharnstoff in A., behandelt ihn mit der ber. Menge K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> in wenig W., kocht, wobei der zuerst gebildete rosafarbige Nd. (wahrscheinlich [Pt(CS(NH(CH<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub>.C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>))<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>) sich zu einer rein gelben Lsg. löst, verdampft die Fl. und wäscht den Rückstand mit einem sd. Gemisch gleicher Vol. A. und W. und dann mit reinem W. — Orangefarbiges Pulver. Schmp. etwa 60°. Sll. in sämtlichen organischen Mitteln. — Gef. 10.49% Pt (ber. 10.77). PONZIO (*a. a. O.*, 287).

n<sup>4</sup>) *Tetatriaethylthioharnstoffplato-Chlorid*. [Pt(CS(NH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>))(N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>))<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>. — Aus den tief orangegelben Mutterlaugen von [Pt(CS(NH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>))(N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>))<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>. Trocknen zwischen Filtrierpapier. — Orangerote strahlig verwachsene Kristalle. Unl. in W. und A. Eins der beständigsten Prodd. der Anlagerung von Thioharnstoff an Metallsalze. KURNAKOFF (*a. a. O.*, 500).

	Berechnet	KURNAKOFF.	
		Gefunden	
Pt	21.53	21.14	
Cl	7.84		8.05

o) *Tetrapxanthogenamidplato-Salze*. [Pt(NH<sub>2</sub>.CS.OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]" = R.  
 1. *Sulfat*. RSO<sub>4</sub>. — Man läßt H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf gepulvertes RCl<sub>2</sub> einwirken und verd. die gelbe Lsg. mit W. — Vierseitige Blättchen. L. in Alkohol. N. KURNAKOFF (*J. prakt. Chem.* [2] **51**, (1895) 253; *J. russ. phys. Ges.* **25**, (1893) 565; *C.-B.* **1894**, I, 460). [Nähere Angaben fehlen.]

2. *Chlorid*. Mit *Kristallalkohol*. RCl<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. — Man gibt K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>-Lsg. zu einem großen Ueberschuß einer w. alkoh. Lsg. von Xanthogenamid, schüttelt oder erwärmt, bis der zunächst entstandene gelbliche amorphe Nd. verschwunden ist, versetzt die orangegelb gewordene Lsg. mit HCl, läßt eine zeitlang stehen, reinigt die Verb. durch Waschen mit HCl und Lösen in w. A. und verdunstet die alkoh. Lsg. langsam. — Hellgelbe durchsichtige pyramidenförmige ziemlich große Kristalle. Monoklin prismatisch. a : b : c = 0.8920 : 1 : 1.1232; β = 101° 49'. Bipyramidale Kombination der Formen: o{111} und ω{111} vorherrschend, untergeordnet c{001}, b{010}, m{110}. (111) : (001) = \*52° 42', (111) : (001) = 66° 0', (111) : (111) = \*63° 56', (111) : (110) = \*28° 19', (111) : (110) = 32° 58'. Nach P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig **1910**, III, 556). Verliert beim Trocknen im Exsikkator oder im Luftbade bei 70° an Gew. (entsprechend 1 Mol. Kristallalkohol) und wird matt, behält jedoch die Kristallform. Konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entwickelt aus der gepulverten Verb. HCl und bildet eine gelbe Lsg., aus der sich bei Verd. mit W. RSO<sub>4</sub> ausscheidet. Ll. in A.; schwerer l. in W., Bzl. und Chloroform. Beim Erwärmen der wss. Lsg. erfolgt ziemlich leicht Zers. unter B. brauner teerartiger Prodd. NH<sub>3</sub> und Alkalien rufen eine gelbe Trübung hervor, die im Ueberschuß des Fällungsmittels l. ist. NaHPO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

und K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> geben gelbe Ndd. Na<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> liefert mit der alkoh. Lsg. RPtCl<sub>6</sub>-KURNAKOFF (*a. a. O.*, 253).

	Berechnet	KURNAKOFF.		Gefunden	
Pt	26.62	26.51	26.48		
S	17.49			17.50	17.63
Cl	9.69				9.97
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	6.28			6.14	

3. *Platimchlorid. Bzw. Chloroplateat.* RPtCl<sub>6</sub>. — Hat die Formel PtCl<sub>4</sub>·2NH<sub>2</sub>·CS·OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> + PtCl<sub>2</sub>·2NH<sub>2</sub>·CS·OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. H. DEBUS (*Ann.* 72, (1849) 15). — 1. Man versetzt alkoh. Lsg. von Xanthogenamid mit PtCl<sub>4</sub> (die Fällung dauert mehrere Tage an, ist aber zuletzt nicht mehr rein.) und trocknet in der Leere über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. DEBUS. — 2. Man mischt alkoh. Lsgg. von Na<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> mit einem bedeutenden Ueberschuß von RCl<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. KURNAKOFF (*a. a. O.*, 254). — Nach (1) gelber kristallinischer, DEBUS, nach (2) orange-gelber Nd. von mkr. vierseitigen Täfelchen. KURNAKOFF. Bei 120° zers. unter B. eines übel riechenden Oels. DEBUS. Unl. in Wasser. DEBUS; KURNAKOFF. Unl. in A. und Ae. Konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wirkt in der Kälte nicht, in der Wärme sehr wenig ein. KOH, HNO<sub>3</sub> und HCl verändern nicht. Königswasser löst. DEBUS.

	Berechnet	DEBUS.		KURNAKOFF.	
	nach	(1)	Gefunden	(2)	
S	12.46	13.35		12.44	
C	14.01	13.97			
H	2.72	2.69			
Pt	33.43	33.04	37.85	38.14	
Cl	20.69	19.08	23.30		

### A<sup>3</sup>. Sulfinverbindungen.

*Uebersicht:* a) Tetraalkylsulfinplato-Salze, R = [Pt((C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>, S. 482 — b) Diäthylsulfinplato-Salze, R = [Pt(S(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, S. 485. — c) Didialkylthioalkylenglykolykoloätherplato-Salze, R = [Pt(A.S.C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>.S.A)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, S. 485. — d) Didialkylthiooxydiäthylglykolykoloätherplato-Salze, R = [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.S.CH<sub>2</sub>.CH(OH).CH<sub>2</sub>.S.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, S. 490. — e) Sonstige Dithioglykolykoloäther-Verbb., S. 490.

a) Tetraalkylsulfinplato-Salze. [Pt((C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>X<sub>2</sub>.

a<sup>1</sup>) *Tetramethylsulfinplato-Salze.* [Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> = R. 1. *Allgemeines.* — Das Radikal R scheint eine etwas größere Beständigkeit zu besitzen als die übrigen Alkyldisulfine. — Die farblose Lsg. von RSO<sub>4</sub> gibt mit KCl keine Fällung; mit KBr nach kurzer Zeit, doch erst in einigen Tagen quantitativ, mit KJ sogleich Fällungen der Bromide und Jodide von R'. Demzufolge ist das in W. ll. RCl<sub>2</sub> verhältnismäßig beständig. KCl gibt auch beim Erhitzen der Lsg. von RSO<sub>4</sub> auf 80° keine Fällung, wohl aber sogleich nach längerem Erhitzen bis nahe zum Kochen, wobei also die 2 Mol. (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S wieder völlig abgeschieden werden. Die Ausscheidung von [Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] erfolgt auch beim freiwilligen Verdunsten der Lsg. an freier Luft. Die aus Lsgg. von R(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> [s. dieses] und RSO<sub>4</sub> sich absetzenden Kristalle bestehen wenigstens zum Teil aus unzers. Salz des obigen Radikals. C. ENEBUSKE (*Acta Lund.* 22, (1886/87) No. 2, 19 [I]) und bei C. W. BLOMSTRAND (*J. prakt. Chem.* [2] 38, (1888) 362 [II]).

2. *Platonitrit. Bzw. Nitroplatoat.* RPt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(?). — Nicht existenzfähig, oder nur äußerst unbeständig. — Statt dieser zu erwartenden Verb. wurde aus K<sub>2</sub>Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub> und Methylsulfin, aus [Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> und überschüssigem NaNO<sub>2</sub> und aus [Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] und überschüssigem Methylsulfin stets das monomere [Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] [näheres dort] erhalten. L. TSCHUGAIEFF u. W. CHLOPIN (*Z. anorg. Chem.* 82, (1913) 415 [I]).

3. *Nitrat.* R(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. — Man zers. RCl<sub>2</sub>-Lsg. mit AgNO<sub>3</sub> und trocknet die zuletzt abgesetzten Kristalle bei 15°. — Die Verb. verliert nach längerer Zeit 2 Mol. (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S. Sie enthält nach 24stündigem Liegen auf Filtrierpapier schon 37.54% Pt, nach 12stündigem Trocknen bei 40° 39.59% Pt, wird aber erst

nach längerer Zeit völlig geruchlos. — Gef. 36.72% Pt, 19.11 S (ber. 34.39, 22.57). ENEBUSKE (I, 20; II, 362).

4. *Sulfat*. RSO<sub>4</sub>. — Als farblose Lsg. durch Zers. von RCl<sub>2</sub> mit Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. ENEBUSKE (I, 19; II, 362).

5. *Chlorid*. RCl<sub>2</sub>. — Man schüttelt 7.8 g [Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] mit 40 ccm W. und 2 Mol. (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S, wobei man zuerst eine wachsähnliche M. und schließlich eine schwach gelbliche Lsg. der Verb. erhält. [Weitere Angaben s. unter 1.] ENEBUSKE.

6. *Platinchloride*. *Bzw. Chloroplateate*. α) *Platochlorid*. *Bzw. Chloroplateat*. RPtCl<sub>4</sub>. — Von den drei beim Schütteln einer Lsg. von K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> mit 2 Mol. Methylsulfid erhaltenen Prodd. stellt das rote die vorliegende Verb. dar. BLOMSTRAND mit ENEBUSKE (I, 26; II, 359) und P. KLASON (*Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* [II] 28, (1902) No. 6, 25; *J. prakt. Chem.* [2] 67, (1903) 24) gaben diese Annahme auf, weil bei Einw. von K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> auf RCl<sub>2</sub> auch die beiden anderen Modifikationen von [Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] [s. dieses] entstanden. Die B. dieser Nebenprodukte erklärt sich aber dadurch, daß bei der Darst. nicht reines RCl<sub>2</sub> benutzt werden konnte, sondern nur eine Lsg., in der das folgende Gleichgewicht herrschte: [Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> ⇌ [Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] + 2(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S. L. TSCHUGAEFF u. W. SUBBOTTIN (*Ber.* 43, (1910) 1201). Ist monomer und hat die Konstitution ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub> ≡ Pt = Cl<sub>2</sub>. KLASON. Enthält 2 Mol. cis-[Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] auf 1 Mol. trans-[Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] und hat vielleicht die Konstitution Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>.Cl.Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>.(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S.Cl<sub>2</sub>. ENEBUSKE (I, 27; II, 360). — Man schüttelt eine [k. verd., etwa 2 bis 3%ige, TSCHUGAEFF u. SUBBOTTIN (*a. a. O.*, 1202)] Lsg. von K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> mit 2 Mol., ENEBUSKE, mit der ber. Menge Methylsulfid (1 Mol.) etwa eine Stunde lang und reinigt durch Auswaschen mit W., A. und Chloroform. TSCHUGAEFF u. SUBBOTTIN. Um die Verb. als fast alleiniges Prod. zu erhalten, muß die K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>-Lsg. verd. sein und auf etwa 10° gehalten werden. Die Verb. kann wegen ihrer völligen Unlöslichkeit in Chloroform leicht auch aus einem Gemisch mit trans- und cis-[Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] erhalten werden. KLASON. — Rot, amorph. Völlig unl. in Chloroform. Sehr beständig gegen Reagentien. Geht beim Stehen in einigen Tagen oder schneller beim Erwärmen auf 50° in trans- und cis-[Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] [s. diese] über. ENEBUSKE. Gibt bei dieser Umwandlung nur die cis-Verb., wenn der Uebergang bei möglichst niedriger Temp. erfolgt (schon bei gewöhnlicher Temp. in einigen Monaten, schneller bei etwa 45°). KLASON. WSS. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> führt die rötliche Farbe beim Umschütteln nach einigen Minuten in Grün über; nach 3- bis 4-stündigem Schütteln entsteht ein Nd. von reinem [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][PtCl<sub>4</sub>] [S. 442]. Im Filtrat läßt sich etwas überschüssiges [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S und RCl<sub>2</sub> nachweisen. Die Rk. verläuft annähernd quantitativ nach [Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub> + [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> = [Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> + [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub>. TSCHUGAEFF u. SUBBOTTIN.

	Berechnet		ENEBUSKE. Gefunden	
Pt	50.00	50.00	49.94	50.10
S	16.41	16.06		
Cl	18.20			18.72

β) *Platinchlorid*. *Bzw. Chloroplateat*. RPtCl<sub>6</sub>. — Man schüttelt 2 Mol. Methylsulfid mit 1 Mol. H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> in wss. Lsg., filtriert, wäscht mit W., A. und Chloroform und trocknet über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — Blaßrötlicher reichlicher undeutlich kristallinischer Nd. Wird beim Erwärmen auf 110° bis 115° zunächst dunkelrot und dann plötzlich gelb; man erhält ein durch Kristallisieren aus Chloroform trennbares Gemenge von [Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] und [Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> [s. diese]. Unl. in W. und in den gewöhnlichen organischen Mitteln. Außerordentlich beständig gegen Reagentien, besonders gegen Säuren. Beim zuerst gelinden und dann bis zur Siedehitze gesteigerten Erwärmen mit [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> finden die Rkk. statt: 1. [Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>4</sub>]PtCl<sub>6</sub> + [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> = [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]PtCl<sub>6</sub> + [Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>; 2. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]PtCl<sub>6</sub> + [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> = [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub> + [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>; 3. [Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> = 2(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S +

[Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. L. TSCHUGAEFF u. J. BENEVOLENSKY (*Z. anorg. Chem.* **82**, (1913) 421).

	Berechnet	TSCHUGAEFF u. BENEVOLENSKY.	
		Gefunden	
S	15.07		15.17
Pt	45.84	45.60	
Cl	24.99		24.80

7. *Platobromid. Bzw. Bromoplatoat.* RPtBr<sub>4</sub>. — Aus (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S und K<sub>2</sub>PtBr<sub>4</sub>. — Grau, unl. Sehr unbeständig. Geht schon bei gewöhnlicher Temp. in [Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>] [s. dieses] über. L. TSCHUGAEFF u. D. FRÄNKEL (*Compt. rend.* **154**, (1912) 35). [Analysen fehlen.]

8. *Pikrat.* R(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>. — Man versetzt wss. RCl<sub>2</sub> mit Natriumpikrat, saugt ab, wäscht sorgfältig mit W., A. und Ae. und trocknet über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — Hellgelb. Zerfällt beim Erhitzen ohne zu schm. unter Verpuffen. Fast unl. in k. W., wl. in h. Beim Abkühlen der h. Lsg. oder besser beim Reiben der Gefäßwandungen mit einem Glasstab kristallisieren gelbe Schuppen. Bei Ggw. von überschüssigem Natriumpikrat völlig unl. in W. Die mol. Leitfähigkeit der Lsg. von 1 g-Mol. in 2000 bzw. 4000 l W. ist bei 25° 185.8 bzw. 219.6. Methylalkohol färbt sich beim Schütteln mit der Verb. in der Kälte gelb, ohne jedoch merklich zu lösen; in der Hitze ist die Löslichkeit etwas größer. Unl. in Ae. und Chloroform. Konz. Säuren zers. beim Erhitzen. L. TSCHUGAEFF u. W. CHLOPIN (*Z. anorg. Chem.* **86**, (1914) 252 [II]).

9. *Nitroprussidat.* RFe(CN)<sub>5</sub>NO. — Konnte nur einmal in reinem Zustand erhalten werden. Die Lsg. von RCl<sub>2</sub> trübt sich beim Versetzen mit Nitroprussidnatrium sofort, wird aber bei einem großen Ueberschuß von Na<sub>2</sub>(Fe(CN)<sub>5</sub>NO) wieder klar. Der einmal erhaltene in W. und organischen Lösungsmitteln unl. Nd. von braunen glänzenden Tafeln hatte nach dem Anwaschen und Trocknen die Zus. 41.32% Pt + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 29.29 Pt, 8.35 Fe (ber. 41.68, 29.58, 8.47). TSCHUGAEFF u. CHLOPIN (II, 248).

a<sup>2</sup>) *Tetraethylsulfinplato-Salze.* [Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>4</sub>]" = R. 1. *Platonitrit. Bzw. Nitroplatoat.* Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(?). — Konnte ebensowenig wie die entsprechende Methyl-Verb. [S. 482] erhalten werden. L. TSCHUGAEFF u. W. CHLOPIN (*Z. anorg. Chem.* **82**, (1913) 416 [I]).

2. *Pikrat.* R(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>. — Entsprechend der Methyl-Verb. [S. oben]. Die Ggw. von Methylalkohol verhindert die Fällung. TSCHUGAEFF u. CHLOPIN (II, 253). [Nähere Angaben fehlen.]

a<sup>3</sup>) *Tetrapropylsulfinplato - Platochlorid. Bzw. -Chloroplatoat.* [Pt((C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>4</sub>][PtCl<sub>4</sub>]. — Hat die Formel Pt((C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>S)(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>S.Cl.Cl<sub>2</sub>.Pt. [Näheres über diese Konstitution im Original.] — Man löst cis-[Pt((C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] in wasserhaltigem A., dampft ab und krist. um. — Lichtgelbe dünne schlecht ausgebildete rhombische Blätter. C. RUDELIUS (*Lunds Årsskr.* [II] **22**, (1886/87) No. 4, 28); bei C. W. BLOMSTRAND (*J. prakt. Chem.* [2] **38**, (1888) 501). Rhombische, uneben begrenzte und daher nicht meßbare Tafeln. Ebene der optischen Achsen senkrecht zur Tafelfläche, parallel der längeren Begrenzungskante. Erste Mittellinie normal zur Tafelfläche. Rhombische Dispersion; Achsenwinkel in Glas 78° für Rot, 75° für Violett. WEIBULL (*Z. Kryst.* **14**, (1888) 125). Schmp. 63°. Sil. in den gewöhnlichen Mitteln. RUDELIUS.

	Berechnet	RUDELIUS.	
		Gefunden	
S	12.75		12.37
Pt	38.84	38.50	38.66
Cl	14.14		13.93

a<sup>4</sup>) *Tetrabutylsulfplatato-Platochlorid*. Bzw. -*Chloroplatoat*. [Pt((C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)S)<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub>. α) *Mit Normal-Butyl*. — Hat die Formel Pt((C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>S.(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>S.Cl.Cl)<sub>2</sub>Pt. — Unmittelbar neben trans- und cis-[Pt((C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] oder aus der Lsg. von [Pt((C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> und K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>. — Bei gewöhnlicher Temp. kaum fest. Schmp. 17° bis 20°. Ll. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. H. LÖNDAHL (*Lunds Årsskr.* [II] 24, (1887/88) 4); bei BLOMSTRAND (*a. a. O.*, 514).

	Berechnet	LÖNDAHL. Gefunden
Pt	34.95	34.47
S	11.47	10.73
Cl	12.72	12.74

β) *Mit Iso-Butyl*. — [WEIBULL (*a. a. O.*, 137) bezeichnet das von LÖNDAHL γ-Chlorid genannte Prod., das dem Typus [PtS<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub> angehört, als α-Chlorid, sodaß die folgenden kristallographischen Daten, die er für α-PtCl<sub>2</sub>.2(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>i.)<sub>2</sub>S angibt, wohl hierher gehören. L.] — Dünne rechtwinkelige Tafelchen mit schlecht ausgebildeten Flächen. Ebene der optischen Achsen senkrecht zu einer Tafelfläche und parallel der größeren Begrenzungskante. Schmp. 75°. WEIBULL.

b) *Diaethylensulfplatato-Salze*. [Pt(S(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>]" = R. — Der Entdecker der Reihe, H. LÖNDAHL (*Lunds Årsskr.* [II] 27, (1890/91), No. 3, 33) gibt die Formel mit dem doppelten Mol., ähnlich wie er die doppelten Mol. auch für die Reihe [Pt(S(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>X<sub>2</sub>] und für [Pt(S(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S)Cl<sub>4</sub>] annimmt.

1. *Sulfat*. RSO<sub>4</sub>. — Man gibt zu wss. RCl<sub>2</sub> die aeq. Menge Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — Aus wss. Lsg. Aggregate von farblosen schiefen prismatischen Tafeln. Riecht nach Aethylensulf. Zers. sich an der Luft recht langsam, schneller im Exsikkator. — Gef. 31.74% Pt, 25.64 S (ber. 31.40, 25.77). LÖNDAHL (*a. a. O.*, 35).

2. *Chlorid*. RCl<sub>2</sub>. — Man erhitzt [Pt(S(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S)Cl<sub>2</sub>] mit etwas mehr als der ber. Menge Aethylensulf. unter W. auf dem Wasserbade, filtriert und läßt die gelbe Lsg. verdunsten. — Hellgelbe deutlich kristallinische M. U. Mk. konnten einzelne sechseckige Tafeln erkannt werden. Gibt beim Aufbewahren Aethylensulf. ab, indem es unter B. von [Pt<sub>2</sub>(S(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> [s. dieses] als Zwischen-Prod. in [Pt(S(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S)Cl<sub>2</sub>] übergeht. — Gef. sofort nach der Darst. 38.78% Pt (ber. 38.54). LÖNDAHL (*a. a. O.*, 33).

3. *Bromid*. RBr<sub>2</sub>. — Man gibt KBr zu konz. RCl<sub>2</sub>-Lsg. — Hellgelbes Kristallpulver; u. Mk. gut ausgebildete sechseckige längliche Tafeln; aus der Mutterlauge noch Prismen. Gibt schon bei gewöhnlicher Temp. Aethylensulf. ab. Geht bei 100° ziemlich schnell in [Pt(S(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S)Br<sub>2</sub>] über. Wl. in W.; unl. in A., Ae. und Chloroform. — Gef. 32.93% Pt, 21.34 S, 26.8 Br (ber. 32.77, 21.51, 26.89). LÖNDAHL (*a. a. O.*, 34).

4. *Jodid*. RJ<sub>2</sub>(?). — Man gibt KJ zu RCl<sub>2</sub>-Lsg. — Kristallinischer Nd, Zers. sich beim Trocknen sehr schnell. LÖNDAHL (*a. a. O.*, 35).

c) *Didialkyldithioalkylenglykolaetherplato-Salze*. [Pt(A.S.C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>S.A)<sub>2</sub>]X<sub>2</sub>. c<sup>a</sup>) *Allgemeines*. — [In diesen Verb. ist ein Mol. des Dithioglykoläthers koordinativ zweiwertig.] — Der Beständigkeitsgrad der PtX<sub>4</sub>-Verb. hängt von der Natur des Säureradikals X ab und nimmt in der Reihe der Halogen-Verb. beim Uebergang von Cl über Br zum J merklich ab: Die Chloride gehen bei höheren Temp. in Verb. der Formel [PtS'Cl<sub>2</sub>] über, die Bromide viel leichter, und von den Jodiden scheinen die dimeren Modifikationen überhaupt nicht existenzfähig zu sein. L. TSCHUGAEEFF u. W. CHLOPIN (*Z. anorg. Chem.* 82, (1913) 402 [I]). Durch Natriumpikrat erhält man aus sämtlichen wss. Lsgg. von [Pt(S')<sub>2</sub>]X<sub>2</sub> wl. Pikrate der Formel [Pt(S')<sub>2</sub>](C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>. TSCHUGAEEFF u. CHLOPIN (*Z. anorg. Chem.* 86, (1914) 252 [II]). Auch mit Phosphorwolframsäure geben die Lsgg. weiße voluminöse amorphe Ndd. Ferner erhält man mit Na<sub>2</sub>OsCl<sub>6</sub> gelbes unl., bei längerem Stehen schwarz werdendes [Pt(S')<sub>2</sub>]OsCl<sub>6</sub>, mit Na<sub>3</sub>RhCl<sub>6</sub> rosafarbiges

wl. [Pt(S<sup>u</sup>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>(RhCl<sub>6</sub>)<sub>3</sub>, mit Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> rosafarbiges [Pt(S<sup>u</sup>)<sub>2</sub>]PdCl<sub>4</sub> (?). Tschugaeff u. Chlopin (II, 255).

c<sup>b.1</sup>) *Dialkyldithioäthylenglykolätherplato-Salze*. [Pt(C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>.S.C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.S.C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)<sub>2</sub>]X<sub>2</sub>.  
 c<sup>b.1</sup>) *Methyl-Verbindungen*. [Pt(CH<sub>3</sub>.S.C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.S.CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>u</sup> = R. 1. *Platonitrit*.  
*Bzw. Nitroplatoat*. RPt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>. — Man schüttelt verd. K<sub>2</sub>Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-Lsg. mit dem freien Dithioäther. — Gelblicher undeutlich kristallinischer Nd., der nach dem Umkristallisieren aus h. W. auch noch sehr schwach gefärbt ist und unter starker Zers. bei 214.5° bis 215° schm. Durch mehrmaliges Auswaschen mit Ae. kann man ein fast farbloses Prod. erhalten. Wandelt sich schon in der Kälte beim mehrstündigen Schütteln mit überschüssigem Dithioäther und nachträglichem Eindampfen der Lsg. in das monomere [PtS<sup>u</sup>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] um. Swl. in k. W. und A.; leichter l. in h. W. 100 g Lsg. in Methylalkohol enthalten bei 25° 0.012 g. Gibt nach dem Kochen mit einer Lsg. von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> [S. 437] beim Erkalten gelbe Nadeln von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub> [S. 433], die nach gutem Auswaschen mit W. auf Zusatz von K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> grünes [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub> [S. 442] liefern. — Gef. 47.58% Pt (ber. 47.65). Tschugaeff u. Chlopin (I, 408).

2. *Platochlorid*. *Bzw. Chloroplatoat*. RPtCl<sub>4</sub>. — Man schüttelt den Dithioäther mit der ber. Menge K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> (1 Mol.) in 4 bis 5% ig. wss. Lsg. bei gewöhnlicher Temp., bis die Lsg. fast farblos geworden ist (½ Stunde), filtriert, wäscht nacheinander mit W., A. und Chloroform und trocknet im Vakuumexsikkator. — Pfirsichroter reichlicher Nd., u. Mk. kleine Nadelchen. Wandelt sich beim Erwärmen in das isomere [PtS<sup>u</sup>Cl<sub>2</sub>] um. So gut wie unl. in W. und den gewöhnlichen organischen Mitteln. Bildet mit einer Lsg. von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> grünes [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub>. L. Tschugaeff u. A. Kobljanski (Z. anorg. Chem. 83, (1913) 14). [Analysen fehlen.]

3. *Nitroprussidat*. R(Fe(CN)<sub>5</sub>NO). — Man versetzt RCl<sub>2</sub>-Lsg. (erhalten durch Zugabe von CH<sub>3</sub>.S.C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.S.CH<sub>3</sub> zu [Pt(CH<sub>3</sub>.S.C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.S.CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>]) mit überschüssigem festem Nitroprussidnatrium, saugt den Nd. (der sich hier viel langsamer als bei der Aethyl-Verb. abscheidet) ab, wäscht sorgfältig mit W., A. und Ae. und trocknet über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — Rötlichbraune zu Drusen angesammelte Kristalle. Zers. sich beim Erhitzen ohne zu schm. Wl. in k., leichter l. in h. W. Die mol. Leitfähigkeit der Lsg. von 1 g-Mol. in 1000 bzw. 2000 l W. beträgt bei 25° 191.0 bzw. 210.0. L. in konz. Säuren, noch leichter beim Kochen. Auch verd. Säuren greifen, aber schwächer, an. Unl. in A., Chloroform und Aether. Tschugaeff u. Chlopin (II, 246).

Tschugaeff u. Chlopin.

	Berechnet	Gefunden
Pt + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	41.94	41.89
Pt	29.76	29.78
Fe	8.52	8.47

c<sup>b.2</sup>) *Aethyl-Verbindungen*. [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.S.C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.S.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sup>u</sup> = R. 1. *Platonitrit*.  
*Bzw. Nitroplatoat*. RPt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>. — Sehr beständig. Läßt sich durch Erhitzen für sich oder durch Aufkochen mit W. nicht in die monomere Verb. der Formel [PtS<sup>u</sup>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>][S<sup>u</sup> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.S.C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.S.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>] überführen, während der umgekehrte Uebergang von [PtS<sup>u</sup>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] in [PtS<sup>u</sup>]<sub>2</sub>[Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] sich leicht bewerkstelligen läßt [s. unten]. Dieses Verhalten steht im Gegensatz zu dem der Halogenide RPtX<sub>4</sub> [wo X = Cl, Br, J], die weniger beständig sind als die Verbb. [PtS<sup>u</sup>X<sub>2</sub>] und leicht in diese übergehen. — 1. Man schüttelt nach der Vorschrift von Nilson dargestelltes, durch Krist. aus h. W. gereinigtes K<sub>2</sub>Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (1 Mol.) in verd. Lsg. mit dem Dithioäther (1 Mol.) bei gewöhnlicher Temp., filtriert, wäscht mit W., A. und Ae. und trocknet im Exsikkator. — 2. Man läßt NaNO<sub>2</sub> auf RPtCl<sub>4</sub> unter vorsichtigem Erwärmen bei zu hoher Temp. verwandelt sich RPtCl<sub>4</sub> leicht in [PtS<sup>u</sup>Cl<sub>2</sub>] einwirken. — 3. Man



läßt auf RCl<sub>2</sub>, dessen Lsg. leicht durch Erwärmen der monomeren Modifikation [PtS''Cl<sub>2</sub>] mit W. und überschüssigem Dithioaether dargestellt werden kann, K<sub>2</sub>Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub> einwirken. — 4. Man schüttelt [PtS''(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] in der Kälte mit viel W. und überschüssigem Dithioaether, filtriert, sobald Lsg. erfolgt ist, und fügt K<sub>2</sub>Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub> hinzu. — 5. Man kocht [PtS''(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] längere Zeit mit einem großen Ueberschuß von KNO<sub>3</sub> oder NaNO<sub>3</sub>. — Farbloser feinkristallinischer Nd., der bei 168° ohne merkliche Zers. schm. [Analyse (1, α)], nach dem Umkristallisieren aus viel sd. W. glänzende ziemlich gut ausgebildete Prismen vom Schmp. 170° bis 170.5° [Analyse (1, β)]. Beim Erwärmen im trocknen Zustand und beim anhaltenden Kochen mit W. beständig. 100 g der Lsg. in Methylalkohol enthalten bei 25° im Mittel 0.0072 g der nicht umkristallisierten, 0.0081 g der umkrist. Verb. Konz. HCl entwickelt N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und liefert ein intensiv gelbes Prod., anscheinend eine Cl-Verb. von Pt''', deren B. wohl auf die oxydierende Wrkg. des freien N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zurückzuführen ist. NaCl in konz. Lsg. färbt beim andauernden Kochen die Lsg. gelb und scheidet beim Erkalten ein Gemisch von [PtS''Cl<sub>2</sub>] und RPt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub> aus. Beim weiteren mehrmaligen Erhitzen dieses abfiltrierten Gemischs mit konz. NaCl-Lsg. kann man sämtliche Nitro-Gruppen im Anion Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>'' durch Cl-At. verdrängen, wobei indessen gleichzeitig das gebildete RPtCl<sub>4</sub> in [PtS''Cl<sub>2</sub>] übergeführt wird. Danach scheint die Rk. [Pt(S'')<sub>2</sub>]Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub> + 4NaCl ≥ 2[PtS''Cl<sub>2</sub>] + 4NaNO<sub>3</sub> umkehrbar zu sein, wobei der Gleichgewichtszustand von der Ionenkonz. abhängt. Dieser Ersatz des NO<sub>2</sub> durch Cl ist viel schwerer durchführbar als der entgegengesetzte Vorgang. Die noch h. Lsg. der Verb. in sd. W. gibt mit überschüssigem [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> nach dem Erkalten gelbe Nadeln von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub> [S. 433], während das Filtrat nach freiem Dithioaether riecht und beim Eindampfen [PtS''Cl<sub>2</sub>] abscheidet. Tschugaeff u. Chlopın (I, 402).

## Tschugaeff u. Chlopın.

	Berechnet	Gefunden		
		nach (1, α)	(1, β)	(2)
Pt	44.65	44.74	44.64	44.56
N	6.41	6.30		6.63

2. *Chlorid*. RCl<sub>2</sub>. — 1. Läßt sich in Lsg. leicht durch Erwärmen von [PtS''Cl<sub>2</sub>] mit W. und überschüssigem Dithioaether darstellen. Tschugaeff u. Chlopın (I, 405). — 2. Löst man RPtCl<sub>4</sub> in Ggw. von überschüssigem Dithioaether in W. auf und läßt den Dithioaether durch längeres Erwärmen auf dem Wasserbade abdunsten, so entsteht die Verb. als Zwischenprodukt. — K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> liefert in wss. Lsg. RPtCl<sub>4</sub>. L. Tschugaeff u. W. Subbotin (*Ber.* 43, (1910) 1204).

3. *Platinchloride*. α) *Platochlorid*. Bzw. *Chloroplatoat*. RPtCl<sub>4</sub>. — Man schüttelt den Dithioaether (1 Mol.) mit verd. Lsg. von K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> (1 Mol.) etwa 1 Stunde lang bei gewöhnlicher Temp., filtriert und wäscht mit W. und A. — Fleischfarben. U. Mk. kleine Prismen oder Nadelchen. Gibt bei 136.5° und beim Erwärmen mit W. allmählich das gelbe isomere [PtS''Cl<sub>2</sub>]. So gut wie unl. in den üblichen Mitteln, auch in Chloroform. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> liefert beim Schütteln grünes [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub> [S. 442]. Tschugaeff u. Subbotin (*a. a. O.*, 1203).

β) *Platinichlorid*. Bzw. *Chloroplateat*. RPtCl<sub>6</sub>. — 1. Aus dem Dithioaether und H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> bei Ggw. von überschüssiger HCl. Na<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> liefert bei Abwesenheit von HCl sehr blaß gefärbte Ndd., die etwas weniger Pt und S enthalten als obiger Formel entspricht. Voraussichtlich entstehen dabei Derivate der Platinsäuren H<sub>2</sub>Pt(OH)Cl<sub>5</sub> oder H<sub>2</sub>Pt(OH)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> usw. Der Mindergehalt an Pt könnte daher stammen, daß sich von den hydroxylierten Säuren Komplexe mit vierwertigen Pt-At. ableiten, z. B. [PtS''<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>]PtCl<sub>6</sub>, womit auch der gef. Mindergehalt an S erklärt wäre. Durch HCl erhält

man aus diesen blassen Ndd. die normale Verb. der obigen Formel. — 2. Man löst [PtS"Cl<sub>2</sub>] mit überschüssigem Dithioaether (etwa 2 Mol.) in W. auf und fällt die Lsg. mit H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. — Röttlicher Nd. von deutlichen, aber mkr. Kristallen, mit einem Stich ins Orangefarbige. Unl. in W. und den übrigen Lösungsmitteln. Hat keinen Schmp. Zers. sich beim Erhitzen auf höhere Temp. ganz allmählich. Erwärmen mit [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> gibt grünes [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub> und [PtS"Cl<sub>2</sub>]. L. Tschugaeff u. J. BENEWOLENSKY (*Z. anorg. Chem.* 82, (1913) 424).

α)	Berechnet	TSCHUGAEFF u. SUBBOTIN.		β)	Berechnet	TSCHUGAEFF u. BENEWOLENSKY.		
		Gefunden				nach	Gefunden	
						(1)	(2)	
Pt	46.84	46.53		Pt	43.20	43.16	43.01	43.18
S	15.42	15.22		S	14.20	13.96	14.52	
Cl	17.05	17.21		Cl	23.54	23.59	23.24	

4. *Platobromid. Bzw. Bromoplatoat.* RPtBr<sub>4</sub>. — 1. Man schüttelt mit HBr angesäuertes wss. K<sub>2</sub>PtBr<sub>4</sub> mit der ber. Menge des Dithioaethers. — 2. Man fällt eine filtrierte wss. Lsg. von 1 Mol. des Dithioaethers und 1 Mol. [PtS"Br<sub>2</sub>] mit einer verd. Lsg. von 1 Mol. K<sub>2</sub>PtBr<sub>4</sub>. — Grau, mikrokristallinisch. Geht bei 100° in das isomere [PtS"Br<sub>2</sub>] [s. dieses] über. Unl. in den gewöhnlichen Mitteln. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Br<sub>2</sub> bildet 1. grünes [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]PtBr<sub>4</sub>, 2. gelbes [PtS"Br<sub>2</sub>] und 3. überschüssigen Dithioaether. — Die Analysen [die nicht angegeben werden] bestätigen die Formel. L. Tschugaeff u. D. FRÄNKEL (*Compt. rend.* 154, (1912) 34).

5. *Pikrat.* R(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>. — Man versetzt eine klare wss. Lsg. von RCl<sub>2</sub> mit einer solchen von Natriumpikrat, saugt den reichlichen Nd. ab, wäscht sorgfältig mit W., A. und Ae. und trocknet über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — Intensiv gelb. Wird beim Erhitzen unter Verpuffen zers. Unl. in k. W. (das W. färbt sich schwach gelb), wl. in sd. W. Methylalkohol färbt sich beim Schütteln mit der Verb. gelblich, ohne jedoch erheblich zu lösen Unl. in Ae. und Chloroform. Konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> greift in der Kälte fast nicht an; bei gelindem Erwärmen löst sie etwas; bei starkem Erhitzen zers. sie unter Verpuffung. Aehnlich wirken konz. HNO<sub>3</sub> und konz. HCl; verd. lösen etwas. Die elektrische Leitfähigkeit konnte wegen der geringen Löslichkeit der Verb. nicht bestimmt werden. L. Tschugaeff u. W. CHLOPIN (*Z. anorg. Chem.* 86, (1914) 251 [II]).

6. *Pikrolonat.* R(C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. — Man gibt zur klaren Lsg. von RCl<sub>2</sub> Natriumpikrolonat, wobei eine sofortige Trübung auftritt und nach einiger Zeit ein Nd. ausfällt, wäscht den Nd. sorgfältig mit W., A. und Ae. und trocknet über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — Orangefarbige Nadeln. Beim Erhitzen unter Verpuffung zers., ohne vorher zu schm. Unl. in k. W., wl. in sd. mit gelber Farbe. Methylalkohol erhält sich ähnlich. Unl. in Ae. und Chloroform. Konz. Säuren zers. beim Erhitzen. Tschugaeff u. Chlopin (II, 254).

TSCHUGAEFF u. CHLOPIN.			TSCHUGAEFF u. CHLOPIN.		
5.	Berechnet	Gefunden	6.	Berechnet	Gefunden
Pt	20.45	20.70	Pt	19.05	18.99
N	8.8	8.72	S	10.95	11.10

7. *Nitroprussidat.* R(Fe(CN)<sub>5</sub>NO). — Man kocht [PtS"Cl<sub>2</sub>] so lange mit überschüssigem Dithioaether, bis es sich löst, filtrierte die farblose Lsg. nach dem Abkühlen, fügt festes krist. Na<sub>2</sub>(Fe(CN)<sub>5</sub>NO) im Ueberschuß hinzu, saugt den sofort ausfallenden Nd. ab, wäscht sorgfältig mit W., A. und Ae. und trocknet über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — Grauviolette Nadeln. Zers. sich beim

**Erhitzen**, ohne vorher zu schm. Unl. in k. W., l. in h. W. mit gelber Farbe. Aus der Lsg. scheiden sich beim Erkalten wieder Nadeln aus. Die mol. Leitfähigkeit beträgt für die wss. Lsgg. von 1 g-Mol. in 1000 bzw. 2000 l bei 25° 175.5 bzw. 201.8. Unl. in A., Ae. und Chloroform. L. in HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und HCl. Diese Lsgg. werden selbst beim Kochen nicht zers. Die Lsg. der Verb. in HCl oder sogar in Königswasser gibt keine Rk. auf Pt (weder mit Ameisensäure noch mit KCl), wohl aber auf Eisen. — Gef. 27.40% Pt, 18.38 S, 7.81 Fe, 38.56 Pt + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 12.04 N (ber. 27.42, 18.03, 7.87, 38.66, 11.83). TSCHUGAEFF u. CHLOPIN (II, 244).

<sup>c<sup>b,3</sup></sup> **Propyl-Verbindungen.** [Pt(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>.S.C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.S.C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>]" = R. 1. *Allgemeines.* — Es bestehen ähnliche Verb. wie mit dem Aethylaether. Man erhält aus dem roten RPtCl<sub>4</sub> mit [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> hier merkwürdigerweise zunächst die von JÖRGENSEN u. SÖRENSEN (*Z. anorg. Chem.* 48, (1906) 441) beschriebene rote Modifikation von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub>, die sich allmählich in die gewöhnliche grüne umwandelt. TSCHUGAEFF u. SUBBOTTIN.

2. *Platonitrit. Bzw. Nitroplatoat.* RPt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>. — Man schüttelt den Dithioaether mit verd. K<sub>2</sub>Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-Lsg., wäscht mit W., A. und Ae. und trocknet über CaCl<sub>2</sub>. — Fast farbloser undeutlich kristallinischer Nd. Schm. bei 184.5° bis 185° ohne merkliche Zers. Swl. in W. und A.; in h. W. sehr viel schwerer l. als die Methyl- und Aethyl-Verb. 100 g der Lsg. in Methylalkohol bei 25° enthalten im Mittel 0.042 g. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> gibt die charakteristischen gelben Nadeln von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub> [s. 433]. Liefert beim Erwärmen mit überschüssigem Dithioaether nach dem Eindampfen ein Gemenge von RPt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub> und [PtS''(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] [s. dieses, S'' = C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>.S.C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.S.C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]. — Gef. 41.71% Pt (ber. 41.93). TSCHUGAEFF u. CHLOPIN (*Z. anorg. Chem.* 82, (1913) 410 [I]).

3. *Platochlorid. Bzw. Chloroplatoat.* RPtCl<sub>4</sub>. — Aus dem Dithioaether und verd. K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>-Lsg. — Rot. Geht beim Erwärmen für sich oder beim kurzen Aufkochen mit W. in [PtS''Cl<sub>2</sub>] über. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> liefert grünes [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub>. L. TSCHUGAEFF u. A. KOBLJANSKI (*Z. anorg. Chem.* 83, (1913) 16). [Analysen fehlen.]

<sup>c<sup>b,4</sup></sup> **Butyl-Verbindungen.** [Pt(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>.S.C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.S.C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>]" = R. 1. *Platonitrit. Bzw. Nitroplatoat.* RPt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>. — Man schüttelt verd. wss. K<sub>2</sub>Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub> mit der ber. Menge des Dithioaethers, wäscht und trocknet. — Farbloser undeutlich kristallinischer Nd. Schm. bei 181° bis 181.5° unter starker Zers. Völlig unl. in den gewöhnlichen Mitteln. — Gef. 39.82% Pt (ber. 39.56). TSCHUGAEFF u. CHLOPIN (I, 411).

2. *Platochlorid. Bzw. Chloroplatoat.* RPtCl<sub>4</sub>. — Bräunlichrot. Erhitzen für sich oder mit W. führt in das isomere [PtS''Cl<sub>2</sub>] über. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> liefert grünes [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub>. TSCHUGAEFF u. CHLOPIN (*a. a. O., Fußnote*).

<sup>c<sup>c</sup></sup> **Didialkyldithiotrimethylen glykoloaetherplato-Salze.** [Pt(A.S.C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>.S.A)<sub>2</sub>]X<sub>2</sub>.

<sup>c<sup>c,1</sup></sup> **Aethyl-Verbindungen.** [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.S.C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>.S.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]" = R. 1. *Platonitrit. Bzw. Nitroplatoat.* RPt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(?). — Wahrscheinlich handelt es sich um diese Verb. Doch ist es auch möglich, daß in dem Prod. die Verb. [PtS''(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>][S'' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.S.C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>.S.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>] vorliegt. Zwei verschiedene isomere Verb. derselben Zus. konnten nicht erhalten werden. — 1. Man schüttelt den Dithioaether mit verd. K<sub>2</sub>Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-Lsg., wäscht mit W., A. und Ae. und trocknet über CaCl<sub>2</sub>. — 2. Man kocht das monomere [PtS''Cl<sub>2</sub>] [dargestellt von KOBLJANSKI; ein Bericht darüber wird in Aussicht gestellt], wiederholt andauernd mit einem großen Ueberschuß an NaNO<sub>2</sub>, wobei die Fl. stark nach freiem Dithioaether riecht, wäscht aus und trocknet. — Farbloser undeutlich kristallinischer Nd. Schm. unter starker Zers. bei 229° bis

229.5°. Außerordentlich wl. in A. und in W., auch bei Siedhitze. 100 g der Lsg. in Methylalkohol enthalten im Mittel 0.024 g der Verb. nach (1), 0.027 g nach (2). Die Rk. mit [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> [B. von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] bleibt aus, was aber kein Beweis gegen die Auffassung der Verb. als RPt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (und nicht als [PtS(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]) ist. Beim Behandeln mit überschüssigem Dithioaether findet weder in der Kälte noch in der Hitze eine weitere Anlagerung des Dithioaethers statt. — Gef. 42.97% Pt (ber. 43.21). TSCHUGAEFF u. CHLOPIN (I, 412).

2. *Platochlorid. Bzw. Chloroplatoat.* RPtCl<sub>4</sub>. — Man schüttelt den Dithioaether 2 bis 3 Stunden mit k. verd. K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>-Lsg. — Braunrot. Wandelt sich beim Erhitzen in das isomere [PtS<sup>u</sup>Cl<sub>2</sub>] [s. dieses] um. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> liefert grünes [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub>. TSCHUGAEFF u. KOBLJANSKI (a. a. O., 171).

3. *Nitroprussidat.* R(Fe(CN)<sub>5</sub>NO). — Verfäht man ähnlich wie bei [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.S.C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.S.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]Fe(CN)<sub>5</sub>NO [s. 488], so erhält man zunächst eine öartige Substanz, die erst nach längerem Stehen zu einer rötlich-braunen M. von undeutlich kristallinischer Struktur erstarrt. Man saugt ab, wäscht mit W., A. und Ae. und trocknet über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — Zerfällt beim Erhitzen ohne zu schm. Unl. in k. W., A. und Ae. Teilweise l. in sd. W., wobei es sich wieder in ein öartiges Prod. verwandelt. Beim Erkalten scheidet sich aus der wss. Lsg. eine gelbe Trübung aus, und die Lsg. riecht nach Dithioaether, offenbar wegen Zers. der Verb. L. in k. konz. Säuren; in w. (und beim Kochen mit den verd. Säuren) unter Abscheidung von Dithioaether zersetzt. L. TSCHUGAEFF u. W. CHLOPIN (Z. anorg. Chem. 86, (1914) 247 [II]).

TSCHUGAEFF u. CHLOPIN.

	Berechnet	Gefunden
Pt + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	37.18	37.39
Pt	26.38	26.07
Fe	7.56	7.72

c<sup>o</sup>.<sup>2</sup>) *Propyl-Verbindung.* [Pt(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>.S.C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>.S.C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>]PtCl<sub>4</sub>. — Völlig ähnlich der Diaethyl-Verb. [S.487]. TSCHUGAEFF u. KOBLJANSKI (a. a. O., 18).

d) *Didiaethyldithiooxydiaethylglykolaetherplato-Salze.* [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.S.CH<sub>2</sub>.CH(OH).CH<sub>2</sub>.S.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>=R. 1. *Platonitrit. Bzw. Nitroplatoat.* RPt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(?). — Konstitution, Darst. und Eigenschaften wie bei der Verb. mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.S.C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>.S.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> [s. 489]. — Schmp. 182° bis 183°. 100 g der Lsg. in Methylalkohol enthalten im Mittel 0.026 g der aus K<sub>2</sub>Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (α) dargestellten Verb., 0.027 g der aus dem monomeren [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.S.CH<sub>2</sub>.CH(OH).CH<sub>2</sub>.S.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)Cl<sub>2</sub>] und NaNO<sub>2</sub> (β) erhaltenen. — Gef. 41.52 (α) und 41.67 (β)% Pt (ber. 41.75). TSCHUGAEFF u. CHLOPIN (I, 414).

2. *Platochlorid. Bzw. Chloroplatoat.* RPtCl<sub>4</sub>. — Aus dem Dithioaether und K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> verhältnismäßig schnell. — Braunrot. Geht in das isomere [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.S.CH<sub>2</sub>.CH(OH).CH<sub>2</sub>.S.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)Cl<sub>2</sub>] [s. dieses] schon bei etwa 98° über. TSCHUGAEFF u. KOBLJANSKI (a. a. O., 17). [Analysen fehlen.]

e) *Sonstige Dithioglykolaether-Verbindungen(?).* — Von den Dithioglykolaethern C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.S.CH<sub>2</sub>.S.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (I), C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.S.(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>.S.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (II) und C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>.S.(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>.S.C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> (III) erhält man mit I keine braune Verb., mit II und III zwar in üblicher Weise schokoladenfarbige Körper, die mit [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> unter B. von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub> reagieren und beim Erwärmen in die monomeren Prodd. [PtS<sup>u</sup>Cl<sub>2</sub>]<sup>3</sup>=Dithioaether] übergehen. Aber die letzteren enthalten stets viel zu wenig Platin. TSCHUGAEFF u. KOBLJANSKI (a. a. O., 19).

A<sup>4</sup>. Seleninverbindungen.

a) Tetraaethylseleninplato-Salze.  $[\text{Pt}((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se})_4]^{++} = \text{R}$ .

1. *Nitrat*.  $\text{R}(\text{NO}_3)_2$ . — Verhält sich in Lsg. wie  $\text{RSO}_4$ , ohne jedoch  $[\text{Pt}((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se})_3(\text{NO}_3)]\text{NO}_3$  zu bilden. J. PETRÉN (*Om Platinaethylseleninföreningar, Dissert., Lund 1898, 44*).

2. *Sulfat*.  $\text{RSO}_4$ . — Wird als farblose Lsg. erhalten, wenn man  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  zu wss.  $\text{RCl}_2$  gibt und vom  $\text{AgCl}$  abfiltriert. — Kann ohne Zers. auf dem Wasserbad erhitzt werden. Beim freiwilligen Verdunsten erhält man ein gelbes Oel, das im Exsikkator zu einer gelben Kristallmasse geseht, die bald Aethylselenin abgibt und in das beständigere [Platotriamminalz?]  $\text{Pt}((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se})_3(\text{SO}_4)$  übergeht. KCl und KBr geben in der Kälte keinen Nd., ersteres beim Erhitzen auf dem Wasserbad ein Gemisch von cis- und trans- $[\text{Pt}((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se})_2\text{Cl}_2]$ , letzteres nach einigen Stunden (nach 24 Stunden vollständig) die cis-Verb. KJ fällt sogleich  $[\text{Pt}((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se})_2\text{J}_2]$ .  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  bildet in überwiegender Menge cis- $[\text{Pt}((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se})_2\text{Cl}_2]$  und in geringer Menge ein rotes Oel, vielleicht  $\text{RPtCl}_4$ . PETRÉN (*Dissert., 43*).

3. *Chlorid*.  $\text{RCl}_2$ . — Wird durch Schütteln von cis- oder trans- $[\text{Pt}((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se})_2\text{Cl}_2]$  mit 2 Mol. Aethylselenin in wss. Lsg. erhalten. — Schwach gelbe Lsg. Beim Verdunsten wird wieder  $[\text{Pt}((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se})_2\text{Cl}_2]$  zurückgebildet. Mit  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  wird  $\text{AgCl}$  abgeschieden und eine fast farblose,  $\text{RSO}_4$  enthaltende Lsg. erhalten. PETRÉN.

4. *Platochlorid*. *Bzw. Chloroplatoat*.  $\text{RPtCl}_4$  (?) — Vielleicht das rote Oel, das beim Versetzen der wss. Lsg. von  $\text{RSO}_4$  mit  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  entsteht. PETRÉN (*Dissert., 45*).

b) Didiaethyldiselenotrimethylenglykolaetherplato-Salze.  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}.\text{C}_3\text{H}_6.\text{Se}.\text{C}_2\text{H}_5)_2]^{++} = \text{R}$ . 1. *Pikrat*.  $\text{R}(\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{O})_2$ . — Aehnlich wie  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}.\text{S}.\text{C}_2\text{H}_4.\text{S}.\text{C}_2\text{H}_5)_2](\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{O})_2$  [S. 488] erhalten. — Hellgelber wl. Nd., u. Mk. linsenartige Kristalle. L. TSCHUGAEFF u. W. CHLOPIN (*Z. anorg. Chem.* 86, (1914) 253). [Nähere Angaben fehlen.]

2. *Nitroprussidat*.  $\text{RFe}(\text{CN})_5\text{NO}$ . — Aehnlich wie die S-Verb. [S. 488]. — Rötlich braune Kristalle. TSCHUGAEFF u. CHLOPIN (*a. a. O.*, 250).

A<sup>5</sup>. Phosphinverbindungen.

a) Tetratrimethylphosphinplato-Chlorid.  $[\text{Pt}(\text{P}(\text{CH}_3)_3)_4]\text{Cl}_2$  (?) — Aus der Lsg. von cis- $[\text{Pt}(\text{P}(\text{CH}_3)_3)_2\text{Cl}_2]$  in mit Trimethylphosphin versetztem W. beim Eindampfen. — Kristallisierbar. A. CAHOURS u. H. GAL (*Compt. rend.* 71, (1870) 208; *Ann.* 156, (1870) 302; *Bull. soc. chim.* [2] 14, (1870) 387; *J. prakt. Chem.* [2] 2, (1870) 460 [II]). [Analysen fehlen.]

b) Tetratriaethylphosphinplato-Salze.  $[\text{Pt}(\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)_4]^{++} = \text{R}$ . 1. *Chlorid*.  $\text{RCl}_2$ . — Man löst Kristalle von gelbem  $[\text{Pt}(\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)_2\text{Cl}_2]$  in mit Triäethylphosphin versetztem W. durch Erhitzen zum Kochen, dampft die farblose Lsg. schnell ein und analysiert sofort. — Farblose prismatische Kristalle. Gibt allmählich, bei 100° sehr schnell, 2 Mol. Triäethylphosphin ab und geht in trans- $[\text{Pt}(\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)_2\text{Cl}_2]$  über. Die Lsg. gibt mit Ag-Salzen Ndd. [über die nähere Angaben fehlen]. Feuchtes  $\text{Ag}_2\text{O}$  erzeugt eine stark basische Fl., die beim Neutralisieren mit HCl wieder  $[\text{Pt}(\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)_2\text{Cl}_2]$  bildet.  $\text{PtCl}_4$  fällt  $\text{RPtCl}_6$ . A. CAHOURS u. H. GAL (*Compt. rend.* 70, (1870) 1381; *Ann.* 155, (1870) 356 [I]). [Analysenangaben fehlen.]

2. *Aurichlorid*. *Bzw. Chloroauriat*.  $\text{R}(\text{AuCl}_4)_2$ . — Man verfährt ähnlich wie bei der Darst. von  $\text{RPtCl}_6$  und krist. aus A. um. — Gelb, kristallinisch. CAHOURS u. GAL (I). [Analysenangaben fehlen.]

3. *Platinichlorid*. *Bzw. Chloroplateat*.  $\text{RPtCl}_6$ . — Man versetzt  $\text{RCl}_2$ -Lsg. mit  $\text{PtCl}_4$ , löst den kastanienbraunen Nd. in sd. A., läßt allmählich erkalten und trocknet über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — Braune sehr deutliche Kristalle.

Wl., auch in sd. Alkohol. — Gef. 27.1% C, 5.6 H, 18.8 Cl (ber. 26.9, 5.5, 19.7). CAHOURS u. GAL (I).

### A<sup>o</sup>. Arsinverbindung.

Tetraäthylarsinplato-Chlorid.  $[\text{Pt}(\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)_4]\text{Cl}_2$ . — Aus trans- oder cis- $[\text{Pt}(\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)_2\text{Cl}_2]$  und Triäthylarsin. CAHOURS u. GAL (II). [Nähere Angaben fehlen].

## B. Verbindungen des Typus $[\text{PtA}_3\text{B}]\text{X}_2$ .

a) Triammindimethylaminplato-Salze.

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3((\text{CH}_3)_2\text{NH})]^\text{r} = \text{R}$ . 1. *Chlorid*.  $\text{RCl}_2$ . — Man löst 0.5 g  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)((\text{CH}_3)_2\text{NH})\text{Br}_2]$  auf dem Wasserbade (sehr leicht) in 10 ccm 10% ig.  $\text{NH}_3$  zu einer völlig farblosen Lsg. und läßt im Zug verdunsten. — Farblose warzige Kristallmasse. S. M. JÖRGENSEN (*Z. anorg. Chem.* 48, (1906) 382). [Weitere Angaben fehlen].

2. *Platochlorid*. *Bzw. Chloroplatoat*.  $\text{RPtCl}_4$ . — Man löst  $\text{RCl}_2$  in W., filtriert, säuert mit einem Tropfen n.HCl an, schüttelt mit frisch gefälltem und ausgewaschenem  $\text{AgCl}$ , filtriert, fällt mit  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  und trocknet über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — Bräunlich-chamoisfarbige bis rotbraune glänzende unter einem Winkel von sehr nahe  $52^\circ$  abgeschnittene rhombische Tafeln. Verwittert sehr schnell an der Luft. JÖRGENSEN.

	Berechnet	JÖRGENSEN. Gefunden	
Pt	62.10	61.90	61.97
Cl	22.61	22.45	22.48

b) Triaminpyridinplato-Salze.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]^\text{r} = \text{R}$ . 1. *Chlorid*.  $\text{RCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . — 1. Man erwärmt die wss. Lsg. von 4 g  $[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Cl}_3]\text{NH}_4$  mit überschüssigem  $\text{NH}_3$  wenige Minuten auf dem Wasserbade, verdunstet im Zuge zur Trockne, löst den Rückstand in möglichst wenig W., filtriert von einer Spur Unreinigkeit ab, säuert mit einigen Tropfen n.HCl an, versetzt mit 4 Vol. abs. A., läßt in k. W. stehen, wäscht mit A. von  $90^\circ$  Tr. frei von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und trocknet an der Luft. Ausbeute 3.27 g (ber. 4.15). — 2. Man erwärmt  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}$  mit überschüssigem wss. Pyridin auf dem Wasserbade, bis eine k. verd. mit HCl angesäuerte Probe auf Zusatz von  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  nicht mehr  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}$ ,  $\text{PtCl}_2$  abscheidet, läßt die farblose Lsg. im Zug stehen, bis der Geruch nach Pyridin völlig verschwunden ist, säuert die ganz konz. Lsg. mit einigen Tropfen n.HCl an und fällt mit 4 bis 5 Vol. abs. A. — 3. (Beste Darst.). Aus  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Cl}_2]$  durch Kochen mit verd.  $\text{NH}_3$ . Ausbeute aus 11.3 g 10.8 g (ber. 12.92). — Schneeweißer diamantglänzender Nd. von mkr. äußerst dünnen rhombischen Tafeln von sehr nahe  $60^\circ$ . Verliert in 48 Stunden neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder bei mehrstündigem Erhitzen auf  $97^\circ$  äußerst wenig an Gew.; über  $100^\circ$  erheblich, unter gleichzeitiger Zers. (bei  $120^\circ$  17.5% unter Hinterlassung eines schön blaßgelben Pulvers), dann nicht mehr in 24 Stunden bei  $130^\circ$ . Es gehen dabei  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  und Pyridin fort. Der Gewichtsverlust ist konstant, wenn der noch h. Rückstand nicht mehr nach Pyridin riecht und entspricht (ber. 17.55%) den Gleichungen:  $3[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} = 2[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Cl}_2] + [\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2] + 5\text{NH}_3 + \text{C}_5\text{H}_5\text{N} + 3\text{H}_2\text{O}$  oder  $= [\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{Cl}_2] + 2[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2] + 5\text{NH}_3 + \text{C}_5\text{H}_5\text{N} + 3\text{H}_2\text{O}$ . Doch ist die Menge, die sich nach der zweiten Gleichung zers., nur gering. Der gelbe Rückstand ist beim Erwärmen mit  $\text{NH}_3$  II. zu einer farblosen Fl., die beim Verdunsten im Zug eine weiße Salzmasse hinterläßt. Ihre konz. Lsg. gibt, nach dem Versetzen mit einigen Tropfen n.HCl, mit 3 Vol. abs. A. einen Nd. von kleinen Nadeln (A), die nach Waschen

mit 90%ig. A., Trocknen an der Luft, Lösen in W. und Versetzen mit K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> bis zur schwachen aber deutlichen Braunfärbung der Lsg. fast reines [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub> (gef. 64.67% Pt, ber. 65.00) ergeben. Das Filtrat von A liefert nach dem Verdunsten zur Trockne, Aufnehmen mit k. W. und Versetzen mit K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>, graugrünes mit [Pt(NH<sub>3</sub>)(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)Cl<sub>2</sub>] verunreinigtes [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]PtCl<sub>4</sub> (gef. 59.72% Pt, 21.70 Cl) und das Filtrat davon mit mehr K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> karmoisinrotes RPtCl<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O. Letzteres wird auch aus dem Filtrat des zuerst abgetrennten [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub> beim Versetzen mit K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> erhalten. Beim mehrstündigen Erhitzen (von 2 g der Verb.) mit halb konz. HCl auf dem Wasserbad in einem durch die h. Lsg. fast ganz gefüllten mit einem Uhrglas bedeckten Kolben erhält man nach dem Erkalten ein (nach dem Waschen lufttrocken 1.25 g wiegendes) Gemenge von etwa gleichen Mol. zitronengelber Prismen von [Pt(NH<sub>3</sub>)(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)Cl<sub>2</sub>] und der weißgelben feinkristallinischen Verb. trans-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (gef. 57.91% Pt, ber. 58.16). Die Lsg. dieses Gemenges in w. verd. NH<sub>3</sub> liefert nach schwachem Ansäuern durch fraktionierte Fällung mit K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> zuerst [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub> und dann RPtCl<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O. Die letztere Verb. wird auch aus der wss. Lsg. der Verb. (die in A. nicht völlig unl. ist) erhalten. S. M. JÖRGENSEN (*Z. anorg. Chem.* 25, (1900) 357).

2. *Platochlorid. Bzw. Chloroplatoat.* RPtCl<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O. — B. s. a. bei RCl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O. — Aus konz. wss. RCl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O und K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> sofort, aus verd. erst beim Stehen. — Karmoisinrote glänzende flache Nadeln. Schwach dichroitisch (parallel bläulich karmoisin, senkrecht grünlich grau). Aus der Mutterlauge beim Stehen deutliche rechteckige und quadratische schon mit bloßem Auge erkennbare Tafeln. Das lufttrockne verliert neben H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> etwa 1% hygroskopisches W., zwischen 100° und 108° sehr langsam 1 Mol. H<sub>2</sub>O, wobei die Kristalle matt werden, aber rot bleiben, während sie bei 115° ohne weiteren merklichen Gewichtsverlust chamoisgelb und in ein Gemenge von [Pt(NH<sub>3</sub>)(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)Cl<sub>2</sub>] und [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] zers. werden. Beim sofortigen Erhitzen auf 115° entweicht das H<sub>2</sub>O schnell. Für ein Salz des Typus [PtA<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub> verhältnismäßig ll. Aus salzsaurem W. umkristallisierbar, von reinem in der Hitze teilweise zers. JÖRGENSEN (*a. a. O.*, 360).

		JÖRGENSEN.						JÖRGENSEN.	
Berechnet		Gefunden				Berechnet		Gefunden	
1.		nach	(1)	(2)	2.				
Pt	195	47.10	47.09	47.07	2Pt	390	57.37		57.42
2Cl	71	17.26	17.15	17.17	4Cl	142	20.88		21.02
					H <sub>2</sub> O	18	2.65		2.67

c) *Triamminalkylsulfino-plato-Salze.* [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(A<sub>2</sub>S)]X<sub>2</sub>.  
 c<sup>1</sup>) *Methyl-Verbindung.* [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S)]Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O. Bzw. *Platosemidiamminsemimethylsulfinoamminchlorür.*  $\frac{\text{NH}_3}{(\text{CH}_3)_2\text{S}} = \text{Pt} = (\text{NH}_3 \cdot \text{Cl})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . — Man erhitzt eine schwach alkoh. Lsg. von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> (Platoamminmethylsulfinochlorür, (NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>≡Pt=((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S)Cl<sub>2</sub>), etwa 2 Tage auf 40°, bis mit K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> kein Nd. mehr entsteht, konz. bei gewöhnlicher Temp. und fällt mit A. und Ae. — Farblose Prismen. Verhält sich wie die Ausgangsverb. — Gef. 49.11% Pt, 10.62 N (ber. 49.12, 10.58). P. KLASON (*Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* [II] 28, (1902) No. 6, 39 [II]; *J. prakt. Chem.* [2] 67, (1903) 38 [III]).

c<sup>2</sup>) *Aethyl-Verbindungen.* [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S)]<sup>+</sup> = R. 1. *Chlorid.* RCl<sub>2</sub>. α) *Wasserfrei.* α<sup>1</sup>) *Erstes Isomeres.* — Hat die Formel ClNH<sub>3</sub>·NH<sub>3</sub>·Pt·(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S·NH<sub>3</sub>·Cl. — 1. Man läßt NH<sub>3</sub>-Gas auf cis-[Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] wirken. — 2. Man gibt die Lsg. von 2 Mol. NH<sub>3</sub> in Chloroform zu 1 Mol. cis-[Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. — Nach (1) kristallinisch; aus Chloroform Nadeln oder deutliche Prismen. Im Aussehen von α<sup>2</sup>) verschieden. Wl. in Chloroform, A. und Ae.; zll. in W. KJ gibt cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S]J<sub>2</sub>] (mit der Formel J.Pt·(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S·NH<sub>3</sub>·J [s. dieses]). H. LÖNDAHL (*Lunds Årsskr.* 27, (1890/91) II, No. 3, 41).

$\alpha^2$ ) *Zweites Isomeres.* — Hat die Formel Cl.NH<sub>3</sub>.NH<sub>3</sub>.Pt.NH<sub>3</sub>.(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S.Cl. — Man leitet überschüssiges NH<sub>3</sub>-Gas in eine Lsg. von trans-[Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] in Chloroform, filtriert von der zuerst entstehenden unbedeutenden Fällung ab und läßt verdunsten. — Pulver aus kleinen Prismen. Aeußerst ll. in W. Aus der Lsg. beim Verdunsten eine ölige, allmählich kristallinische Struktur annehmende M. Zll. in A.; wl. in Ae. und Chloroform. KJ gibt ein Gemenge von cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S)J<sub>2</sub>] (mit der Formel J.Pt.NH<sub>3</sub>.(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S.J [s. dieses]) und cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>J<sub>2</sub>]. LÖNDAHL (a. a. O., 42).

$\alpha^1$ )	LÖNDAHL		$\alpha^2$ )	LÖNDAHL	
	Berechnet	Gefunden		Berechnet	Gefunden
Pt	47.91	48.60	Pt	47.91	48.84
N	10.32	10.62	N	10.32	9.61
S	7.36*)	8.28	S	7.86*)	6.91
			Cl	17.44	17.75

\*) So im Original.

$\beta$ ) *Mit 1 Mol. H<sub>2</sub>O.* Bzw. *Platosemidiamminaethylsulfinaminchlorür.* NH<sub>3</sub> = (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S = Pt = (NH<sub>3</sub>.Cl)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O. — Man erhält dieselbe Verb. aus cis- oder trans-[Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], da das mögliche Isomere (NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ≡ Pt — NH<sub>3</sub>.Cl — (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S.Cl schon bei gewöhnlicher Temp. in diese Verb. übergeht. P. KLASON (*Ark. Kem. Min.* 1, (1904) 185; *Ber.* 37, (1904) 1359 [IV]). Die früher auf das Bestehen zweier Isomere gedeuteten Rkk. beruhen auf der Zers. der Verb. in verd. Lösungen. KLASON (II, 40; III, 39). Es wird ferner auch stets diese Verb. gebildet, ob die Reagentien feucht oder trocken sind. Die komplizierten Prodd. mit 4 und sogar mit 5 Mol. NH<sub>3</sub> auf 1 At. Pt und 1 Mol. Aethylsulfin, die HJ. LÖNDAHL (*Bidrag till kännedomen om platinaethylsulfinaminföreningarne, Lund 1900*) erhielt (er fand z. B. für Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S)Cl<sub>2</sub> 45.96% Pt, 13.81 N (ber. 45.99, 13.2), als er auf gewöhnliche Weise getrocknetes NH<sub>3</sub> in raschem Strom 10 Minuten lang in die Lsg. von 5 g  $\alpha$ -Chlorid in 30 ccm mit CaCl<sub>2</sub> getrocknetem Chloroform einleitete) bestehen nicht. [S. unten die Analyse von J. WANSELIN.] KLASON (II, 40, Anmerkung). — 1. Man läßt trocknes NH<sub>3</sub> auf die Lsg. von cis-[Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] in Chloroform einwirken, wobei die gelbe Farbe allmählich verschwindet und das Ganze nach und nach zu einer Kristallmasse eines in Nadeln kristallisierenden Salzes gesteht (überläßt man das Gemisch nach dem Sättigen mit NH<sub>3</sub> 12 Stunden sich selbst, so ist, wenn es dann noch nach NH<sub>3</sub> riecht, keine Substanz mehr in Lsg.), saugt das Chloroform ab und läßt an der Luft liegen, bis dieses völlig verdunstet ist. KLASON (*Ber.* 28, (1895) 1496 [I]). — 2. Aus trans-[Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] nach (1). Die Rk. verläuft schneller. KLASON (I, 1497). — 3. Nach (1) oder (2) aus konz. Chloroform-Lsg. bei Ggw. von Alkohol. KLASON (II, III). — 4. Aus [Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> und 3 Mol. NH<sub>3</sub> oder aus [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S)Cl]Cl und 1 Mol. NH<sub>3</sub>. KLASON (IV). — Nach (1) schneeweißes Prod.; nach (2) davon äußerlich kaum zu unterscheiden. Verliert nach (1) über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sein H<sub>2</sub>O nicht; ist in trockner Luft völlig unveränderlich, wird in gewöhnlicher allmählich unter Geruch nach Aethylsulfin zers.; verliert beim trocknen Erhitzen auf 108° etwa 27% an Gew. unter Hinterlassung eines Rückstands von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] mit [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl]Cl. Verliert nach (2) in trockenem Zustand in der Leere bei 100° etwa 25% seines Gew., wonach der Rückstand aus [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] und einem mit dem bei der cis-Verb. entstehenden „isomeren“ [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl]Cl besteht. Ll. in W. Aus der Lsg. durch A. und nachherigen Zusatz von Ae. fällbar. KJ führt die Lsg. bei niedriger oder höherer Temp. unter Entw. von NH<sub>3</sub> und Aethylsulfin in [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>J<sub>2</sub>] über. W. konz. HCl bildet quantitativ [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. HBr gibt nach (1) allmählich auskristallisierende gelbliche sternförmig verbundene flache zugespitzte Nadeln, nach (2) allmählich hervortretende Körner; K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> nach (1) zuerst Nadeln, dann große Blätter, nach (2) kleine Bündel von farnkrautähnlichen Kriställchen. KLASON (I).



Berechnet	KLASON.				WANSELIN.			
	nach (1)		(2)		Gefunden		(δ)	
Pt	195	45.88	46.00	45.59	46.26	46.41	46.07	46.20
3N	42	9.88	9.80	9.81	10.39	10.43		
4C	48	11.30	11.25	11.58				
21H	21	4.94	4.97	4.87				
2Cl	71	16.71	16.92		16.83	16.88		

Die unter WANSELIN (bei KLASON (II, 41, *Anmerkung*)) angeführten Analysen beziehen sich auf Prodd., die nach der oben von LÖNDAHL angegebenen Darst.-Weise erhalten wurden, und zwar (α) lufttrocken und nicht umkrst., (β) über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet und nicht umkrst., (γ) lufttrocken und umkrst., (δ) über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet und umkrst.

2. *Platochlorid. Bzw. Chloroplatoat.* RPtCl<sub>4</sub>. Bzw. *Platosemidiamminsemi-aethylsulfnamminchlorür-Platinchlorür.*  $\text{NH}_3 = \text{Pt}(\text{NH}_3\text{Cl})_2, \text{PtCl}_2$ . — Man versetzt eine Lsg. von 20 g RCl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O in 25 ccm W. mit 150 ccm A., gibt die konz. Lsg. der ber. Menge K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> unter Umschütteln zu, saugt schnell ab, wäscht mit verd. A. und trocknet im Luftstrom bei gewöhnlicher Temp. — Rosa gefärbte rhombische Blätter. Zers. sich allmählich unter Graufärbung; verliert von 30° an Aethylsulf. KLASON (II, 42; III, 40).

	KLASON.	
	Berechnet	Gefunden
Pt	56.44	56.26
N	6.08	6.41
C	6.94	7.31

#### d) Triammintriaethylphosphitplato-Salze.

[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> = R. 1. *Chlorid mit Chlorodiammintriaethylphosphitplato-Chlorid.* RCl<sub>2</sub>[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)Cl]Cl. — Man sättigt eine Lsg. von [Pt(P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> in abs. A. mit NH<sub>3</sub>, läßt mehrere Stunden stehen und trocknet in der Leere. — Farblose glänzende voluminöse Kristalle. P. SCHÜTZENBERGER u. C. FONTAINE (*Bull. soc. chim.* [2] 18, (1872) 107).

	SCHÜTZENBERGER u. FONTAINE.			
	Berechnet	Gefunden		
Pt	41.34	41.47		
N	7.3		7.7	7.38
C	15.11	15.03		7.36
H	4.71	4.90		
Cl	14.97	14.12		

2. *Platinichlorid (bzw. Chloroplateat) mit Chlorodiammintriaethylphosphitplato-Platinichlorid bzw. -Chloroplateat.* RPtCl<sub>6</sub>[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)Cl]PtCl<sub>5</sub>. — Man gibt PtCl<sub>4</sub> zu einer wss. oder alkoh. Lsg. von 1. — Gelb, kristallinisch. — Gef. 48.10 % Pt (ber. 48.3). SCHÜTZENBERGER u. FONTAINE (*a. a. O.*, 108).

### C. Verbindungen des Typus [PtA<sub>2</sub>B<sub>2</sub>]X<sub>2</sub>.

#### C<sup>1</sup>. A = Ammoniak.

*Übersicht:* a) Diammindihydrazinplato-Chlorid, [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>, S. 496. — b) Diammindihydroxylaminplato-Salze, R = [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, S. 497. — c) Diammindialkylaminplato-Salze, R = [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, S. 499. — d) Diammindimethylaminplato-Salze, R = [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, S. 501. — e) Diammindianilinplato-Salze, R = [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, S. 503. — f) Diammindialkylendiaminplato-Salze, R = [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, S. 504. — g) Diammindipyridinplato-Salze, R = [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, S. 505. — h) Diammindipropionitrilplato-Cyanid, [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CN)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, S. 507. — i) Diammindiaminoacetalplato-Salze, R = [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, S. 508. — k) Diammindithioharnstoffplato-Chlorid, [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>, S. 508. — l) Ammoniumchlorid-Diammindiphosphamidplato-Chlorid, 6NH<sub>4</sub>Cl[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(P(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>, S. 508. —

m) Diammindicarbonylplato-Chlorid, [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>, S. 508. — n) Diammindimethylsulfidplato-Chlorid, [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>, S. 509. — o) Diamminaethylensulfidplato-Sulfat, [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(S.C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S]SO<sub>4</sub>, S. 509. — p) Diammindiaethylthioglykolsäureplato-Salze, R = [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H.CO.CH<sub>2</sub>.S.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>], S. 509. — q) Diammindiaethylphosphinplato-Salze, R = [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(P(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], S. 510. — r) Diammindiaethylphosphitplato-Chlorid, [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>, S. 510.

a) Diammindihydrazinplato-Chlorid. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>.

α) *Trans-Verbindung*. α<sup>1</sup>) *Allein*. — Aehnlich wie β<sup>1</sup>) aus trans-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] und Hydrazinhydrat. Die Verb. fällt auf Zusatz von A. sofort aus. — Farblose mkr. Nadelchen. Beständiger und etwas weniger l. als β<sup>1</sup>). HCl gibt beim Erhitzen kein cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], in der Kälte α<sup>2</sup>). KJ fällt. K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> erzeugt einen rosaroten, bald unter Dunkelfärbung veränderten Nd. L. TSCHUGAEFF u. M. GRIGORJEFF (*Ber.* 47, (1914) 2451).

		TSCHUGAEFF u. GRIGORJEFF.	
	Berechnet	Gefunden	
Pt	53.57	53.48	
N	23.07		23.00 22.71

α<sup>2</sup>) *Mit 2 Mol. HCl*. — Aus α<sup>1</sup>) und HCl in der Kälte. — Verhältnismäßig stabiles und wl. Prod. — Gef. 44.85% Pt, 19.01 N, 32.73 Cl (ber. 44.66, 19.22, 32.44). TSCHUGAEFF u. GRIGORJEFF.

β) *Cis-Verbindung*. β<sup>1</sup>) *Allein*. — Man läßt Hydrazinhydrat (4 bis 6 cem) auf trocknes cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (1 g) einwirken, wobei die Temp. von selbst steigt, fügt, wenn nach einigen Minuten alles gel. ist, sofort (sonst erfolgt leicht Zers.) überschüssigen A. hinzu, läßt das abgeschiedene fast farblose bzw. durch eine Spur Pt grau gefärbte Oel kristallinisch erstarren, trennt die Kristalle von der Mutterlauge, wäscht mehrmals mit abs. A., dann mit Ae. und trocknet kurze Zeit an der Luft, schließlich über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. — Farblose kleine prismatische Kristalle, die sich aus der konz. Lsg. durch Zusatz von A. wieder ausfällen lassen. Nach einigen Tagen unter Abscheidung von Platinschwarz zers. Außerordentlich ll. in W.; kaum l. in anderen gebräuchlichen Mitteln. Die wss. Lsg. zeigt für die Konz. von 1 g-Mol. auf 250 l bei 25° die elektrische Leitfähigkeit μ = 236.6. Sie zers. sich sehr schnell, bei Zimmer-Temp. meist schon nach 15 bis 20 Minuten. HCl gibt mit der wss. Lsg. einen Nd. von β<sup>2</sup>). Festes KJ fällt einen farblosen Nd. (aus w. W. große Kristalle), K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> einen grünlichen flockigen. Die anderen Salze der Base sind ll. — Gef. 53.36% Pt, 23.57 N (ber. 53.57, 23.07). TSCHUGAEFF u. GRIGORJEFF (*a. a. O.*, 2448).

β<sup>2</sup>) *Mit 2 Mol. HCl*. — Hat die Formel [(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt(NH<sub>2</sub>.NH<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>)]Cl<sub>4</sub>. — Aus der wss. Lsg. von β<sup>1</sup>) auf Zusatz von HCl. Man wäscht mit A. und Ae. und trocknet über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. — Reichlicher kristallinischer Nd. Viel beständiger und viel weniger l. als β<sup>1</sup>). Trocken wochenlang unverändert; auch in wss. Lsg. verhältnismäßig beständig. In Lsg. zum Teil hydrolytisch gespalten: reagiert gegen Lackmus und Phenolphthalein sauer. Die Hydrolyse erfolgt nach [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O = [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>](OH)Cl<sub>3</sub> + HCl = [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)]Cl<sub>3</sub> + HCl + H<sub>2</sub>O, denn K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> fällt aus der wss. Lsg. einen rosaroten braunstichigen Nd. von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)]<sub>2</sub>(PtCl<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (gef. nach dem Waschen mit k. W., Abpressen und Trocknen über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 60.96 u. 61.23% Pt, 10.71 u. 10.74 N, 27 Cl (ber. 61.08, 10.53, 26.62)). Ueberschüssige sd. etwa halb verd. HCl zers. in einigen Minuten zu gelbem cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (gef. nach dem Auswaschen mit k. W. und Umkristallisieren aus h., mit einigen Tropfen HCl versetztem W. 64.72 u. 65.14% Pt, 9.70 N (ber. 65.06, 9.03)) und Hydrazinchlorhydrat. Ueberschüssiges NH<sub>3</sub> liefert unter Abscheidung einer kaum wägbaren Menge Platin [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>. — Gef. 43.96% Pt, 19.09 Cl (ber. 44.66, 19.22). TSCHUGAEFF u. GRIGORJEFF.

b) Diammindihydroxylaminplato-Salze. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>]"=R.

1. *Hydroxyd.* R(OH)<sub>2</sub>(?). — α-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>O bilden statt der Verb. zwei verschiedene Körper, von denen der zuerst entstandene wenig Cl, der spätere mehr Cl enthält. Der eine dieser Ndd. [Angabe welcher fehlt] enthält 55.7 u. 55.6% Pt (ber. für R(OH)Cl 55.9). F. HOFFMANN (*Hydroxylaminhaltige Platinbasen, Dissert., Königsberg 1889, 17*). S. a. die Angaben bei RCl<sub>2</sub>.

2. *Nitrat.* R(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(?). — Die durch Umsetzung von cis-RSO<sub>4</sub> mit Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> entstehende Lsg. gibt beim Verdunsten an der Luft dendritisch anschließende kristallinische Aggregate, deren verschiedene Farbe auf Zers. schließen läßt. HOFFMANN.

3. *Sulfat.* RSO<sub>4</sub>. *Cis-Verbindung.* — Nach JÖRGENSEN Pt<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>:SO<sub>4</sub>. — 1. Man rührt cis-RCl<sub>2</sub> mit wenig W. an, fügt die ber. Menge fein verteiltes Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hinzu, rührt wiederholt um, saugt vom AgCl ab und fällt einen Teil mit A. — 2. Man löst cis-RC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in der ber. Menge H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und bindet die Oxalsäure durch die ber. Menge Ca(OH)<sub>2</sub>. — Aus der Mutterlauge nach (1) beim Stehen über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gelbliche harte regelmäßig ausgebildete, wie Leucitoëder aussehende Kristalle. Ll. in W. bei gewöhnlicher Temp. Bei 30° wird die Lsg. getrübt. HOFFMANN (*Dissert., 15*).

	Berechnet	HOFFMANN. Gefunden	
		nach (1)	(2)
Pt	49.79	50.28	50.3
N	14.37	14.57	13.68
H	3.08	3.79	
S	8.20	8.13	8.6

4. *Chlorid.* RCl<sub>2</sub>. α) *Trans-Verbindung.* Nach JÖRGENSEN ClNH<sub>2</sub>OH.NH<sub>3</sub>. Pt.NH<sub>2</sub>OH.NH<sub>3</sub>.Cl. — 1. Man gibt zur wss. Lsg. von trans-[Pt(NH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] gerade so viel NH<sub>3</sub>, daß 2 Mol. aufgenommen werden und 2 weitere Mol. die Verb. abscheiden können, filtriert nach Auftreten der Fällung schnell ab (sonst wird der rötlichweiße flockige Nd. leicht mißfarben), wäscht mit k. W. (in der Wärme leicht Bräunung), löst in möglichst wenig k. HCl, filtriert und versetzt mit konz. HCl unter sorgfältiger Kühlung. Die Darst. ist sehr schwierig, da die Verb. in saurer Lsg. so leicht zers. wird und die 2 Mol. NH<sub>3</sub> so lose gebunden enthält, daß schon bei längerer Einw. von gasförmigem HCl auf die zur Darst. der Verb. bereitete Lsg. der gemischten Base in HCl trotz sorgfältigster Kühlung oft [Pt(NH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] zurückgebildet wird (gef. 58.5% Pt, ber. 58.6). — 2. Besser: Einengen von in möglichst wenig HCl gel. R(OH)<sub>2</sub> [?, wie erhalten?] bei ganz niedriger Temp. und Fällung mit abs. A. — Zarte farblose Nadelchen. Aeüßerst ll. in W.; unl. in abs. A. und konz. HCl. Alkalihydroxyde geben einen gelatinösen Nd., wohl R(OH)<sub>2</sub>; Alkalikarbonat, -oxalat und -phosphat weiße kristallinische Ndd.; K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> trans-RPtCl<sub>4</sub> [S. 498]. H. ALEXANDER (*Ueber hydroxylaminhalt. Platinbasen, Dissert., Königsberg 1887; Ann. 246, (1888) 254*).

β) *Cis-Verbindung.* — Nach JÖRGENSEN Cl(NH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl. — Man gibt zu cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], das mit der 10-fachen Menge W. verrieben ist, die ber. Menge festes NH<sub>2</sub>OH.HCl, erwärmt auf dem Wasserbade, gibt unter beständigem Umrühren langsam die ber. Menge K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (in der etwa 5-fachen Menge W.) zu, erwärmt, bis völlige Lsg. erfolgt ist, und läßt erkalten. Ist das ausgeschiedene Prod. beim fehlerhaften Arbeiten dunkel, so löst man in verd. w. HCl, filtriert und fällt das Filtrat mit konz. HCl. — Aus konz. Lsgg. weiße warzenförmig gruppierte Kristalle, die viel schwerer in W. l. sind als das aus verd. Lsgg. mit HCl gefällte Prod. Ll. in w. Säuren, auch Essigsäure. Aus der Lsg. in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> beim Eindampfen unverändert (gef. 52.6 u. 53.2% Pt). Die Lsgg. in W. sind nie völlig klar. Wenn man sie durch Behandlung mit Tierkohle klärt,

so trüben sie sich langsam bei gewöhnlicher Temp., schneller beim Erwärmen unter schwacher Entw. von Gas und Abscheidung eines schmutzig braunen Nd. Auch die Lsgg. in Säuren zeigen, obwohl sie selbst bei längerem Erwärmen klar bleiben, allmählich eine auf beginnende Zers. deutende Gelbfärbung. HCl verändert bei mehrmaligem Eindampfen auf dem Wasserbade nicht (gef. 53,8% Pt), starke bildet beim Kochen im Kolben an der Luft trans-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] [s. dieses], bei Luftabschluß [Pt(NH<sub>3</sub>)(NH<sub>2</sub>OH)Cl<sub>2</sub>] [s. dieses] HOFFMANN (*Dissert.*, 10, 15, 18).

a)	ALEXANDER.		β)	HOFFMANN.	
	Berechnet	Gefunden		Berechnet	Gefunden
Pt	53.19	53.12	Pt	53.2	53.5
N	15.32	15.44	N	15.3	15.2
Cl	19.43	19.61	H	3.3	4.4
			Cl	19.43	19.49
					53.1
					15.2
					3.9
					19.2

5. *Platochlorid. Bzw. Chloroplatoat.* RPtCl<sub>4</sub>. α) *Trans-Verbindung.* — [Konstitution bei RCl<sub>2</sub>.] — Aus konz. Lsg. von trans-RCl<sub>2</sub> und K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> oder H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. — Voluminöser Nd. von dunkelgrünen Nadelchen. L. in überschüssigem PtCl<sub>4</sub>. Aus der Lsg. scheidet sich nach einiger Zeit ein feinpulvriges rotbraunes Kristallmehl ab, wahrscheinlich ein Oxydationsprodukt. ALEXANDER (*a. a. O.*, 250, 255).

β) *Cis-Verbindung.* — [Konstitution bei RCl<sub>2</sub>.] — Aus saurer Lsg. von cis-RCl<sub>2</sub> und K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>. — Violetter kristallinischer Nd. Wl. in W. und Säuren. HOFFMANN (*Dissert.*, 11).

	Berechnet	HOFFMANN.	
		Gefunden	
N	8.9	9.7	9.6
H	1.91	2.4	
Pt	61.62	61.1	61.44
Cl	22.52	22.13	

6. *Phosphat.* RHPO<sub>4</sub>,H<sub>2</sub>O. *Cis-Verbindung.* — [Konstitution bei RCl<sub>2</sub>.] — Man löst cis-RCl<sub>2</sub> in der 20- bis 30-fachen Menge W., behandelt mit Blutkohle, filtriert, fügt die ber. Menge Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> in der etwa 10-fachen Menge W. hinzu, läßt über Nacht stehen und entfernt die Verunreinigungen durch mehrfaches Abschlämmen mit reinem W. — Sehr schwach gelbliche zu losen warzenförmigen Knollen zusammengewachsene Nadeln. HOFFMANN (*Dissert.*, 13).

	Berechnet		HOFFMANN.		
			Gefunden		
Pt	47.58	46.90	47.29	48.2	48.68
N	13.72	13.51	13.14	13.57	
H	3.70	3.82	3.99	4.15	
P	7.60	5.6	6.84	7.31	7.45

7. *Oxalat.* RC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *Cis-Verbindung.* — [Konstitution bei RCl<sub>2</sub>.] — Aus cis-RCl<sub>2</sub> und K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. — Fein kristallinischer wl. Nd. HOFFMANN (*Dissert.*, 12).

	Berechnet		HOFFMANN.	
			Gefunden	
Pt	50.78	50.40	50.45	
N	14.66	14.86		
H	3.14	3.64		
C	6.26	6.66		

## c) Diammindimonoalkylaminplatosalze.

[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]X<sub>2</sub>. c<sup>1</sup>) *Diammindimethylaminplato-Platochlorid.*  
*Bzw. Chloroplatoat.* [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]PtCl<sub>4</sub>. α) *Trans-Verbindung.* —  
 Hat die Formel [m = CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>]: Cl.m.NH<sub>3</sub>.Pt.m.NH<sub>3</sub>.Cl. — Darst. ähnlich wie bei β).  
 — Matt chamoisfarbiger Nd. von farnkrautähnlichen Aggregaten oder ge-  
 zackten, aus kleinen rhombischen Tafeln zusammengewachsenen Nadeln.  
 Nicht erkennbarer Dichroismus. S. M. JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **33**,  
 (1886) 532). [Analysen fehlen.]

β) *Cis-Verbindung.* — Hat die Formel [m = CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>]: Cl.m.m.Pt.NH<sub>3</sub>.NH<sub>3</sub>.Cl. —  
 Man löst cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (leicht) unter Erwärmen in wss. Methylamin,  
 filtriert, übersättigt das Filtrat schwach mit HCl, erwärmt, fügt K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>  
 zu und läßt stehen. — Chamoisroter prachtvoll glänzender Nd. von em-  
 langen, u. Mk. ziemlich breiten, aber sehr dünnen, gewöhnlich schief abgeschnittenen oder  
 durch ein fast rechtwinkliges Doma begrenzten dichroitischen Nadeln (parallel  
 der einen Seite des Domas blauviolett, senkrecht dazu chamoisgelb). JÖR-  
 GENSEN. [Analysen fehlen.]

c<sup>2</sup>) *Diammindiaethylaminplato-Salze.* [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]" = R. 1. *Nitrat.*  
 R(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. *Trans-Verbindung.* — Man erhitzt die Lsg. von trans-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
 (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] mit Aethylamin. — Farblose feine in W. ll. Nadeln. Cl liefert  
 zitronenfarbige kleine rhombische Tafeln, anscheinend von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]  
 (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. P. T. CLEVE (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **27**, (1870) No. 8, 888 [I];  
*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **10**, (1872) No. 9, 81 [II]).

2. *Sulfat.* RSO<sub>4</sub>. *Trans-Verbindung.* α) *Wasserfrei.* — Aus β) bei  
 100°. — Gef. 47.19% Pt, 8.15 S (ber. 47.37, 7.65). CLEVE (II, 81).

β) *Mit 6 (?) Mol. H<sub>2</sub>O.* — Man kocht die Lsg. von trans-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)]  
 (1 Mol.) einige Zeit mit 2 Mol. Aethylamin, bis nach Zugabe von HCl zu einigen  
 Tropfen der Fl. nicht mehr gelbe Kristalle von trans-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], sondern weiße ent-  
 stehen, verdampft auf dem Wasserbad und trocknet bei 100°. — Farblose  
 flache lange Nadeln, die in trockener Luft durch H<sub>2</sub>O-Verlust weiß werden.  
 — Gef. 18.76% H<sub>2</sub>O (ber. 20.15) CLEVE.

3. *Chlorid.* RCl<sub>2</sub>. α) *Trans-Verbindung.* — Hat die Formel [e = Aethyl-  
 amin] Cl.e.NH<sub>3</sub>.Pt.e.NH<sub>3</sub>.Cl. — Sämtliche auf die Verb. bezüglichen Beobachtungen von  
 CLEVE [s. unten] werden bestätigt. S. M. JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **33**, (1886) 526). —  
 1. Man löst trans-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] in sd. wss. Aethylamin, läßt abkühlen und  
 trocknet über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und bei 100°. CLEVE (I, 887; II, 80; s. a. dort S. 16). —  
 2. Man löst umkrist. trans-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] in wss. Aethylamin, läßt das Filtrat  
 verdunsten, neutralisiert mit einem Tropfen verd. HCl, fügt zur lauwarmen  
 Lsg. abs. A. und läßt stehen. Aus der Mutterlauge kann man noch etwas  
 Salz durch Ae. abscheiden. Man trocknet bei 100°. Ausbeute im ganzen 90%.  
 JÖRGENSEN. — 3. Man löst trans-[Pt(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>] in h. verd. NH<sub>3</sub>, ver-  
 dunstet zur Trockne, löst in w. W., gibt einen Tropfen verd. HCl zu,  
 digeriert mit AgCl, dampft das bromfreie Filtrat ein, fällt die noch w. Fl.  
 mit abs. A. und trocknet bei 100°. JÖRGENSEN. — Nach (1) farblose  
 feine Nadeln. CLEVE. Nach (2) und (3) voluminöse M. von schneeweißen  
 seidglänzenden mehrere cm langen, aber sehr dünnen Nadeln. Bei 100°  
 unverändert. JÖRGENSEN. L. in h. W., viel weniger als β). Die Lsg.  
 erstarrt beim Erkalten zu einer festen Masse. CLEVE. K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> gibt  
 trans-RPtCl<sub>4</sub> [s. 500]. Beim wiederholten Verdampfen der Lsg. mit HBr  
 scheidet sich eine gelbe wl. M. ab, die aus sd. W. (in dem sie nur wl. ist)  
 mkr. Kristalle, teils rektanguläre Tafeln (trans-[Pt(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>]), teils  
 andere Formen (trans-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>]) (gef. 45.94% Pt, 37.85 Br, ber. für das Gemenge

trans-[Pt(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>] 46.01, 37.74) ergibt. JÖRGENSEN. KJ liefert in Lsg. schneeweiße perlmutterartige Schuppen, wahrscheinlich von trans-RJ<sub>2</sub>; beim Kochen wird langsam NH<sub>3</sub> entwickelt und ein gelbes kristallinisches Pulver abgeschieden, mit viel Aethylamingehalt und 37.65% Pt (ber. für trans-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>J<sub>2</sub>] 40.7%, für [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] 36.5). CLEVE. — Gef. (nach (2) oder (3)) 50.03% Pt, 18.22 Cl (ber. 50.00, 18.21). JÖRGENSEN.

β) *Cis-Verbindung.* β<sup>1</sup>) *Wasserfrei.* — 1. Man löst durch Einw. von Aethylamin auf PtCl<sub>2</sub> als rehbraunes amorphes Pulver erhaltenes [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub> völlig durch Kochen mit überschüssigem wss. NH<sub>3</sub>, verdampft NH<sub>3</sub>, fällt mit A. und krist. wiederholt um. CH. GORDON (*Ber.* 3, (1870) 175). — 2. Man kocht cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] mit wss. Aethylamin, verdunstet die Lsg. auf dem Wasserbade, dann über konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und trocknet darüber. CLEVE (I, 889; II, 79). — Nach (1) farblose Nadeln. GORDON. Nach (2) gelbliche hornartige Masse. CLEVE. HNO<sub>3</sub> gibt beim Abdampfen Kristalle, offenbar von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. GORDON. KJ erzeugt starken NH<sub>3</sub>-Geruch und einen chromgelben Nd. von [Pt(NH<sub>3</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]. CLEVE.

	Berechnet von		GORDON.		CLEVE.
	GORDON.	CLEVE.	nach (1)	Gefunden	(2)
Pt	50.13	50.38	50.21		49.29
C	12.2		12.1		
H	5.1		5.5		
Cl		18.05			18.06

β<sup>2</sup>) *Mit 1/2 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Hat die Formel Cl.NH<sub>3</sub>.NH<sub>3</sub>.Pt.e.e.Cl.1/2H<sub>2</sub>O. — Gleich gut durch Auflösen von cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] in wss. Aethylamin und von cis-[Pt(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] in verd. NH<sub>3</sub>. Man erwärmt in bedeckter Flasche auf dem Wasserbad unter häufigem Umschütteln, filtriert, verdunstet in starkem Zug zur Trockne, krist. aus konz. wss. Lsg. um, indem man mehrere Vol. abs. A. und dann Ae. bis zur bleibenden Trübung zugibt und nach mehrstündigem Stehen in der Kälte durch weiteren Ae.-Zusatz weiter ausfällt, wäscht mit Ae. und trocknet an der Luft. Ausbeute etwas über 70%. — Schwach gelbliche wulstige M. von fett- bis perglänzenden Schuppen, u. Mk. dünne häufig zerrissene stark gestreifte, durch ein makrodiagonales Doma von 79° bis 80° zugespitzte Tafeln. Verliert neben konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kaum an Gew.; bei 100° sehr langsam 1/2H<sub>2</sub>O + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub> + NH<sub>3</sub> und hinterläßt trans-[Pt(NH<sub>3</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>] [s. dieses]. Aeußerst ll. in W. K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> und merkwürdigerweise auch H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> liefern trans-RPtCl<sub>4</sub>. HBr gibt trans-[Pt(NH<sub>3</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)Br<sub>2</sub>] und Diplatinaethylaminaminbromid, Pt<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Br<sub>6</sub> [s. bei Platiaken unbekannter Natur]. [Näheres bei diesen Verbb.] JÖRGENSEN (*a. a. O.*, 522).

	Berechnet		JÖRGENSEN.	
			Gefunden	
Pt	195	48.87	48.77	
NH <sub>3</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> + 1/2H <sub>2</sub> O	71	17.79	17.82	17.93
Cl	71	17.79	17.83	

4. *Platochlorid. Bzw. Chloroplatooat.* RPtCl<sub>4</sub>. α) *Trans-Verbindung.* — Hat die Formel Cl.e.NH<sub>3</sub>.Pt.e.NH<sub>3</sub>.Cl.PtCl<sub>2</sub>. JÖRGENSEN (*a. a. O.*, 527). — 1. Man mischt Lsgg. von trans-RCl<sub>2</sub> und von K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>. CLEVE (I, 888; II, 81). — 2. Aus der h. salzsauren Lsg. von trans-RCl<sub>2</sub> durch Fällung mit K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>. JÖRGENSEN. — 3. Auch durch H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> (Eintropfen in die lauwarme Lsg.). Bei Anwendung von mehr H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> verwandeln sich die grünen Kristalle allmählich in große orangerote unregelmäßig ausgebildete Kristallkörner. JÖRGENSEN. — Nach (1) grüner voluminöser kristallinischer Niederschlag. CLEVE. Nach (2) grüne glänzende lange Nadeln, die u. Mk. parallel der Längsachse gestreift sind und deutlichen Dichroismus zeigen (parallel rötlichgelb, fast farblos; senkrecht dunkelgrün.). JÖRGENSEN.

β) *Cis-Verbindung*. — Hat die Formel Cl.NH<sub>3</sub>.NH<sub>3</sub>.Pt.e.e.Cl.PtCl<sub>2</sub>. JÖRGENSEN (a. a. O., 524). — 1. Man mischt in Lsg. cis-RCl<sub>2</sub> mit K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> und trocknet bei 100°. CLEVE (I, 889; II, 79). — 2. Man versetzt cis-RCl<sub>2</sub> mit K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> in w. ziemlich stark salzsaurer Lsg. und läßt erkalten. JÖRGENSEN (a. a. O., 524). — 3. Man tropft eine Lsg. von reinem H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> in konz. cis-RCl<sub>2</sub>-Lsg. Beim Zufügen von mehr H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> verwandelt sich die grüne Verb. allmählich in rotbraune glänzende Schuppen, die u. Mk. wesentlich als dünne Tafeln, nach geraden Winkeln gebrochen oder bisweilen unter 45° abgeschnitten, erscheinen und wahrscheinlich [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> sind. JÖRGENSEN. — Nach (1) grünes kristallinisches Pulver. CLEVE. Nach (2) oder (3) mehrere cm große Rosetten von sehr langen dünnen blaugrünen Nadeln mit deutlichem Dichroismus (parallel schwach grünlichgelb, senkrecht blaugrün). [Analysen fehlen.] JÖRGENSEN.

			α) CLEVE. (1)	β) CLEVE. (1)	
4C	48.00	7.26			6.39
4N	56.00	8.46		8.34	
20H	20.00	3.02			2.96
2Pt	395.76	59.82	60.45	59.91	
4Cl	141.84	21.44	21.58	21.66	
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]PtCl <sub>4</sub>	661.60	100.00			

5. *Jodid*. RJ<sub>2</sub>(?). *Trans-Verbindung*. — Entsteht wahrscheinlich in schnee-weißen perlmutterartigen Schuppen, wenn man Lsgg. von trans-RCl<sub>2</sub> mit KJ mischt. [Nähere Angaben fehlen.] CLEVE (I, 80).

c<sup>3</sup>) *Diammindipropylaminplato-Platochlorid*. Bzw. *Chloroplatoat*. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]PtCl<sub>4</sub>. α) *Trans-Verbindung*. — Hat die Formel [pr = Propylamin] Cl.NH<sub>3</sub>.pr.Pt.NH<sub>3</sub>.pr.Cl.PtCl<sub>2</sub>. — Wie das Aethylaminsalz [S. 500] aus trans-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] und Propylamin oder aus trans-[Pt(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>J<sub>2</sub>] und NH<sub>3</sub> (bei nachherigem Behandeln mit AgCl usw.). — Dunkelgrüne glänzende Nadeln. Erinnern, besonders nach Abscheidung aus h. ziemlich stark salzsaurer Lsgg., sehr an die des Aethylaminsalzes und sind, wie diese, flach, stark parallel der Längsachse gestreift und deutlich dichroitisch (parallel rötlichgelb, senkrecht dunkelgrün). [Analysen fehlen.] JÖRGENSEN (a. a. O., 536).

β) *Cis-Verbindung*. — Hat die Formel Cl.pr.pr.Pt.NH<sub>3</sub>.NH<sub>3</sub>.Cl.PtCl<sub>2</sub>. — Man fällt die salzsaure Lsg. von cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] und Propylamin oder von cis-[Pt(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] und NH<sub>3</sub> mit K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>. — Nd. von grünen Nadeln. Aus h. salzsaurer W. große Rosetten von cm-langen dünnen Nadeln mit deutlichem Dichroismus (parallel rötlich, fast farblos; senkrecht blaugrün). [Analysen fehlen.] JÖRGENSEN.

c<sup>4</sup>) *Diammindibutylaminplato-Chlorid*. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>. — Man kocht [Pt(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub> mit wss. NH<sub>3</sub>. — Gef. 44.0% Pt (ber. 45.5). CH. GORDON (Ber. 3, (1870) 176).

d) *Diammindidimethylaminplato-Salze*.

[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> = R. d<sup>1</sup>) *Allgemeines*. — Von den Verb. dieser Gruppe gibt es drei Isomere mit den Formeln I. X[NH<sub>3</sub>.NH<sub>3</sub>.Pt.(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH.(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH]X, II. X[NH<sub>3</sub>.(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH.Pt.(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH.NH<sub>3</sub>]X, III. X[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH.NH<sub>3</sub>.Pt.NH<sub>3</sub>.(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH]X. Von diesen Formeln kommt I. den α-Verb. zu. Dagegen läßt es sich nicht entscheiden, welche von den Formeln II. und III. den β-, welche den γ-Verb. entspricht. S. M. JÖRGENSEN (Z. anorg. Chem. 48, (1906) 378).

d<sup>2</sup>) *Trans-(α-)Verbindungen*. — [Konstitution s. oben.] — 1. *Chlorid*. R<sup>1</sup>Cl<sub>2</sub>. — 1. Man digeriert R<sup>1</sup>Br<sub>2</sub> mit AgCl und W. und verdunstet die Lsg. im Zug. — 2. Man erwärmt trans-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] mit wss. Dimethylamin, ver-

jagt aus dem Filtrat durch Verdampfen auf dem Wasserbade das meiste überschüssige Dimethylamin und läßt freiwillig verdunsten. — Diamantglänzende flache gewöhnlich unter einem Winkel von etwa 68° (u. Mk.) abgeschnittene Nadeln. Das lufttrockene ändert über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder bei 97° das Gew. nur schwach. L. in etwa 40 T. k. W. Die wss. Lsg. wird durch 4 Vol. abs. A. fast vollständig gefällt. JÖRGENSEN (a. a. O., 383).

Berechnet		JÖRGENSEN. Gefunden	
		nach (1)	(2)
Pt	50.00	49.71	49.83
Cl	18.21	18.23	18.09

2. *Platochlorid. Bzw. Chloroplatoat.* R<sup>I</sup>PtCl<sub>4</sub>. — Man löst nach (1) oder (2) erhaltenes R<sup>I</sup>Cl<sub>2</sub> [(α) oder (β)] in W., säuert mit HCl an, versetzt mit 10% ig. K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> und läßt kurze Zeit stehen. — Rotgelbe lange dünne Nadeln, die neben H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder bei 97° nur Spuren an Gew. verlieren. JÖRGENSEN.

Berechnet		JÖRGENSEN. Gefunden	
		nach (α)	(β)
Pt	59.46	59.29	59.52
Cl	21.65	21.56	21.58

3. *Bromid.* R<sup>I</sup>Br<sub>2</sub>. — Man läßt die Lsg. von [Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>] in h. verd. NH<sub>3</sub> im Zug verdunsten. — Kristallinisch. Wl. [Nähere Angaben fehlen.] JÖRGENSEN (a. a. O., 383).

d<sup>3</sup>) *Cis-Verbindungen. α) Erste Isomere, β-Verbindungen.* — [Konstitution s. oben.] — 1. *Chlorid.* β-R<sup>II</sup> bzw. III Cl<sub>2</sub>. — Man löst 10 g cis-[Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] unter Erwärmen auf dem Wasserbade und kräftigem Umschütteln in NH<sub>3</sub>, filtriert und läßt bei gewöhnlicher Temp. im Zug verdunsten. — Dicker Sirup, der allmählich zu einer farblosen strahligen Kristallmasse erstarrt. KJ gibt in 10% ig. Lsgg. nach 12 bis 24 Stunden gelbe blanke Blätter, die u. Mk. aus parallel zusammengewachsenen Nadeln bestehen und daher (unter fast geraden Winkeln) gezahnt erscheinen. [Verhalten gegen K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> s. bei R<sup>II</sup> bzw. III PtCl<sub>4</sub>. Analysen fehlen.] JÖRGENSEN (a. a. O., 384).

2. *Platochlorid. Bzw. Chloroplatoat.* β-R<sup>II</sup> bzw. III PtCl<sub>4</sub>. — 1. Man versetzt die frische in der Kälte bereitete Lsg. von β-R<sup>II</sup> bzw. III Cl<sub>2</sub>, nach Ansäuern mit einem Tropfen [α] oder dem gleichen Vol. [β] n.HCl, mit 10% ig. K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>-Lsg. — 2. Man verfährt wie bei der Darst. von γ-R<sup>II</sup> bzw. III PtCl<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O aus β-R<sup>II</sup> bzw. III Cl<sub>2</sub>, läßt aber die erhaltenen karmoisinroten Nadeln unter der Fl. 48 Stunden stehen. — Nach (1) chamoisfarbiger Nd. von dünnen, u. Mk. vier- und sechsseitigen nicht erkennbar dichroitischen Nadeln, die mit k. W. (in dem sie swl. sind) und dann mit A. gewaschen werden [α], oder größere und dickere, aber auch nicht dichroitische Nadeln [β]. Nach (2) chamoisgelbe ziemlich große Nadeln. Das lufttrockene verändert neben H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder bei 97° das Gew. kaum. 1 T. erfordert zum Lösen bei

t°	11.6	12.6	13.8	17.7	18.3	20.1
T.W.	1204	1129	1074	750	673	556

Umkristallisieren liefert karmoisinrote Nadeln von γ-R<sup>II</sup> bzw. III PtCl<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, die sich in ein paar Tagen unter der Mutterlauge wieder in chamoisgelbe verwandeln. JÖRGENSEN (a. a. O., 285, 387, 388).

Berechnet		JÖRGENSEN. Gefunden	
		nach (1, α)	(2)
Pt	59.45	59.33	59.51
Cl	21.64	21.64	21.48



β) *Zweite Isomere, γ-Verbindungen.* — [Ueber die Konstitution s. oben.] —  
 1. *Chlorid.* γ-R<sup>II</sup> bzw. III Cl<sub>2</sub>. — Man löst 10 g cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] auf dem Wasserbade unter kräftigem Umschütteln in 40 ccm W. und 30 ccm 30%ig. Dimethylamin-Lsg., läßt im Zug verdunsten und den Sirup neben H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> stehen. — M. aus ziemlich großen klaren aber schlecht ausgebildeten Tafeln. KJ gibt in 10%ig. Lsgg. fast sofort einen gelben pulverförmigen Nd. von u. Mk. sehr kleinen an beiden Enden stark zugespitzten Nadeln. [Verhalten gegen K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> s. bei γ-R<sup>II</sup> bzw. III PtCl<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O. Analysen fehlen.] JÖRGENSEN (a. a. O., 384).

2. *Platochlorid. Bzw. Chloroplatoat.* γ-R<sup>II</sup> bzw. III PtCl<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O. — 1. Man säuert die 10%ige Lsg. von γ-R<sup>II</sup> bzw. III Cl<sub>2</sub> mit n.HCl eben an oder fügt das gleiche Vol. davon zu, versetzt mit K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>, wäscht mit W. und dann mit A. und trocknet an der Luft. — 2. Man läßt die 10%ige Lsg. von β-R<sup>II</sup> bzw. III Cl<sub>2</sub> einige Tage stehen und verfährt wie nach (1), nachdem man mit n. HCl nur angesäuert [α] oder mit dem gleichen Vol. [β] versetzt hat. — Karmoisinrote lange dünne Nadeln. U. Mk. unter einem Winkel von 35° bis 38° schief abgeschnitten und deutlich dichroitisch (parallel karmoisinrot, senkrecht blaßgrünlich-chamoisfarbig). Verliert neben H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> langsam das H<sub>2</sub>O (gef. 2.61 bis 2.75% (nach (1)) bzw. 2.72%, ber. 2.67). Wandelt sich unter der Mutterlauge (nach (1)) nicht in das chamoisfarbige Isomere β-R<sup>II</sup> bzw. III PtCl<sub>4</sub> um. Krist. aus W. unverändert wieder aus. Löslichkeit in W. bei den Temp. t° (p = T. W. auf 1 T. Salz):

t°	11.6	12.6	13.8	16.9	17.7	20.1
p	895	840	804	588	470	325

JÖRGENSEN (a. a. O., 385).

	Berechnet für das		JÖRGENSEN.		
	wasserfreie Salz	nach	(1)	(2, α)	(2, β)
Pt	59.45		59.33	59.24	59.39
Cl	21.64		21.64	21.58	21.60

e) *Diammindianilinplato-Salze.* [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> = R.  
 1. *Nitrat.* R(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. α) *Trans-Verbindung.* — Man gibt mit etwas A. gemischtes Anilin zu einer sd. Lsg. von trans-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] und läßt abkühlen. — Farblose oder schwach rosafarbige dünne meist quadratische Schuppen. Ll. in h. W. Krist. beim Erkalten der Lsg. wieder aus. — Gef. 36.70% Pt, 16.34 Cl (ber. 36.52, 15.50). P. T. CLEVE (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 1870, No. 8, 885 [I]; *K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 10, (1872) No. 9, 75 [II]).

β) *Cis-Verbindung.* — Man gibt Anilin zu einer w. Lsg. von cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] und kühlt ab. Das analysierte Prod. war zweimal umkristallisiert. — Glänzende rhombische Schuppen, die durch wenig Harz rosa gefärbt sind. Sll. in h. W. Die Lsg. wird beim Erkalten fest. — Gef. 35.92% Pt, 15.64 Cl (ber. 36.52, 15.50). CLEVE (I, 886; II, 73).

2. *Sulfat.* RSO<sub>4</sub>. *Trans-Verbindung.* — Man gibt Anilin zu einer sd. Lsg. von trans-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)] und trocknet bei 100°. — Meist farblose dünne rhombische Schuppen. — Gef. 38.43% Pt, 6.37 S (ber. 38.51, 6.23). CLEVE (I, 885; II, 75).

3. *Chlorid.* RCl<sub>2</sub>. α) *Trans-Verbindung.* — Man kocht trans-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] mit W. und Anilin und so viel A., daß sich das Anilin mit dem W. vermischt, kühlt ab und trocknet bei 100°. — Farblose kleine perlmutterglänzende rhombische Schuppen, gewöhnlich verunreinigt durch eine kleine Menge Harz. Ll. in h. W. Krist. beim Abkühlen wieder aus. Königswasser zerstört

beim Kochen das Anilin und liefert einige gelbe oktaedrische, dem trans-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] ähnliche Kristalle. KJ-Lsg. verjagt beim Kochen Anilin und fällt ein gelbes Pulver von trans-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>J<sub>2</sub>] mit einem geringen Gehalt an Anilin (gef. 40.05% Pt, ber. 40.73). Oxalsäure liefert einen schweren Nd. von rhomboedrischen Kristallen. K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> gibt ein dem grünen [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub> entsprechendes Doppelchlorid. CLEVE (I, 884; II, 16, 74).

				CLEVE.	
Pt	197.88	40.48	42.25	41.65	
C	144.00	29.46			27.48
N	56.00	11.46			11.97
H	20.00	4.09			4.41
Cl	70.92	14.51	15.08		

[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> 488.80 100.00

β) *Cis-Verbindung*. — Man erhitzt cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] im geschlossenen Rohr mit Anilin und etwas wss. A., trennt das weiße Pulver von braunem Harz, wäscht mit k. A. und trocknet über konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — Weißes Pulver. Ll. in W. Verliert leicht einen Teil des Anilins. CLEVE (I, 886; II, 72).

	Berechnet		CLEVE. Gefunden	
Pt	197.88	40.48	39.85	39.68
N	56.00	11.46		12.16
Cl	70.92	14.51		14.81

4. *Platochlorid*. Bzw. *Chloroplatoat*. RPtCl<sub>4</sub>. α) *Trans-Verbindung*. — Man mischt h. konz. Lsgg. von trans-RCl<sub>2</sub> und von K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> und trocknet bei 100°. — Chamoisfarbiges glänzendes Pulver, u. Mk. federartig angeordnete Nadeln. Swl. — Gef. 52.33% Pt, 18.87 Cl (ber. 52.24, 18.72). CLEVE (I, 884; II, 75).

β) *Cis-Verbindung*. — Aehnlich wie α). — Rosenfarbiger voluminöser Nd. von feinen mkr. Nadeln. — Gef. 51.82% Pt, 18.51 Cl (ber. 52.24, 18.72). CLEVE (I, 886; II, 73).

5. *Oxalat*. RC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O. *Cis-Verbindung*. — Man fällt cis-R(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und trocknet bei 100°. — Schwach rosa gefärbtes mikrokristallinisches kaum in W. l. Pulver. — Gef. 37.85% Pt (ber. 37.77). CLEVE (I, 887; II, 74).

f) *Diamminalkylendiaminplato-Salze*.

[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)]X<sub>2</sub>. f<sup>1</sup>) *Diamminäthylendiaminplato-Salze*. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)]<sup>+</sup> = R. 1. *Chlorid*. RCl<sub>2</sub>. — Man löst cis-[Pt(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>] in verd. NH<sub>3</sub> auf dem Wasserbad unter häufigem Umschütteln, verdunstet in starkem Zug, löst die farblose blättrige Kristallmasse in nicht zu viel W. mit einigen Tropfen verd. HCl, gibt reichlich abs. A. zu, versetzt mit Ae. bis zu bleibender ziemlich starker Trübung, läßt etwas stehen, wäscht mit Ae. und trocknet an der Luft. — 2. Die Darst. aus cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] und Äthylendiamin ist auch möglich, aber ziemlich schwierig. Bei Anwendung verd. Lsgg. von Äthylendiamin muß man lange erwärmen, bevor das cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] völlig gel. ist, und selbst dann ist es bisweilen nicht mit dem Äthylendiamin verbunden. Erwärmt man so lange, bis sicher Verb. eingetreten ist, so kann das Äthylendiamin einen Teil des NH<sub>3</sub> austreiben, der letztere sich mit einem anderen Teil des cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] verbindet, und die Lsg. neben RCl<sub>2</sub> auch [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>, [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> und vielleicht noch andere Verb. enthalten. Am besten: Man gibt einen großen Ueberschuß (20 ccm) einer konz. (50% ig.) Äthylendiamin-Lsg. zu cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], taucht das im verschlossenen Reagenzglas befindliche Gemisch abwechselnd in ein sd. Wasserbad und schüttelt, läßt abkühlen, versetzt mit 40 ccm verd. HCl und

filtriert in einen großen Ueberschuß gesättigter HgCl<sub>2</sub>-Lsg., wäscht das HgCl<sub>2</sub>-Doppelsalz mehrere Male mit gesättigter HgCl<sub>2</sub>-Lsg., zers. durch H<sub>2</sub>S, versetzt das Filtrat (wenn es in ganz starker Konz. mit abs. A. keinen Nd. mehr gibt und folglich von [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> frei ist) mit viel A. und Ae. und reinigt durch nochmaliges Ueberführen in das HgCl<sub>2</sub>-Salz. — Seidenglänzende breite sehr dünne Blätter. Verliert bei 100° nicht an Gew. Sll. in W. Eine 5%ige Lsg. wird durch mehrere Vol. konz. HBr nicht gefällt; auch nicht durch festes KJ, selbst wenn die Fl. damit gesättigt wird. HgCl<sub>2</sub> gibt einen weißen Nd. von mkr. kurzen schiefen Prismen. H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> bildet RPtCl<sub>4</sub>, bei Ueberschuß und Stehenlassen RPtCl<sub>6</sub> [s. unten]. Die 5%ige, mit 1 Vol. verd. HCl versetzte und zum Sieden erhitzte Lsg. gibt mit K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> beim Schütteln einen lilagrauen warzigen Nd. aus selbst u. Mk. sehr feinen Nadelchen; die k. neutrale Lsg. einen helleren nicht warzigen ziemlich voluminösen Nd. S. M. JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 39, (1889) 5 [II]).

	Berechnet		JÖRGENSEN. Gefunden	
			nach (1)	(2)
2Pt	390	54.17	54.14	54.12
4Cl	142	19.72	19.38	19.46

2. *Platochlorid. Bzw. Chloroplatoat.* RPtCl<sub>4</sub>. — Lilagrau. — Gef. 62.17% Pt, 22.43 Cl (ber. 62.30, 22.68). S. M. JÖRGENSEN (*Z. anorg. Chem.* 25, (1900) 374 [III]).

3. *Platinichlorid. Bzw. Chloroplateat.* RPtCl<sub>6</sub>. — Aus RCl<sub>2</sub> und überschüssigem H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. — Orangefarbiger voluminöser kristallinischer Nd.; u. Mk. kurze hellgelbe Prismen. JÖRGENSEN (II, 5).

f<sup>2</sup>) *Diamminpropylendiaminplato-Salze.* [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)]<sup>+</sup> = R.

1. *Chlorid.* RCl<sub>2</sub>. α) *Mit inaktivem Propylendiamin.* — Nur in Lsg. bekannt. Man tropft NH<sub>3</sub> in die sd. Aufschwemmung von [Pt(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>] in W., bis eine klare Lsg. entsteht. [S. a. Verb. 2.] A. WERNER (*Z. anorg. Chem.* 21, (1899) 237).

β) *Mit linksdrehendem Propylendiamin.* — Man versetzt wss. cis-[Pt(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>] bei Wasserbadwärme mit der ber. Menge NH<sub>3</sub>, engt ein, fällt mit konz. A. und krist. aus etwas verd. A. um. — Die 17.47%ige Lsg. hat D.<sub>4</sub><sup>25</sup> 1.1141 und die Drehungsvermögen [α]<sub>D</sub> +25.17° und [M]<sub>D</sub> +94.14° bei 25°. Molarleitfähigkeit bei der Verd. 1000:260.5. L. TSCHUGAEFF u. W. SOKOLOFF (*Ber.* 40, (1907) 3463).

2. *Platochlorid. Bzw. Chloroplatoat.* RPtCl<sub>4</sub>. — Man versetzt RCl<sub>2</sub>-Lsg., nachdem sie bis zum Verschwinden des NH<sub>3</sub>-Geruchs gekocht ist, mit K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>, wäscht mit W. und trocknet. — Lilafarbig; mikrokristallinisch; fast unl. WERNER.

	Berechnet		WERNER. Gefunden	
Pt	60.48		60.02	60.50
Cl	8.86		9.05	

g) *Diammindipyridinplato-Salze.* [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> = R.

1. *Chlorid.* RCl<sub>2</sub>. α) *Trans-Verbindung. Mit 1 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Hat die Formel [py = Pyridin]: Cl.py.NH<sub>3</sub>.Pt.py.NH<sub>3</sub>.Cl.H<sub>2</sub>O. JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 33, (1886) 513 [I]). — Je nachdem man NH<sub>3</sub> auf trans-[Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] oder Pyridin auf trans-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] einwirken läßt, erhält man zwei verschiedene Isomere. P. KLASON (*Ber.* 28, (1895) 1491; *Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 1895, 302 [I]). [Näheres s. unten bei den Darstt. (1) und (3).] Die Verb. sind identisch. Das wurde auch von KLASON, der seine

Verf. wiederholte, brieflich bestätigt (die Resultate seiner ersten Angaben waren durch unreines Pyridin verursacht). [S. jedoch die folgende Angabe.] JÖRGENSEN (III, 375). „Platoaminpyridinchlorür“ und „Platopyridinaminchlorür“ sind tautomer und haben die Konstitutionen (NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. [Näheres im Original.] KLASON (Bih. Sv. Vet. Akad. Handl. [II] 28, (1902) No. 6, 37; J. prakt. Chem. [2] 67, (1903) 36 [II]). — 1. Man läßt Pyridin auf trans-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] bei etwa 5° mehrere Tage unter Schütteln einwirken, konz. die Lsg. in der Leere und gibt A. zu. KLASON (I). — 2. Man löst trans-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] in verd. Pyridin auf dem Wasserbade und fällt das Filtrat wie bei (4) mit Alkohol. JÖRGENSEN (I). — 3. Man arbeitet nach (1) mit trans-[Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] und NH<sub>3</sub>. KLASON (I). — 4. Man schüttelt trans-[Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] in verd. NH<sub>3</sub> auf dem Wasserbade fleißig, stellt das Filtrat in starken Zug, bis das freie NH<sub>3</sub> völlig verflüchtigt ist, versetzt mit einigen Tropfen verd. HCl und mit 3 bis 4 Vol. A. von 95 Tr., wäscht mit A. und trocknet an der Luft und bei 100°. JÖRGENSEN (I).

Nach (1) weiße mkr. kurze Nadeln; krist. beim Versetzen der konz. Lsg. mit A. nur langsam und unvollständig. KLASON (I). Nach (2) und (4) schneeweißes Pulver aus mkr. Prismen, häufig, besonders bei Abscheidung aus konzentrierteren Lsgg., zu Rosetten, Sternen oder garben- und besenförmigen Aggregaten zusammengewachsen. Verliert neben konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sehr langsam  $\frac{1}{2}$  Mol H<sub>2</sub>O (gef. nahe an 2%; ber. 1.89); in lufttrocknem Zustande bei 100° 1 Mol. (gef. 3.6 bis 3.8% ber. 3.78). JÖRGENSEN (I). Geht nach (1) beim Erwärmen in trockenem Zustand auf 100° leicht und vollständig in das nach (3) erhaltene „isomere“ [s. oben] Prod. über. Diese Umwandlung erfolgt allmählich ebenfalls beim Erwärmen der Lsg. des nach (1) erhaltenen Prod. auf dem Wasserbade, während auch die umgekehrte Umwandlung bei dieser Behandlung vielleicht spurenweise, bei Ggw. von HCl bestimmt erfolgt. Nach (3) löst sich 1 T. in etwa 11.4 T. W. von 18° nach (1) viel mehr. KLASON (I). Nach (2) und (4) sll. in k. W.; unl. in konz. Alkohol. JÖRGENSEN (I). Chlorieren mit KMnO<sub>4</sub> und HCl und Kochen mit sehr überschüssiger HCl liefert trans-[PtC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] [s. dieses], daneben, besonders nach Stehen und Erkaltenlassen, große gelbe oktaedrische Kristalle von trans-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] [s. dieses]. JÖRGENSEN (I). HBr gibt in der wss. Lsg. nach (1) einen körnigen Nd., nach (3) weiße besenförmig angeordnete Nadeln, KLASON (I), nach (2) und (4) (konz. HBr) einen weißen Nd. von besen- und garbenförmigen Aggregaten, sehr ähnlich denen, die aus dem Chlorid durch A. fallen. JÖRGENSEN (I). KJ gibt in der Kälte: nach (1) gelbe Kristallkörner, nach (3) weiße Nadeln, KLASON (I), nach (2) und (4) farblose gezahnte Nadeln, die beim Kochen mit der überstehenden Fl. in gelbes Pulver unter Entw. von Pyridingeruch verändert werden. J in KJ in nicht zu großer Menge liefert eine braune Fällung, die sich bald zu einer voluminösen M. von feinen braunen Nadeln ohne Dichroismus ansammelt. H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> gibt nach (1) sogleich ein gelbes kristallinisches Pulver, nach (3) blaßgelbe farnkrautähnliche Kristallaggregate, KLASON (I), nach (2) und (4) einen ziemlich blaßgelben reichlichen Nd. von flachen farnkrautähnlichen Aggregaten. JÖRGENSEN (I). K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> liefert nach (1) allmählich auskristallisierende Körner von unregelmäßigem Umfang von RPtCl<sub>4</sub> („Ammoniakplatinpyridinplatinchlorür, (NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>“), nach (3) feine lange verfilzte Nadeln von RPtCl<sub>4</sub> („Pyridinplatinaminplatinchlorür, (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>“), KLASON (I), nach (2) und (4) chamoisfarbige Nadeln von trans-RPtCl<sub>4</sub>. JÖRGENSEN (I).

	Berechnet		KLASON.		JÖRGENSEN.	
	Pt	Cl	nach	(1)	(2)	(4)
Pt	195	42.58		42.81	42.45	42.45
Cl	71	15.50		15.30	15.42	15.57

$\beta$ ) *Cis-Verbindung*.  $\beta^1$ ) Mit 1 Mol.  $H_2O$ . — Hat die Formel  $Cl.NH_3.NH_3.Pt.py.py.Cl$ . JÖRGENSEN (I, 510). — Man löst  $cis-[Pt(NH_3)_2Cl_2]$  in Pyridin oder  $cis-[Pt(C_5H_5N)_2Cl_2]$  in  $NH_3$ . — Krist. nur schwierig in blumenkohlähnlichen, in W. sl. Massen. — Gef. in der lufttrocknen Verb. 42.13% Pt, 3.78  $H_2O$  (ber. 40.96, 3.57). P. KLASON (Ber. 37, (1904) 1360).

$\beta^2$ ) *Lösung*. — Gleich leicht erhalten beim Lösen von  $cis-[Pt(C_5H_5N)_2Cl_2]$  in h. verd.  $NH_3$  und von  $cis-[Pt(NH_3)_2Cl_2]$  in h. wss. Pyridin. Wird (im Gegensatz zu  $trans-RCl_2$ ) aus der neutralen oder schwach sauren wss. Lsg. nicht durch abs. A. ausgefällt, kann aber aus der mit A. versetzten Lsg. durch Zusatz von reichlichem Ae. kristallinisch abgeschieden werden. Erwärmen mit konz. HCl bildet  $[Pt(NH_3)(C_5H_5N)Cl_2]$ , bei reichlichem Zutritt der Luft  $Pt_2(C_5H_5N)_2(NH_3)_2Cl_6$  [s. bei Platiaken unbekannter Natur], das bei gleicher Behandlung auch aus der Mutterlauge von  $[Pt(NH_3)(C_5H_5N)Cl_2]$  entsteht. Durch starkes Ueber-sättigen mit HCl, Versetzen mit  $KMnO_4$  und längeres Erhitzen erhält man  $[Pt(NH_3)(C_5H_5N)Cl_4]$ ; durch  $K_2PtCl_4$   $cis-RPtCl_4$ . [Näheres hierüber s. bei den vier Verbh.]. JÖRGENSEN (I, 510).

2. *Platochlorid*. Bzw. *Chloroplatoat*.  $RPtCl_4$ .  $\alpha$ ) *Trans-Verbindung*. — Hat die Formel  $Cl.py.NH_3.Pt.py.NH_3.Cl.PtCl_2$ . JÖRGENSEN (I, 515). Auch hier nimmt [vgl. die Angaben bei  $trans-RCl_2$ , S. 505] KLASON (I, 1491) zwei isomere Formen, „Ammoniak-platinpyridinplatinchlorür“,  $(NH_3)_2Pt(C_5H_5N)_2PtCl_4$ , und „Pyridinplatinamminplatinchlorür“,  $(C_5H_5N)_2Pt(NH_3)_2PtCl_4$ , an. — 1. Man fällt  $trans-RCl_2$  aus k. neutraler oder schwach saurer  $[\alpha]$  oder h. stark saurer  $[\beta]$  Lsg. mit  $K_2PtCl_4$ , oder (ebenfalls  $[\beta]$ ) krist. aus h. verd. HCl um. Trocknen bei  $100^\circ$ . JÖRGENSEN. — 2. Man gibt zu  $trans-RCl_2$  und zwar zu dem leichter l. der beiden isomeren Prodd. (dem „Ammoniakplatinpyridinchlorür“)  $K_2PtCl_4$ . KLASON. — 3. Wie nach (2) mit dem weniger l. Prod. (dem „Pyridinplatinamminchlorür“). KLASON. — Nach (1,  $\alpha$ ) blaß chamoisfarbiger sehr voluminöser Nd. von langen dünnen verfilzten Nadeln, nach (1,  $\beta$ ) schön gelblicher ziemlich großkristallinischer Nd. von u. Mk. scharf aber unregelmäßig ausgebildeten schief abgeschnittenen Prismen, oftmals mit gekrümmten Flächen. JÖRGENSEN. Nach (2) allmählich auskristallisierende Körner von unregelmäßigem Umfang, nach (3) feine lange verfilzte Nadeln. KLASON. Bei  $100^\circ$  unverändert. Unl. in W. und Alkohol. JÖRGENSEN.

		JÖRGENSEN.			KLASON.
		Berechnet	nach	Gefunden	
			(1, $\alpha$ )	(1, $\beta$ )	(2)
Pt	390	53.87	53.90	53.79	54.01
Cl	142	19.61	19.56	19.86	

$\beta$ ) *Cis-Verbindung*. — Hat die Formel  $Cl.NH_3.NH_3.Pt.py.py.Cl.PtCl_2$ . JÖRGENSEN (I, 512). — 1. Man fügt die Lsg. von  $cis-RCl_2$  zu h. wss.  $K_2PtCl_4$  und trocknet bei  $100^\circ$ . JÖRGENSEN (I). — 2. Aus  $cis-[Pt(C_5H_5N)_2Cl_2]$  durch Lösen in verd.  $NH_3$ , Filtrieren, Erhitzen zum Sieden, Versetzen mit reichlichen Mengen verd. HCl und Eingießen in h.  $K_2PtCl_4$ -Lsg. S. M. JÖRGENSEN (Z. anorg. Chem. 25, (1900) 370 [III]). — Nach (1) und (2) charakteristische karmoisinrote, JÖRGENSEN (I; II), prächtig glänzende flache Nadeln von schwachem aber deutlichem Dichroismus (parallel blaß chamois, fast farblos, senkrecht blaß blauviolett). Das lufttrockene bleibt bei  $100^\circ$  unverändert. Unl. in k. W. und in Alkohol. JÖRGENSEN (I, 510).

		JÖRGENSEN.		
		Berechnet	nach	Gefunden
			(1)	(2)
Pt	390	53.87	53.71	53.68
Cl	142	19.61	19.54	19.71

h) *Diammindipropionitrilplato-Cyanid*.  $[Pt(NH_3)_2(C_2H_5CN)_2](CN)_2(?)$ . — Man läßt auf die mit dem 4- bis 5-fachen Vol. Ae. versetzte konz. alkoh. Lsg. von  $[Pt(C_2H_5CN)_2(CN)_2] \cdot 2H_2O$  überschüssiges wss.  $NH_3$  einige Tage einwirken, filtriert vom  $[Pt(NH_3)_4]Pt(CN)_4$  ab, verdampft zur Trockne, nimmt mit abs. A. auf und dampft über  $H_2SO_4$  ein. Dabei scheidet sich eine rotbraune M. aus, von der die

zuerst ausgeschiedenen Kristalle  $(\text{NH}_4)_2\text{Pt}(\text{CN})_4$  sind, während die zuletzt entstandenen wohl die vorliegende Verb. darstellen. — Sl. in W. und A.; daraus beim Verdunsten gelbe lange stark glänzende Nadeln mit prachtvollem violetten Flächenschiller. — Gef. 50.98% Pt (ber. 50.26). C. VON THANN (*Ber. Wien. Akad.* **31**, (1856) 13; *Ann.* **107**, (1858) 321).

i) Diammindiaminoacetalplato-Salze.

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2)_2] = \text{R}$ . 1. Chlorid.  $\text{RCl}_2$ . — 1. Man schüttelt bei gewöhnlicher Temp. eine Lsg. von 0.9 g  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2)_2\text{Cl}_2$ ] mit 2 ccm 25%ig.  $\text{NH}_3$  und 20 ccm W. bis zum völligen Lösen (etwa 2 $\frac{1}{2}$  Woche lang) und verdampft zur Trockne. — 2. Man schüttelt 1 g  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  mit 1 g Aminoacetal und 30 ccm W. 3 Wochen. — Gummi. Nicht kristallisierbar. L. TSCHUGAEFF u. B. ORELKIN (*Compt. rend.* **155**, (1912) 1023).

2. Platochlorid. Bzw. Chloroplatoat.  $\text{RPtCl}_4$ . — Aus  $\text{RCl}_2$ . — Lilafarbige mkr. Nadeln. Schmp. 151°. Unl. in W. und den gewöhnlichen organischen Mitteln. TSCHUGAEFF u. ORELKIN.

k) Diammindithioharnstoffplato-Chlorid.

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_2]\text{Cl}_2$ . — Ist augenscheinlich nach dem Typus  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  zusammengesetzt, indem 2 Mol.  $\text{NH}_3$  durch 2 Mol.  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$  ersetzt sind. — Man löst trans- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  bei Ggw. von Thioharnstoff in w. W. (schnell) auf und dampft die farblose Lsg. ein oder versetzt mit  $\text{HCl}$ . — Schneeweiße Nadelchen; aus h. W. farblose glänzende Prismen. Ll. in W.  $\text{NH}_3$  gibt keinen,  $\text{KOH}$  sofort einen kristallinischen chlorfreien Nd. Dieser ist zwl. in W.; bläut auch nach anhaltendem Auswaschen mit W. und A. rotes Lackmuspapier. Der frisch gefällte ist l. in  $\text{HCl}$  unter Rückbildung von  $\text{RCl}_2$ . Zers. sich beim Stehen und besonders beim Erwärmen unter B. eines bräunlichgelben amorphen Prod. N. KURNAKOFF (*J. prakt. Chem.* [2] **50**, (1894) 501, 503; *J. russ. phys. Ges.* **25**, (1893) 565; *C.-B.* **1894**, I, 460).

	Berechnet	KURNAKOFF.	
		Gefunden	
Pt	43.53	43.18	43.04
Cl	15.85	16.04	15.75

l) Diammindiphosphamidplato-Chlorid.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{P}(\text{NH}_2)_3)_2]\text{Cl}_2$ . — Ammoniumchlorid - Diammindiphosphamidplato - Chlorid.  $6\text{NH}_4\text{Cl}, [\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{P}(\text{NH}_2)_3)_2]\text{Cl}_2$ . — Bzw.  $6\text{NH}_4\text{Cl}, \text{P}_2(\text{NH}_2)_6\text{PtN}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$ . — Man leitet bis zur Sättigung trockenes  $\text{NH}_3$  in Benzol-Lsg. von  $[\text{Pt}(\text{P}(\text{Cl}_3)_2)_2\text{Cl}_2]$ , preßt das überschüssige Benzol ab und trocknet in der Leere über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . G. QUESNEVILLE (*Monit. scient.* [3] **6**, (1876) 669).

	QUESNEVILLE.		
Pt	25.27	26.0	25.1
P	7.9		7.2
N	25.08	24.2	
H	5.37	6.1	
Cl	36.34	35.8	36.7
$6\text{NH}_4\text{Cl}, [\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{P}(\text{NH}_2)_3)_2]\text{Cl}_2$		99.96	

m) Diammindicarbonylplato-Chlorid.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{CO})_2]\text{Cl}_2$ . — Hat als Platosodicarbonyldiamindichlorhydrat die Formel  $\text{N}_2\text{H}_4(\text{PtC}_2\text{O}_2)_2\text{Cl}_2\text{H}_2$ . — Man sättigt eine Lsg. von  $[\text{Pt}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$  in  $\text{CCl}_4$  mit getrocknetem  $\text{NH}_3$ . Beim Erhitzen von trockenem  $[\text{Pt}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$  mit  $\text{NH}_3$  bis zum Schmp. ist die Rk. zu lebhaft, da Pt in Freiheit gesetzt und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  entwickelt wird. Beim Leiten von  $\text{NH}_3$  über  $[\text{Pt}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$  wird das letztere nur oberflächlich heller gefärbt. — Hellgelb, voluminös. Schm. beim Erhitzen unter Hinterlassung eines Rückstands von Pt, während  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,

N, H und eine stark und scharf riechende flüchtige Fl. (vielleicht Formylechlorid) entweichen. W. zers. unter Abscheidung von schwarzem Pt und B. von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{CO}_2$ . P. SCHÜTZENBERGER mit TOMMASI (*Compt. rend.* **70**, (1870) 1288). [Analysen fehlen.]

n) Diammindimethylsulfinplato-Chlorid.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2((\text{CH}_3)_2\text{S})_2]\text{Cl}_2$ . Bzw. Platoamminmethylsulfin-Chlorür.  $(\text{NH}_3)_2\equiv\text{Pt}=(\text{CH}_3)_2\text{S}\cdot\text{Cl}_2$ . — Man löst trans- oder cis- $[\text{Pt}((\text{CH}_3)_2\text{S})_2\text{Cl}_2]$  in A. oder Chloroform und setzt die ber. Menge alkoh.  $\text{NH}_3$  zu. — Aus konz. wss. Lsg. durch A. und Ae. schöne weiße Prismen. KJ gibt trans- $[\text{Pt}((\text{CH}_3)_2\text{S})_2\text{J}_2]$  (gef. 35.21% Pt, ber. 34.02); Phenylsulfhydrat in der Hauptsache Platinphenylmercaptid. — Gef. 45.83% Pt, 6.91 N (ber. 45.99, 6.60). P. KLASON (*Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* [II] **28**, (1902) No. 6, 38; *J. prakt. Chem.* [2] **67**, (1903) 37).

o) Diamminaethylsulfinplato-Sulfat.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{S}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{S})]\text{SO}_4$ . — 1. Man gibt die ber. Menge  $\text{NH}_3$  zu  $[\text{Pt}(\text{S}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{S})(\text{SO}_4)]$ . H. LÖNDAHL (*Lunds Årsskr.* **27**, (1890/91) II, No. 3, 37). — 2. Gibt man zu wss.  $[\text{Pt}(\text{S}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{S})_2]\text{SO}_4$  allmählich die ber. Menge  $\text{NH}_3$  und läßt dann verdunsten, so erhält man einen dunkelbraunen nach Sulfid riechenden Sirup, der ll. ist und nach dem Verdunsten wieder einen Sirup bildet, der im Exsikkator zu einer grün und blau schimmernden festen M. von kristallinischer Struktur wird. Durch wiederholtes Lösen und Verdunsten erhält man farblose kleine deutlich ausgebildete ll. Prismen, eingebettet in eine dunklere schlechter kristallisierende M. Da aus dem erhaltenen Prod. ein völlig reiner Körper nicht isoliert werden konnte, wurde die gesamte M. analysiert [s. unten]. Dabei ergab sich das Verhältnis Pt : S : N = 1 : 3.45 : 2.07. Ob dieselbe Verb. wie nach (1), oder ein isomeres Prod. vorliegt, ist fraglich. LÖNDAHL (*a. a. O.*, 40). — Nach (1) gut krist. KCl gibt keinen, KBr unter Entw. von  $\text{NH}_3$  einen geringen Nd. Die mit einem großen Ueberschuß von KBr versetzte Lsg. liefert beim Behandeln mit KJ einen reichlichen Nd. unter deutlicher Entw. von  $\text{NH}_3$ . LÖNDAHL (*a. a. O.*, 38).

	Berechnet	LÖNDAHL.			
		nach	(1)	Gefunden	(2)
Pt	43.82		44.99	39.44	40.20
N	6.29			5.98	5.93
S	21.57	20.97	19.16		22.50

p) Diammindiaethylthioglykolsäureplato-Salze.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{H}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_2] = \text{R}$ . 1. Nitrat.  $\text{R}(\text{NO}_3)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ . — Man läßt das Gemisch von 1.18 g ( $\frac{1}{300}$  Mol.) trans- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_2]$  in 25 ccm W. mit 0.80 g Aethylthioglykolsäure ( $\frac{2}{300}$  Mol.) freiwillig verdunsten und krist. aus W. um. — Farblose rosettenförmig gruppierte prismatische Kristalle. Erhitzen im Kapillarröhrchen bei  $115^\circ$  bis  $116^\circ$  zers. unter starker Entw. von Gas. Ll. in k. W. zu einer stark sauer reagierenden Lsg. Gibt bei der Dest. mit NaOH nur wenig  $\text{NH}_3$  ab [Zahlen im Original]. L. RAMBERG (*Ber.* **46**, (1913) 2360, 2362).

	Berechnet	RAMBERG.	
		Gefunden	
Pt	31.92	32.11	
S	10.49	10.47	
N	9.16		9.33

2. Sulfat.  $\text{RSO}_4$ . — Man schüttelt eine Lsg. von 1.40 g Aethylthioglykolsäure in 10 ccm W. bei gewöhnlicher Temp. mit 200 g trans- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{SO}_4)]$  eine Stunde lang, läßt die schwach gelbliche klare Lsg. freiwillig verdunsten, wäscht mit k. W. und krist. aus lauwarmem W. um. — Farblose Tafeln oder Prismen. Gibt bei der Dest. mit NaOH nur wenig

$\text{NH}_3$  ab. [Zahlen im Original.]  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lsg. bildet unter  $\text{BaSO}_4$ -Abscheidung Diaethylthioglykolatodiamminplatin,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{CO}_2\text{CH}_2\text{S.C}_2\text{H}_5)_2]$ . [S. dieses.]  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  liefert einen Nd. von  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  (gef. 64.4% Pt, 23.5 Cl; ber. 65.0, 23.6) und eine Mutterlauge von Monochlordiaethylthioglykolatoplatosäure,  $(\text{H.CO}_2\text{CH}_2\text{S.C}_2\text{H}_5)\text{PtCl}(\text{CO}_2\text{CH}_2\text{S.C}_2\text{H}_5)$  (gef. 41.6% Pt, 7.7 Cl, 13.2 S; ber. 41.5, 7.6, 13.7). RAMBERG (a. a. O., 2361).

	Berechnet		RAMBERG. Gefunden
Pt	34.51		34.37
N	4.95		4.94
S	17.01		16.77

### q) Diammindiaethylphosphinplato-Salze.

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)] = \text{R}$ . 1. Chlorid.  $\text{RCl}_2$ . — Das Bestehen der beiden verschiedenen Verb. dieser Formel ist unvereinbar mit den Anschauungen von WERNER und von JÖRGENSEN. P. KLASON u. J. WANSELIN (*Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* [II] 28, (1902) No. 7, 4; *J. prakt. Chem.* [2] 67, (1903) 42).

$\alpha$ ) *Erstes Isomeres*. Bzw. Platoammintriaethylphosphinchlorür.  $(\text{NH}_3)_2\text{Pt}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}]_2$ . — Man fällt mit überschüssigem trockenem  $\text{NH}_3$  behandelte und einige Tage stehen gelassene Lsg. von trans- $[\text{Pt}(\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)_2\text{Cl}_2]$  mit Ae., saugt ab, wäscht mit Ae. und läßt diesen verdunsten. — Das frisch dargestellte ist ll. in W. Wird bald unter Verlust von  $\text{NH}_3$  unl.  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  gibt mit der Lsg. keinen Nd. — Gef. 4.51% N (ber. 5.22). KLASON u. WANSELIN.

$\beta$ ) *Zweites Isomeres*. Bzw. Platotriaethylphosphinaminchlorür.  $((\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P})_2\text{Pt}[\text{NH}_3\text{Cl}]_2$ . — 1. Man läßt 2 Mol. Triaethylphosphin auf 1 Mol. trans- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  bei Ggw. von W. bei gewöhnlicher Temp. wirken. So nur in Lsg. zu erhalten, da die Verb. allmählich in  $\alpha$ ) übergeht und dann  $\text{NH}_3$  verliert. — 2. Man schüttelt trans- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ , Triaethylphosphin und Chloroform und trennt den Nd. durch Schlämmen von  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ . — Weiß.  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  gibt (im Gegensatz zu  $\alpha$ )) eine dem grünen  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{PtCl}_4$  entsprechende Doppelverb. [s. unter 2]. KLASON u. WANSELIN.

2. *Platochlorid*. Bzw. Chloroplatoat.  $\text{RPtCl}_4$ . Bzw. Platotriaethylphosphinaminchlorür-Platochlorür.  $((\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P})_2\text{Pt}[\text{NH}_3\text{Cl}]_2\text{PtCl}_2$ . — Aus Verb. 1,  $\beta$ ) in wss. Lsg. [ $\alpha$ ] oder in festem Zustande [ $\beta$ ] und  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ -Lsg. — Hellrote kleine Schuppen. KLASON u. WANSELIN.

	Berechnet	KLASON u. WANSELIN. Gefunden	
		( $\alpha$ )	( $\beta$ )
Pt	48.63	48.37	48.59
N	3.48	3.85	
Cl	17.70	17.40	17.74

### r) Diammindimethylphosphitplato-Chlorid.

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{P}(\text{OCH}_3)_2)_2]\text{Cl}_2$ . — Nach SCHÜTZENBERGER (*Compt. rend.* 70, (1870) 1414). Hexoäthylldiphosphoplatindiamminchlorhydrat. — Man löst  $[\text{Pt}(\text{P}(\text{OCH}_2)_2)_2\text{Cl}_2]$  in  $\text{NH}_3$ , verdampft die farblose Lsg. in der Leere über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und trocknet ebenso. P. SCHÜTZENBERGER u. FONTAINE (*Bull. soc. chim.* [2] 18, (1872) 157); A. ROSENHEIM u. W. LEVY (*Z. anorg. Chem.* 43, (1905) 41). — Weiße kristallinische, sehr zerfließliche M., SCHÜTZENBERGER u. FONTAINE; weiße Kristalle. ROSENHEIM u. LEVY. Sll. in W., SCHÜTZENBERGER u. FONTAINE, ROSENHEIM u. LEVY, und in Alkohol. SCHÜTZENBERGER u. FONTAINE.



	SCHÜTZENBERGER u. FONTAINE.		ROSENHEIM u. LEVY.	
Pt	197	35.81	35.6	35.53
2N	28	5.09		
2P	62	11.27	5.34	11.14
6O	96	17.48		
6C	72	13.09	12.4	
24H	24	4.36	4.35	
2Cl	71	12.90	12.80	13.25
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (P(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub>	550	100.00		
NH <sub>3</sub>		6.21		6.93

C<sup>2</sup>. A = Amin.

a) Dihydroxylamin-dipyridin-plato-Salze.

[Pt(NH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>=R. 1. *Platochlorid. Bzw. Chloroplatoat.* RPtCl<sub>4</sub>. — Man erwärmt cis-[Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] mit der 20-fachen Menge W. und überschüssigem NH<sub>2</sub>OH.HCl in einem Kolben mit Ansatzrohr unter beständigem Umschütteln zum Sieden, gibt langsam K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. hinzu, unterbricht, sobald eine Klärung des Kolbeninhalts beginnt, das Erwärmen, schüttelt, bis die Rk. beendigt ist (dann ist die über dem Bodensatz stehende Fl. völlig klar), kühlt schnell ab, filtriert und versetzt mit K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> solange noch ein Nd. erfolgt. — Fleischrot. Feinkristallinisch. K. W. löst wenig, sd. zers. Aus etwa 120 T. h. verd. HCl umkristallisierbar. Konz. HCl zers. in cis-[Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] und in [Pt(NH<sub>2</sub>OH)(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)Cl<sub>2</sub>] [s. dieses]. — Gef. 51.59% Pt, 16.05 C, 2.59 H, 8.13 N, 18.13 Cl (ber. 51.52, 15.91, 2.12, 7.43, 18.78). F. HOFFMANN (*Hydroxylamin-haltige Platinbasen, Dissert., Königsberg 1889, 26*).

2. *Hydroxyd-Platochlorid. Bzw. -Chloroplatoat.* 2R(OH)<sub>2</sub>, 3RPtCl<sub>4</sub>, 8H<sub>2</sub>O. —

1. Unrein beim Verreiben von RPtCl<sub>4</sub> mit sehr starkem NH<sub>3</sub>. — 2. Man verreibt RPtCl<sub>4</sub> mit starkem NH<sub>3</sub>, saugt schnell ab und wäscht mit demselben NH<sub>3</sub> so lange, wie das Filtrat noch gefärbt wird. Das ammoniakalische anfangs rote, dann schmutzig braun werdende Filtrat scheidet nach dem Verdunsten des NH<sub>3</sub> in der Leere über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> grüne Kristalle, vermischt mit gelben, aus, die 63.72% Pt, 10.31 N, 23.07 Cl enthalten und offenbar ein Gemenge von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub> und von einer mehr N und weniger Pt und Cl enthaltenden Verb. sind. — Rosafarbig. L. in HCl bis auf einen kleinen Rückstand (wohl cis-[Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]). Aus dieser Lsg. fällt zunächst RPtCl<sub>4</sub> und aus dem Filtrat davon unreines [Pt(NH<sub>2</sub>OH)(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)Cl<sub>2</sub>] (gef. 49.62% Pt, 7.4 N, 17.34 C, 2.98 H, 18.54 Cl; ber. 51.52, 7.43, 15.91, 2.12, 18.78) aus. HOFFMANN (*Dissert., 32*).

Berechnet		HOFFMANN. Gefunden	
	nach	(1)	
C	18.2		15.56
H	3.02		2.93
N	8.4	9.05	
Pt	47.0	47.63	
Cl	12.8	11.04	

HOFFMANN.  
Gefunden  
(2)

C		17.2	19.72	14.7	19.72	20.55
H		2.62	3.35	3.28	3.10	2.92
N	8.99	8.57	8.59			
Pt	48.25					47.10
Cl	12.35					12.47

## b) Dialkylamindialkylaminplato-Salze.

[Pt(C<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]X<sub>2</sub>. b<sup>1</sup>) *Dimethylamindiaethylaminplato-Chlorid*. [Pt(CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>. α) *Trans-Verbindung*. — Hat [m = Methyl-, e = Aethylamin] die Formel Cl.e.m.Pt.e.m.Cl. — Gleich leicht aus trans-[Pt(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>] und Methylamin wie aus trans-[Pt(CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>] und Aethylamin durch Fällung mit AgCl. — Rosenrote Nadeln. Aus h. verd. HCl Rosetten dunkelrosenroter violettstichiger glänzender Nadeln, u. Mk. flach, parallel der Längsachse gestreift und von äußerst schwachem Dichroismus. [Analysen fehlen.] S. M. JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 33, (1886) 533).

β) *Cis-Verbindung*. — Hat die Formel Cl.m.m.Pt.e.e.Cl. — Aus cis-[Pt(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] und Methylamin. — Bläbrote äußerst dünne Nadeln; aus ganz verd. HCl so dünn, daß die Farbe u. Mk. kaum zu erkennen ist. [Analysen fehlen.] JÖRGENSEN (*a. a. O.*, 532).

b<sup>2</sup>) *Dimethylamindipropylaminplato-Platochlorid*. *Bzw. Chloroplatoat*. [Pt(CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]PtCl<sub>4</sub>. α) *Trans-Verbindung*. — Hat [m = Methyl-, pr = Propylamin] die Formel Cl.pr.m.Pt.pr.m.Cl<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>. — Aus trans-[Pt(CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>] und Propylamin, oder aus trans-[Pt(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>J<sub>2</sub>] und Methylamin und durch nachheriges Behandeln mit AgCl, oder aus trans-[Pt(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] und Methylamin durch K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> in der Kälte. — Bläbrote haarfeine Nadeln; aus verd. HCl karmoisinroter kristallinischer Nd., u. Mk. scharf ausgebildete wahrscheinlich quadratische Prismen, durch eine spitze Pyramide zugespitzt, häufig verzerrt, bisweilen zu spieß- und spindelförmigen gezahnten Aggregaten verwachsen. Dichroitisch (in dickeren Exemplaren parallel dunkelkarmoisinrot, senkrecht heller graulichrot; in dünneren parallel blaßrot, senkrecht blaßgrün). [Analysen fehlen.] JÖRGENSEN (*a. a. O.*, 537).

β) *Cis-Verbindung*. — Hat die Formel Cl.m.m.Pt.pr.pr.Cl<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>. — Aus der Lsg. von cis-[Pt(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] und Methylamin durch K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> in der Kälte. — Voluminöser rosenroter Nd., u. Mk. klumpige Aggregate äußerst kleiner Nadeln (bei 500maliger Vergrößerung noch völlig amorph); aus h. ganz verd. HCl Warzen von der Farbe der Erythraea Centaurium, u. Mk. aber nicht deutlicher kristallinisch als früher. [Analysen fehlen.] JÖRGENSEN (*a. a. O.*, 536).

b<sup>3</sup>) *Diaethylamindipropylaminplato-Salze*. [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> = R.  
1. *Chlorid*. RCl<sub>2</sub>. *Trans-Verbindung*. — Hat die Formel Cl.pr.e.Pt.pr.e.Cl. — Aus trans-[Pt(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>] und Propylamin durch nachherige Behandlung mit AgCl, oder aus trans-[Pt(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] und Aethylamin. — Farblose kurze vier- oder sechseckige Prismen. Swl. in k. W. [Analysen fehlen.] JÖRGENSEN (*a. a. O.*, 537).

2. *Platochlorid*. *Bzw. Chloroplatoat*. RPtCl<sub>4</sub>. α) *Trans-Verbindung*. — Hat die Formel Cl.pr.e.Pt.pr.e.Cl<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>. — Aus trans-RCl<sub>2</sub> durch K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> in der Kälte. — Rosenrote Nadeln; aus h. salzsaurem W. (in dem sie wl. sind) etwas dunkler, lang, dünn, häufig gekrümmt und verästelt. Bei den dickeren Exemplaren deutlicher Dichroismus (parallel grünlich-gelb bis farblos, senkrecht hellviolett). [Analysen fehlen.] JÖRGENSEN (*a. a. O.*, 538).

β) *Cis-Verbindung*. — Hat die Formel Cl.pr.pr.Pt.e.e.Cl<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>. — Gleich gut aus cis-[Pt(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] und Propylamin, wie aus cis-[Pt(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] und Aethylamin durch K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> in der Kälte. — Bläbroter kristallinischer Nd., u. Mk. äußerst dünne, häufig besenförmig vereinte Nadeln; aus h. verd. HCl rosenrote ungemein voluminöse wollige Nadel-Büschel. [Analysen fehlen.] JÖRGENSEN (*a. a. O.*, 537).

## c) Alkylendiaminalkylendiaminplato-Salze.

$[\text{Pt}(\text{C}_m\text{H}_{2m}(\text{NH}_2)_2)(\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{NH}_2)_2)]\text{X}_2$ . c<sup>1</sup>) *Aethylendiaminpropylendiaminplato-Chlorid*.  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2)(\text{C}_3\text{H}_6(\text{NH}_2)_2)]\text{Cl}_2$ . — Man läßt auf wss. cis- $[\text{Pt}(\text{C}_3\text{H}_6(\text{NH}_2)_2)\text{Cl}_2]$  bei Wasserbadwärme die ber. Menge Aethylendiamin wirken, engt ein, fällt mit konz. A. und krist. aus verd. A. um. — Die 19.08%ige Lsg. hat  $D_4^{25}$  1.1195 und die Drehungsvermögen  $[\alpha]_D + 24.07^\circ$  und  $[\text{M}]_D + 96.28^\circ$  bei 25°. L. TSCHUGAEFF u. W. SOKOLOFF (*Ber.* 40, (1907) 3463).

c<sup>2</sup>) *Propylendiamintrimethylendiaminplato-Chlorid*.  $[\text{Pt}(\text{C}_3\text{H}_6(\text{NH}_2)_2)((\text{CH}_2)_3(\text{NH}_2)_2)]\text{Cl}_2$ . — Darst. ähnlich c<sup>1</sup>). — Die 13.09%ige Lsg. hat  $D_4^{25}$  1.0747 und die Drehungsvermögen  $[\alpha]_D + 23.60^\circ$  und  $[\text{M}]_D + 97.70^\circ$ . Molarleitfähigkeit bei der Verd.  $v=1000$ : 241.3. TSCHUGAEFF u. SOKOLOFF.

d) *Diaethylamindipyridinplato-Platochlorid*. *Bzw.-Chloroplatoat*.  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]\text{PtCl}_4$ . a) *Trans-Verbindung*. — Hat  $[\text{e} = \text{Aethylamin, py} = \text{Pyridin}]$  die Formel  $\text{Cl.e.py.Pt.e.e.Cl.PtCl}_2$ . — 1. Man löst trans- $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N})_2\text{Cl}_2]$  (etwas schwierig, aber vollständig) durch Kochen in wss. Aethylamin, übersättigt schwach mit HCl und fügt  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  hinzu. — 2. Man löst trans- $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_2\text{Br}_2]$  (leicht) in wss. Pyridin, versetzt das Filtrat mit verd. HCl bis zur deutlich sauren Rk. (riecht dann noch nach Pyridin), schüttelt mit AgCl, filtriert, versetzt mit so viel HCl, daß der Pyridingeruch verschwindet, und gibt  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  hinzu. — Rotbraun-chamoisfarbiger Nd., u. Mk. ziemlich große kurze und dicke rektanguläre Tafeln, gewöhnlich parallel den zwei aneinanderstoßenden Seiten stark gestreift. [Analysen fehlen.] S. M. JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 33, (1886) 530).

β) *Cis-Verbindung*. — Hat die Formel  $\text{Cl.py.py.Pt.e.e.Cl.PtCl}_2$ . — Man löst cis- $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N})_2\text{Cl}_2]$  in wss. Aethylamin oder cis- $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2]$  in wss. Pyridin (leicht) durch Kochen, übersättigt mit HCl und gibt  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  hinzu. — Bräunlichrote glänzende Rosetten, u. Mk. lange dünne gewöhnlich parallel der Längsachse stark gestreifte Tafeln. [Nähere Angaben fehlen.] JÖRGENSEN.

## e) Didimethylamindipyridinplato-Salze.

$[\text{Pt}((\text{CH}_3)_2\text{NH})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2)]^{\text{R}} = \text{R}$ . 1. *Chlorid*.  $\text{RCl}_2$ . *Cis-Verbindung*. — Man löst 1 g cis- $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N})_2\text{Cl}_2]$  in 20 ccm 15%ig. Dimethylamin-Lsg. unter Erwärmen auf dem Wasserbad und häufigem Umschütteln (langsam) zu einer farblosen Fl., oder verfährt ebenso mit 1 g cis- $[\text{Pt}((\text{CH}_3)_2\text{NH})_2\text{Cl}_2]$  und Pyridin-Lsg. — Die Lsgg. geben beim Verdunsten im Zug dicke Sirupe, ohne zu kristallisieren, und trocknen über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu durchsichtigen gummiartigen amorphen Massen ein. S. M. JÖRGENSEN (*Z. anorg. Chem.* 48, (1906) 381). [Nähere Angaben fehlen.]

2. *Platochlorid*. *Bzw. Chloroplatoat*.  $\text{RPtCl}_4$ . *Cis-Verbindung*. — Man säuert die verd. Lsg. von  $\text{RCl}_2$  mit einigen Tropfen HCl an und versetzt mit  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ . — Braungelber reichlicher Nd.; aus verd. HCl größere Kristalle; u. Mk. rhombische, unter einem Winkel von  $59^\circ$  bis  $60^\circ$  abgeschnittene, nicht selten zu Zwillingen mit einspringenden Winkeln verwachsene Tafeln. Sehr schwach dichroitisch. [Nähere Angaben fehlen.] JÖRGENSEN.

## f) Dipyridindithioharnstoffplato-Salze.

$[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_2)]^{\text{R}} = \text{R}$ . 1. *Hydroxyd*.  $\text{R}(\text{OH})_2$ . — Aus  $\text{RCl}_2$  und  $\text{NH}_3$ , aus verd. Lsg. erst nach einiger Zeit. — Weißer kristallinischer Nd. N. KURNAKOFF (*J. russ. phys. Ges.* 25, (1893) 585; *J. prakt. Chem.* [2] 50, (1894) 503).

2. *Chlorid*. RCl<sub>2</sub>. — 1. Man übergießt sorgfältig ausgewaschenes trans-[Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] mit gesättigter Thioharnstoff-Lsg., läßt bei Zimmer-Temp. stehen, löst das weiße Kristallpulver in W. und fällt durch HCl. — 2. Man läßt gelbrotes [Pt(CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] längere Zeit mit Pyridin stehen. — Nach (1) farblose mkr. Prismen, aus der alkoh. Lsg. durch Ae. und nach (2) schneeweißes Kristallpulver. Zwl. in W. und in A. von Zimmer-Temp. Die wss. Lsg. spaltet beim Erwärmen teilweise Pyridin ab. Verhält sich gegen KOH genau so wie [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> [s. 508]. NH<sub>3</sub> gibt das Hydroxyd. KURNAKOFF (*a. a. O.*, 495, 502).

	Berechnet		KURNAKOFF. Gefunden		
		nach	(1)	(2)	
Pt	53.86		33.61	33.56	33.77
Cl	12.33			12.27	

g) *Dianilin- und Ditoluidindialkylphosphitplato-Salze*.  
g<sup>1</sup>) *Dianilindimethylphosphitplato-Chlorid*. [Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(P(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>. — Man behandelt [Pt(P(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] mit Anilin. — Kristallinisch. D. COCHIN (*Compt. rend.* 86, (1878) 1404).

g<sup>2</sup>) *Dianilindiaethylphosphitplato-Chlorid*. [Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>. — Aehnlich g<sup>1</sup>). COCHIN.

g<sup>3</sup>) *Ditoluidindimethylphosphitplato-Chlorid*. [Pt(C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N)<sub>2</sub>(P(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>. — Aehnlich g<sup>1</sup>). COCHIN.

g<sup>4</sup>) *Ditoluidindiaethylphosphitplato-Chlorid*. [Pt(C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N)<sub>2</sub>(P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>. — Aehnlich g<sup>1</sup>). COCHIN.

### I<sup>a,3</sup>. Triamminplatosalze.

#### A. Verbindungen des Typus [PtA<sub>3</sub>X]X.

[Obwohl diese Konstitutionsformel nicht für sämtliche folgenden Verbb. festgestellt ist, so ist sie doch wohl als die wahrscheinlichste zu betrachten. L.]

##### A<sup>1</sup>. Verbindungen mit Ammoniak.

a) *Hydroxotriamminplato-Hydroxyd*. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(OH)]OH. — Nach CLEVE *Platomonodiammoniumoxydhydrat*. — Die Base selbst ist nicht bekannt. Die Salze werden aus [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl]<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> gewöhnlich durch Behandeln mit Ag-Salzen und Filtrieren vom Ag<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> dargestellt. Nur wenige sind bekannt. Das Chlorid, [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl]Cl, vereinigt sich direkt mit Cl zu [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl. S. M. JÖRGENSEN (*ds. Handb.* 6. Aufl., III, 1090). — Die wasserfreien Salze entsprechen der Formel [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>X]X und nicht der Formel X.NH<sub>3</sub>.Pt.NH<sub>3</sub>.NH<sub>3</sub>.X, da sie mit PtCl<sub>2</sub> nicht die von letzterer geforderte Verb. Pt<math>\left\langle \begin{matrix} (NH\_3)\_2 \\ NH\_3 \end{matrix} \right\rangle PtCl\_4</math> bilden, sondern sich als einwertige Salze verhalten. In Uebereinstimmung damit liefert [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl]Cl mit PtCl<sub>4</sub> die Verb. 2[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl]Cl, PtCl<sub>2</sub>. A. WERNER (*Z. anorg. Chem.* 3, (1893) 303).

b) *Nitratotriamminplato-Nitrat*. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)]NO<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O. — Nach CLEVE *Platomonodiamminnitrat*. — Die aus [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl]<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> und AgNO<sub>3</sub> erhaltene, vom Ag<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> getrennte Fl. wird auf dem Wasserbade verdampft, die zurückbleibende M. mit A. gewaschen, die Lsg. in W. freiwillig verdunsten gelassen und das Prod. neben H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. — Gelbweiße oder hellgelbe Krusten. Zers. sich gewaltsam beim Erhitzen. Br gibt un-

mittelbar [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Br]Br·H<sub>2</sub>O. P. T. CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **10**, (1872) No. 9, 66). K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> liefert mit der wss. Lsg. nach einigen Stunden einen dem [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub> sehr ähnlichen grünen Nd., der beim Versetzen mit konz. HCl quantitativ [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl]Cl bildet und wohl die Formel [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)]PtCl<sub>4</sub> hat. A. WERNER (*Z. anorg. Chem.* **8**, (1895) 158).

c) Triamminplatosulfat. Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>). — Nach CLEVE *Platomonodiamminisulfat*. — Man kocht [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl]<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> mit Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, dampft das Filtrat ein und trocknet bei 100°. — Schneeweiße Krusten von mkr. Nadeln. Nicht sehr l. in k., weit leichter l. in sd. W. — Das nicht bei 100° getrocknete Salz scheint H<sub>2</sub>O zu enthalten. CLEVE.

b)		Berechnet		CLEVE. Gefunden		c)		CLEVE.	
Pt	198	50.62	50.67	Pt	198	57.38	56.79		
5N	70	17.91	18.13	3N	42	12.18	11.90		
				9H	9	2.61			
				S	32	9.28	9.65		
				4O	64	18.55			
Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>4</sub>					345	100.00			

d) Chlorotriamminplato-Salze. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl] = R. 1. *Chlorid*. RCl. — Nach CLEVE *Platomonodiamminchlorid*. — Hat als *Platosemiamminsemidiamminchlorür* die Formel NH<sub>3</sub> = Pt = (NH<sub>3</sub>Cl)<sub>2</sub>. Die mögliche isomere Verb. der Formel (NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ≡ Pt — NH<sub>3</sub>. Cl  
Cl

konnte nicht dargestellt werden. P. KLASON (*J. prakt. Chem.* [2] **67**, (1903) 1). — 1. Man versetzt die konz. Lsg. von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O mit HCl [konz. HCl, A. COSSA (*Atti dei Linc. Rend.* [5] **3**, (1894) II, 360; *Gazz. chim. ital.* **25**, (1895) II, 505)], kühlt mit Eis, preßt zwischen Papier ab, krist. aus W. um und trocknet bei 100°. CLEVE (*a. a. O.*, 64). — 2. Man erhitzt [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> mit genau 1 Mol. HCl auf 108°, läßt trans-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] durch Erkalten auskristallisieren, fällt das noch unveränderte [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> aus der sd. Lsg. durch die ber. Menge K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> als grünes [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub> aus und behält so eine Lsg. der Verb. übrig. KLASON (*Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* [II] **28**, (1902) No. 6, 33; *a. a. O.*, 32). S. hierzu auch E. KOEFOED (*Danske Vidensk. Selsk. Skr.* [6] *naturv. og mathem. Afdel.* **4**, (1886/88) 395, *Anmerkung*). — 3. Man fällt cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] mit NH<sub>3</sub>. Schlechte Ausbeute. KLASON. — 4. Am besten versetzt man R<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>-Lsg. bei Siedehitze mit [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>-Lsg., filtriert vom unl. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub> ab, dampft ein und krist. zur Reinigung um. COSSA. — 5. Bei begrenzter Einw. von NH<sub>3</sub> auf grünes [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub>, auf cis- oder trans-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] und auf [Pt(NH<sub>3</sub>)Cl<sub>3</sub>]K. COSSA. — Nach (1) farblose glänzende kleine Schuppen und Prismen. CLEVE. Nach (4) farblose seidenglänzende monokline Prismen. COSSA. Ll., CLEVE, sll., COSSA, in W. Molarleitfähigkeit μ bei den Verd. v (1 auf 1 g-Mol.) nach A. WERNER u. A. MIOLATI (*Z. physik. Chem.* **14**, (1894) 511; *Gazz. chim. ital.* **24**, (1894) II, 408).

v	250	500	1000	2000
μ	101.0	107.6	115.8	127.8

Ist in der Lsg. etwas hydrolysiert. KLASON. Unl. in Alkohol. COSSA. Cl vereinigt sich unmittelbar zu [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>]Cl. K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> bildet R<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>. CLEVE. HCl gibt sehr leicht cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], COSSA, beim Kochen quantitativ, was wichtig für die Auffassung der Konst. der Verb. ist. KLASON. NH<sub>3</sub> liefert [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> die Verb. R<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> [s. dieses]. COSSA. Aethylsulfhydrat (gleiche Mol.) bildet amorphes [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl(SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)] („Platosemiamminmercaptidsemiamminchlorür“) [s. dieses], Phenylsulfhydrat [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(SC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] („Platosemiamminphenylmercaptid“) [s. dieses]. KLASON.

	Berechnet	CLEVE. Gefunden	
Pt	198	61.88	62.20
3N	42	13.13	13.16
2Cl	71	22.18	22.23

2. *Platinchloride*. *α*) *Platochlorid*. *Bzw. Chloroplatoat*. R<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>. — Nach CLEVE *Platomonodiamminchloroplatin*. S. a. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] von unbekannter Konfiguration [S. 542]. — 1. Man gibt wenig (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zu sehr verd. neutraler sd. PtCl<sub>2</sub>-Lsg. Geringe Ausbeute. PEYRONE (*Ann.* 55, (1845) 209). — 2. Bei Einw. von NH<sub>3</sub> auf die salzsaure Lsg. von PtCl<sub>2</sub> entstehen cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], R<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> und [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub> als unl. Prodd.; RCl und [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> bleiben in der Fl. gelöst. Die relative Menge dieser Verb. hängt von der Temp. und der Menge des NH<sub>3</sub>, vielleicht auch von anderen Umständen ab. Aus k. saurer Lsg. scheidet sich zuerst R<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>, mit einigen Nadeln von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub> vermischt, dann reichlich cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] ab. Die jetzt fast farblose Lsg. enthält [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> und cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] gelöst. Aus letzterem fällt K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> einen voluminösen Nd. von R<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> und [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub>. Beim Erhitzen löst sich R<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> und scheidet sich aus der heiß filtrierten Lsg. beim Erkalten in sehr geringer Ausbeute ab. CLEVE (*a. a. O.*, 64). — 3. Durch Einw. von NH<sub>3</sub> auf K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> bei Ggw. von NH<sub>4</sub>Cl. [Näheres bei cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. Ausbeute etwa 4%. L. RAMBERG (*Z. anorg. Chem.* 83, (1913) 34). — 4. Aus Platotriamminsalzen und PtCl<sub>2</sub>. CLEVE. — 5. Man erhitzt die Lsg. von 10 g krist. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> in 150 ccm W. mit 75 ccm HCl (D.<sup>20</sup> 1.198) 10 Stunden am Rückflußkühler in sd. W., läßt erkalten, filtriert vom cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (3.20 g) ab, versetzt mit K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>, filtriert vom [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub> (6.75 g) ab und verdampft die Lsg. Ausbeute 2.70 g. COSSA (*a. a. O.*, 361). — Nach (1) rötliche glänzende sehr leichte kleine Schuppen. PEYRONE. Nach (2) schön chamoisfarbige glänzende sehr dünne quadratische Blätter. CLEVE. Nach (5) schön rosafarbige schwach metallglänzende Tafeln. COSSA. L. in k., leichter l. in sd. W.; beim Kochen nicht zers. NH<sub>3</sub> wandelt beim Kochen in [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub> um, PEYRONE, führt zuerst teilweise in [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub> über, löst dann aber vollständig und wandelt quantitativ in [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> um. COSSA. HNO<sub>3</sub> liefert anscheinend dieselben Prodd. wie mit grünem [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub>, PEYRONE; farbloses kristallinisches [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Cl [s. dieses]. COSSA. AgNO<sub>3</sub> fällt einen braunen käsigem Nd. von Ag<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>, aus dem HCl das PtCl<sub>2</sub> mit Hinterlassung des AgCl auszieht, und eine Lsg. von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)]NO<sub>3</sub>. Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liefert ebenso Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>. KMnO<sub>4</sub> und HCl erzeugen beim Kochen zuerst gelbe Oktaeder, ohne Zweifel von R<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>; beim Verdampfen des Filtrats hexagonale und rhombische Blätter, wohl von RCl. CLEVE.

			PEYRONE.	CLEVE.
6NH <sub>3</sub>	102	11.22		
3Pt	594	65.36	65.25	64.94
6Cl	213	23.42	23.46	23.74
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cl] <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>	909	100.00		

*β*) *Platinichlorid*. *Bzw. Chloroplateat*. R<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>(?) — Aus RCl und Na<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. — Roter kristallinischer Nd. Bei gewöhnlicher Temp. sehr schnell zers. unter Reduktion zu R<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> und B. anderer nicht näher untersuchter Produkte. COSSA (*a. a. O.*, 362).

3. *Trichloromonamminplatoat*. R[Pt(NH<sub>3</sub>)Cl<sub>3</sub>] — S. die Angaben unter [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>].

e) *Triamminplatooxalat*. Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>1</sub>·1/2H<sub>2</sub>O. — 1. Man versetzt die w. Lsg. von H<sub>2</sub>Pt(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O allmählich mit NH<sub>3</sub> oder gibt zur k. Lsg. auf einmal überschüssiges NH<sub>3</sub> und läßt stehen. — 2. Man läßt überschüssiges NH<sub>3</sub> auf die w. Lsg. von Alkaliplatooxalat einwirken. — Nach (1) gelbweiße zu kleinen Kugeln zusammengeballte Kristalle. — Gef. nach

(1) 54.13% Pt, 12.14 N (ber. 53.90, 11.64). H. G. SÖDERBAUM (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 42, (1885) No. 10, 39).

A<sup>3</sup>. Verbindungen ohne Ammoniak.

a) Mit Kohlenoxyd. Chlorotrikarboxoplato-Platochlorid.

[Pt(CO)<sub>3</sub>Cl]Cl, PtCl<sub>2</sub> [?] — S. 2PtCl<sub>2</sub>, 3CO bei den Platiaken unbekannter Natur.

b) Mit Alkylsulfinen. [Pt((C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>3</sub>X]X. b<sup>1</sup>) Mit Methylsulfinen. Chlorotrimethylsulfinflato-Platochlorid. [Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>3</sub>Cl]Cl, PtCl<sub>2</sub>. —

Diese Formel hat die Verbindung. J. PETRÉN (*Om Platinaethylseleninföreningar, Dissert., Lund 1898*, 47). Sie hat die Formel [Näheres im Original] Pt<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Cl(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Pt. C. ENEBUSKE (*Lunds Årsskr.* [II] 22, (1886/87) No. 2, 34) und bei CHR. BLOMSTRAND (*J. prakt. Chem.* [2] 38, (1888) 363). — Man behandelt am besten 3 Mol. von trans- oder cis-[Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] mit einer Lsg. von 1 Mol. K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> bei Siedehitze. ENEBUSKE. — Gelbes in W. und Chloroform unl. Pulver. ENEBUSKE. Scheidet beim Behandeln mit AgNO<sub>3</sub> oder Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Silberchlorid ab, bei Zusatz von KCl zum Filtrat trans-[Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], beim Verdunsten des Filtrats davon ein Gemenge von überschüssigem KCl, K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>, trans-[Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] und der unveränderten Verb. ENEBUSKE. Diese Rkk. würden erfolgen nach: 1. Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S)Cl<sub>2</sub> + 2Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 4AgCl + Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S)SO<sub>4</sub>. 2. Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S)SO<sub>4</sub> + 4KCl = 2K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S)Cl<sub>2</sub>. 3. 2Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S)Cl<sub>2</sub> + 2KCl = Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>. 4. K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> + 3Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 2Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S)Cl<sub>2</sub>. Besser wird das Verhalten aber erklärt, wenn man die entsprechenden Rkk. wie bei d, 2) annimmt. PETRÉN.

	Berechnet	ENEBUSKE. Gefunden	
S	13.37	13.07	12.97
Pt	54.32	54.19	53.50
Cl	19.78	18.95	19.45

b<sup>2</sup>) Mit Aethylsulfen. 1. Nitratotriaethylsulfinflato-Nitrat. [Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)][NO<sub>3</sub>] (?). Bzw. Platomonosemidiaethylsulfidnitrat. [NO<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S.Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>.NO<sub>3</sub>](?). — Sowohl trans- wie cis-[Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] nehmen Aethylsulfen auf (die aus dem Jodid erhaltenen Verb. sichtlich leichter als die aus dem Chlorid gewonnenen) unter B. eines wahrscheinlich die Verb. darstellenden Prod., das aus A. in feinen Nadeln krist., in W. ll. ist und durch KJ unter Abspaltung von Aethylsulfen [Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>J<sub>2</sub>] bildet. H. LÖNDAHL (*Lunds Årsskr.* [II] 27, (1890/91) No. 3, 22).

2. Triaethylsulfinflato-Sulfat. Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>), 4H<sub>2</sub>O (?). Bzw. Platomonosemidiaethylsulfidsulfat. Pt<sub>2</sub>((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>.SO<sub>4</sub>, 4H<sub>2</sub>O (?). — Man gibt Aethylsulfen in beliebiger Menge zur Lsg. von trans-[Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)]. — Große lang gestreckte sechsstellige Tafeln. Ziemlich luftbeständig. Verwittert im Exsikkator unter Abgabe von H<sub>2</sub>O und Aethylsulfen. Unl. in Ae. und Chloroform; ll. in A. Aus letzterer Lsg. erhält man einen bisweilen in einen Kristallbrei übergehenden Sirup. — Gef. 30.80% Pt, 20.22 S (ber. 31.13, 18.81). LÖNDAHL (*a. a. O.*, 23).

3. Chlorotriaethylsulfinflato-Chlorid. [Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>3</sub>Cl]Cl. Bzw. Platomonosemidiaethylsulfidchlorid. Cl(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S.Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>.Cl. — Cis-[Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] unter W. löst sich beim Behandeln mit der ber. Menge Aethylsulfen zum größten Teil (87%). — Die Lsg. riecht weniger stark nach Aethylsulfen als eine von [Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] bildet aber ebenso wie diese allmählich trans-[Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. LÖNDAHL (*a. a. O.*, 23).

b<sup>3</sup>) Mit Iso-Butylsulfen. Tri-iso-butylsulfinflato-Sulfat. Pt((C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)(?). Bzw. Platomonosemid-i-butylsulfidsulfat. [Pt((C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>.SO<sub>4</sub>](?). — Aus [Pt((C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>

(SO<sub>4</sub>)] und überschüssigem Iso-Butylsulfid. — Feine Nadeln; aus A. Sirup. Unl. in Ae; l. in A. KCl gibt einen butterartigen, allmählich Butylsulfid abgebenden Nd., KJ einen festen unter Abscheidung öligler Tropfen. [Analysen fehlen.] LÖNDAHL (a. a. O., 23).

c) Mit Aethylensulfid. *Chlorotriaethylensulfidplato-Chlorid.*

[Pt<sub>2</sub>(S(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>. — Bildet sich wohl aus [Pt(S(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] als Zwischenprod. vor dem völligen Uebergang in [Pt(S(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S)Cl<sub>2</sub>]. [Pt(S(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>, das einige Zeit aufbewahrt worden war, enthielt 41.40% Pt, 21.52 S, 15.34 Cl, woraus Pt : S : Cl = 1 : 3.17 : 2.04. Allerdings war das Prod. nicht einheitlich: Ein Teil löste sich in W. und gab aus dieser Lsg. mit KBr die Verb. [Pt(S(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>3</sub>]Br<sub>2</sub>, ein anderer blieb ungelöst. LÖNDAHL (a. a. O., 34).

d) Mit Aethylselenin. [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se)<sub>3</sub>X]X. 1. *Triaethylseleninplato - Sulfat.* Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se)<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O. *Bzw. Platomonodiaethylselenidsulfat.*

Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se)<sub>2</sub>·SO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O. — Aus der beim Verdunsten der wss. Lsg. von Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se)<sub>4</sub>]SO<sub>4</sub> erhaltenen M. beim Stehen. — Aus wss. Lsg. schwierig schwach gelbe bei 70° schm. Kristalle; aus Chloroform farblose kleine glänzende bei 66° schm. Tafeln, die schnell zu einem schmutzig grauen Pulver verwittern und wahrscheinlich Kristallechloroform enthalten. Ll. in W. und A.; zwl. in Chloroform. K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> gibt in der wss. Lsg. einen Nd. von [Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se)<sub>3</sub>Cl]Cl<sub>2</sub>. PETRÉN (Dissert., 44).

	PETRÉN.				PETRÉN.			
Pt	195	27.78	26.78	Pt	195	25.20	24.95	
12C	144	20.51		12C	144	18.61		
30H	30	4.27		30H	30	3.87		
3Se	237	33.76	33.80	3Se	237	30.62	29.25	
S	32	4.56	4.63	S	32	4.13	4.31	
4O	64	9.12		4O	64	8.27		
				4H <sub>2</sub> O	72	9.30		
Pt((C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Se) <sub>3</sub> SO <sub>4</sub>	702	100.00		Pt((C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Se) <sub>3</sub> SO <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O	774	100.00		

2. *Chlorotriaethylseleninplato - Platochlorid.* *Bzw. - Chloroplatoat.*

[Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se)<sub>3</sub>Cl]Cl<sub>2</sub>. *Bzw. Platomonodiaethylselenidchloroplatoat.* Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>·PtCl<sub>2</sub>. — Wird beim Erhitzen eines Gemischs von K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> und 1 Mol. Aethylselenin im verschlossenen Rohr neben cis-[Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] erhalten. Auch durch Fällung von Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se)<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O mit K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>. — Zur Darst. gibt man zu einer wss. 50° w. Lsg. von K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> (1 Mol.) cis-[Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (3 Mol.) (oder auch Aethylselenin (1½ Mol.)), erhitzt in verkorkter Röhre unter häufigem Schütteln im Schießofen von 50° an allmählich (in 7 bis 8 Stunden) auf 85° (bei zu starkem Erhitzen wird das cis-Chlorid leicht zers., bei zu schwachem bleibt es unverändert; die Ausbeute beträgt auch im günstigsten Fall höchstens 60 bis 70%) und zieht aus dem Reaktionsprod., einer gelben bis gelbroten, selbst bei 85° festen M., das beigemengte cis-Chlorid mit Ae. aus. In der Lsg. bleibt stets etwas unverändertes K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> und [Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>, das beim Eindunsten in trans-[Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] übergeht. — Aus Chloroform gelbe bis gelbrote Kristallaggregate. Schmp. 102°. Fast unl. in A. und Ae.; zll. in Chloroform. Das Mol.-Gew. ergibt sich aus der Gefrierpunktniedrigung von 0.13° einer Lsg. von 0.1620 g in 16.7888 g Bromoform zu 1002 (ber. 943). Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liefert entsprechende Prodd. wie b<sup>1</sup>). Die Rk. erfolgt nach: 1. [Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se)<sub>3</sub>Cl]Cl<sub>2</sub> + 2Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2AgCl + (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se + PtCl<sub>2</sub> + Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. 2. 2PtCl<sub>2</sub> + 2(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se + 2Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 2Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se)SO<sub>4</sub> + 4AgCl. PETRÉN (Dissert. 45).

	PETRÉN.			
12C	144	15.27		
30H	30	3.18		
3Se	237	25.13		
2Pt	390	41.36	40.82	40.94
4Cl	142	15.06		
[Pt((C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Se) <sub>3</sub> Cl]Cl <sub>2</sub>	943	100.00		
			23.75	41.08
			14.67	14.78



**B. Verbindungen des Typus [PtA<sub>2</sub>BX]X.**

a) Chlorodiamminanilinplato-Salze. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)Cl]' = R.

1. Chlorid. RCl. — Man kocht cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] mit W. und Anilin, behandelt den nach dem Verdampfen der Lsg. auf dem Wasserbade dunkelvioletten Sirup mit A., der die M. völlig bis auf ein weißes Pulver löst, löst den Rückstand nach dem Waschen mit A. in h. W. und läßt kristallisieren. — Farblose voluminöse Kristalle. Sll. in W. KJ gibt in der Lsg. starken Geruch nach NH<sub>3</sub> und einen weißen pulverigen Nd. von [Pt(NH<sub>3</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)J<sub>2</sub>] [s. dieses]. P. T. CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 10, (1872) No. 9, 77; s. a. den vorläufigen Bericht in *Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 1870, No. 8, 886).

CLEVE.

Pt	197.88	49.99	49.95	
C	72.00	18.19		18.17
N	42.00	10.62		9.79
H	13.00	3.28		3.55
Cl	70.92	17.92	17.84	

[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)Cl]Cl 395.80 100.00

2. Platochlorid. Bzw. Chloroplatoat. R<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>. — Man mischt in Lsgg. RCl mit K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> und trocknet bei 100°. — Bronzefarbige glänzende dünne Kristalle. CLEVE.

CLEVE.

	Berechnet		Gefunden	
12C	144.00	13.58		14.51
26H	26.00	2.45		2.83
3Pt	593.64	55.98	55.10	
6Cl	212.76	20.06	20.00	

b) Chlorodiamminphosphaminplato-Chlorid.

[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(P(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>)Cl]Cl. Ammoniumchlorid-Chlorodiamminphosphaminplatochlorid. 3NH<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(P(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>)Cl]Cl. Bzw. 3NH<sub>4</sub>Cl, P(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>PtN<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. 2HCl.

α) Wasserfrei. — Man sättigt die Lsg. von 10 g [Pt(PCl<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> in wasserfreiem Benzol mit völlig trockenem NH<sub>3</sub>, preßt den weißen Nd. im Tuch ab und trocknet in der Leere über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bis zum Verschwinden der letzten Spuren von Benzol. — Ll. in W., sodaß eine Trennung von NH<sub>4</sub>Cl nicht möglich ist. Unl. in A., Ae. und Benzol. Die wss. Lsg. wird beim Konzentrieren auf dem Wasserbad zers.; liefert beim Konzentrieren in der Leere β). G. QUESNEVILLE (*Monit. scient.* [3] 6, (1876) 661).

QUESNEVILLE.

Pt	36.4	37.2	36.8
P	5.7	5.4	
N	20.6	20.6	19.9
H	4.4	5.0	
Cl	32.7	32.2	32.5

3NH<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(P(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>)Cl]Cl 99.8 100.4

β) Mit 7 Mol. H<sub>2</sub>O. — Man konz. die Lsg. von α) in der Leere. — Kristallinische Täfelchen, u. Mk. gleichförmige Kristalle (keine Kristalle von NH<sub>4</sub>Cl). QUESNEVILLE (*a. a. O.*, 662).

QUESNEVILLE.

	Berechnet		Gefunden	
Pt	29.5	29.6		
N	16.7	16.7	16.6	
H	5.2	5.8	5.2	
Cl	26.5	27.2		

c) Chlorodiamminkarboxoplato-Chlorid. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)Cl]Cl.

— Hat als *Platosokarboxyldiamindichlorhydrat* die Formel N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(PtCO).Cl<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. — Man sättigt eine Lsg. von [Pt(CO)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> in CCl<sub>4</sub> mit getrocknetem NH<sub>3</sub>. Beim Erhitzen von trockenem [Pt(CO)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> mit NH<sub>3</sub> bis zum Schmp. ist die Rk. zu lebhaft, da Pt in Freiheit gesetzt und NH<sub>4</sub>Cl entwickelt wird. Beim Leiten von NH<sub>3</sub> über [Pt(CO)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> wird das letztere nur oberflächlich heller gefärbt. — Hellgelb, voluminös. Schm. beim Erhitzen unter Zers., Hinterlassung eines Rückstands von Pt und Abgabe von NH<sub>4</sub>Cl, N, H zu einer stark und scharf riechenden flüchtigen Fl. (vielleicht Formylchlorid). W. zers. unter Abscheidung von schwarzem Pt und B. von NH<sub>4</sub>Cl und CO<sub>2</sub>. P. SCHÜTZENBERGER mit TOMMASI (*Compt. rend.* 70, (1870) 1288). [Analysen fehlen.]

## d) Chlorodiamminaethylsulfino-plato-Salze.

[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S)Cl] = R. 1. *Chlorid*. RCl. α) *Erstes Isomeres*. — Nach KLASON *Platosemiaminsemiaethylsulfinoamminchlorür*, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S = Pt = (NH<sub>3</sub>.Cl)<sub>2</sub>. — 1. Man löst [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S)Cl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O [s. 494] in möglichst wenig W., versetzt die Lsg. mit A., gibt genau 1 Mol. HCl zu, läßt 1 bis 2 Tage im Eisschrank stehen, bis die Lsg. neutral reagiert, konz. bei gewöhnlicher Temp. und fällt mit A. und Aether. P. KLASON (*Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* [II] 28, (1902) No. 6, 34 [I]; *J. prakt. Chem.* [2] 67, (1903) 33 [II]). — 2. Aus der Lsg. von β) wird bei 40° bis 50° teilweise die Verb. gebildet und kann dann durch A. oder Ae. als Kristallmasse ausgefällt werden. P. KLASON (*Ark. Kem. Min.* 1, (1904) 185; *Ber.* 37, (1904) 1358 [III]). — 3. Man schüttelt 10 g trans-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] mit 100 ccm W., etwas A. und 1 Mol. Aethylsulfid längere Zeit, konz. bei gewöhnlicher Temp. und fällt durch Zusatz von A. oder Aether. KLASON (III, 1359). — Nach (1) farblose schöne Prismen, KLASON (I; II), nach (2) und (3) Kristallmasse. KLASON (III). Verliert [leicht, KLASON (III)] bei 100° langsam fast sämtliches Aethylsulfid unter gleichzeitiger B. von trans-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], das sich auch beim Erwärmen der Lsg. bildet. KLASON (I; II). KJ gibt quantitativ trans-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>J<sub>2</sub>]. KLASON (I; II; III). — Gef. 50.00% Pt, 18.41 Cl (ber. 49.81, 18.74). KLASON (I; II).

β) *Zweites Isomeres*. — Nach KLASON *Platosemiaethylsulfinoamminchlorür*, NH<sub>3</sub>:Pt  $\frac{\text{NH}_3\text{Cl}}{(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}\cdot\text{Cl}}$ . — In Lösung. — 1. Man versetzt 10 g cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] mit 100 ccm W., etwas A. und 1 Mol. Aethylsulfid, schüttelt mehrere Tage (völlige Lsg. erfolgt nicht), filtriert und konz. bei gewöhnlicher Temp. — 2. Man versetzt 5.334 g [Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> mit 10 ccm W. und 1 Mol. NH<sub>3</sub> und schüttelt einige Stunden. Gew. des rückständigen [Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> 2.55 g. Da nach der Konz. eine Fällung durch A. oder Ae. nicht gelingt, handelt es sich um das vorliegende Isomere. — Die Lsg. geht bei 40° bis 50° allmählich teilweise in α) über. KJ gibt trans-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S)J<sub>2</sub>] (gef. 34.49% Pt, ber. 35.06). [Analysen fehlen.] KLASON (III, 1358, 1359).

2. *Platochlorid*. *Bzw. Chloroplatoat*. R<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>. — Nach KLASON *Platosemiaminsemiaethylsulfinoamminchlorür-Platinchlorür* 2[(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S = Pt = (NH<sub>3</sub>.Cl)<sub>2</sub>].PtCl<sub>2</sub>. — Man löst 1, α) in möglichst wenig W., gibt A. und darauf die ber. Menge K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> zu, wäscht mit verd. A. und trocknet bei gewöhnlicher Temp. — Grüne kurze Prismen. Verliert bei 108° etwa die Hälfte des Aethylsulfids, indem es hauptsächlich in [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] und [Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> übergeht. W. zers. auch bei gewöhnlicher Temp. allmählich. — Gef. 56.02% Pt, 5.81 N, 8.65 C, 2.73 H (ber. 55.92, 5.35, 9.18, 3.06). KLASON (I, 35; II, 34).

3. *Aethylmercaptid*. RSC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. — Nach KLASON *Platosemiaminmercaptid-semiaethylsulfinoamminchlorür*. (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S = Pt  $\frac{\text{NH}_3\cdot\text{SC}_2\text{H}_5}{\text{NH}_3\cdot\text{Cl}}$ . — Aus gleichen Mol. 1, α)

nd Aethylsulphydrat sehr langsam. — Weißer, dem Al(OH)<sub>3</sub> ähnlicher d. Verliert trocken sehr leicht Aethylsulfin und geht in [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl(SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] ber. HCl entwickelt beim Kochen Mercaptan. KLASON (I, 36; II, 34).

e) Jodoamminaethylsulfinplato-Jodid. [Pt(NH<sub>3</sub>)(S(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S)J]J. *Allein.* — Man versetzt [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(S(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S)]SO<sub>4</sub> mit KJ. — Kryptocrystallinischer Nd. Aeüßerst beständig. Kann ohne Zers. mehrere Stunden auf 160° erhitzt werden. H. LÖNDAHL (*Lunds Årsskr.* 27, (1890/91) II, o. 3, 38).

	Berechnet		LÖNDAHL. Gefunden		
Pt	33.28	34.38	33.14		
N	2.39			3.29	3.39
S	10.9	10.85			
J	43.34		44.12		

β) Mit Platichlorid. [Pt(NH<sub>3</sub>)(S(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S)J]J, PtCl<sub>2</sub>. — Aus Verb. 1. durch K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>. — Graubraunes unl. Pulver. — Gef. 44.38% Pt, 8.01 S, 36.14 Cl - J (ber. 45.78, 7.51, 38.15). LÖNDAHL (*a. a. O.*, 39).

f) Chlorodiamminaethylphosphitplato-Salze. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)Cl] = R. 1. *Chlorid.* RCl. α) *Allein.* — A. ROSENHEIM u. W. LEVY (*Z. anorg. Chem.* 43, (1905) 41) geben der Verb. die Formel [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl], weil beide Cl-Atome ionisiert seien (gef. 15.08 u. 14.42% Cl, ber. für Cl 15.23). Jedoch ließ sich eine Mol.-Gew.-Best. „bei den komplizierten Dissoziationsverhältnissen“ nicht anstellen, vielmehr zeigte es sich, „daß die elektrolytische Dissoziation vollständig anormal verläuft und offenbar sehr schnell hydrolytische Zers. eintritt“ [s. unten die Werte für die Leitfähigkeit], sodaß auch die obigen Werte, trotz Lösen in Eiswasser und sofortiger Titration, bereits durch hydrolytische Zers. gefälscht sein konnten. Die Ionisation nur der Hälfte des Cl [s. unten] und damit auch die Richtigkeit der obigen Formel wurde erwiesen von CH. H. HERTY u. R. O. E. DAVIS (*J. Am. Chem. Soc.* 30, (1908) 1087). Als *Triocäethylphosphitplatinchlorhydrat* mit der Formel P(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>3</sub>PtH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>·2HCl dargestellt [weitere Angaben fehlen bei ihm] von P. SCHÜTZENBERGER (*Compt. rend.* 70, 870) 1414).

1. Man löst [Pt(P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> in NH<sub>3</sub>, läßt die unter Temp.-Erhöhung erhaltene farblose Fl. in der Leere oder bei mäßiger Wärme verdunsten, trocknet durch Abpressen zwischen Papier und reinigt durch eine weite Kristallisation. P. SCHÜTZENBERGER u. C. FONTAINE (*Bull. soc. chim.* [2] 18, (1872) 106; s. a. schon [2] 17, (1872) 386). — 2. Man leitet NH<sub>3</sub> in eine Lsg. von [Pt(P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> in Bzl., SCHÜTZENBERGER u. FONTAINE, ROSENHEIM u. LEVY, drückt die Kristallmasse, zu der die Fl. nach kurzer Zeit geseht, aus und befreit sie vom Bzl. im h. trocknen Luftstrom oder in der Leere, SCHÜTZENBERGER u. FONTAINE, filtriert und krist. aus A. um. ROSENHEIM u. LEVY. Wird nach ROSENHEIM u. LEVY [Einzelheiten im Original] in sehr reinem Zustand erhalten. HERTY u. DAVIS. — 3. Man löst 1 g [Pt(P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> in 75 ccm Bzl., trennt die Lsg. in drei gleiche Teile (α, β, γ) und leitet 45 Minuten lang aus CaO und NH<sub>4</sub>Cl durch allmähliches Erhitzen im Oelbad bis auf 245° gewonnenes NH<sub>3</sub> hindurch. α) Die anfänglich 22° betragende Temp. der Lsg. stieg, als das Oelbad die Temp. von 220° erreicht hatte, allmählich. Als sie nach 20 Minuten auf 40° gekommen war, fiel ein so reichlicher weißer Nd. aus, daß die M. fast gestand. Bei weiterem 25 Minuten langen Einleiten des NH<sub>3</sub> fiel die Temp. der Lsg. allmählich. Man läßt fest verschlossen 2 Wochen stehen, filtriert, preßt zwischen Papier und krist. aus abs. A. um. β) Man verfährt wie bei α), nur daß man die Kristalle gleich nach der Beendigung des Vers. 22 Minuten, nachdem die Temp. des Oelbads 220° erreicht hatte) von der Fl. trennt. Die Maximal-Temp. betrug 44°. Man krist. aus A. um. γ) Man verfährt wie bei β), nur daß man die Temp. der Lsg. konstant auf 6° hält. Die Kristalle

wurden 24 Minuten, nachdem die Temp. des Oelbades 220° erreicht hatte, von der Fl. getrennt. HERTY u. DAVIS (*a. a. O.*, 1088).

Nach (2) farblose prismatische Nadeln, SCHÜTZENBERGER u. FONTAINE, weiß. ROSENHEIM u. LEVY. Sll., SCHÜTZENBERGER u. FONTAINE, ll., ROSENHEIM u. LEVY, in W. und A. Elektrische Leitfähigkeit  $\mu$  von monomolekularen Lsgg. der Verdd.  $\nu$  bei 25° nach ROSENHEIM u. LEVY (*a. a. O.*, 40):

$\nu$	32	64	128	256	512
$\mu$	155.9	160.8	160.4	160.0	162.3;

nach HERTY u. DAVIS:

$\nu$	32	64	128	256	512	1024	2048
$\mu$	95.79	100.13	106.09	113.49	119.70	127.97	138.98

Zeigt gleich nach dem Lösen in W. (im Gegensatz zur Angabe von ROSENHEIM u. LEVY) keine saure Reaktion. HERTY u. DAVIS.

	Berechnet	SCHÜTZENBERGER u. FONTAINE.			ROSENHEIM u. LEVY.		HERTY u. DAVIS.		
		nach	(2)		(2)		(2)		
Pt	41.82	41.8	42.11	5.9	5.61	5.70	41.68	42.30	41.40
N	5.98*)								
NH <sub>3</sub>	7.30						7.19	7.04	7.18
P	6.66						6.26		
C	15.46	14.87					15.09		
H	4.54	4.20					4.79		
Cl (gesamt)	15.22	13.93		14.56			15.06		15.19
Cl (ionis.)	7.61							8.02	7.96

	Berechnet	HERTY u. DAVIS.		
		nach	(3, $\alpha$ )	(3, $\beta$ )
Cl (gesamt)	15.22	15.16	15.17	15.01
Cl (ionisierbar)	7.61	7.66	7.64	7.47
			7.74	7.66
				7.47
				7.49

\*) ber. von SCHÜTZENBERGER u. FONTAINE; die andern ber. Zahlen von ROSENHEIM u. LEVY.

$\beta$ ) Mit Triamminaethylphosphitplatochlorid. RCl<sub>2</sub>[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)]Cl<sub>2</sub>. — S. bei den Tetramminplatosalzen [S. 495].

2. Platinichlorid. Bzw. Chloroplateat. RPtCl<sub>5</sub>.  $\alpha$ ) Allein. — Hat die Formel [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)]PtCl<sub>6</sub>. [S. aber bei Verb. 1.] ROSENHEIM u. LEVY (*a. a. O.*, 39). — Man fällt die Lsg. von RCl<sub>2</sub> mit PtCl<sub>4</sub>, SCHÜTZENBERGER u. FONTAINE (*a. a. O.*, 107), mit H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Fast quantitative Ausbeute. ROSENHEIM u. LEVY. — Hellgelber kristallinischer Nd.; aus h. W. gelbe in der Kälte wl. Prismen. SCHÜTZENBERGER u. FONTAINE. Gelbe dem (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> ähnliche Nadeln. ROSENHEIM u. LEVY.

	Berechnet	SCHÜTZENBERGER u. FONTAINE.		ROSENHEIM u. LEVY.	
		Gefunden		Gefunden	
P	3.87				3.86
Pt	48.70	48.82	48.2		48.12
Cl	26.50				26.33

$\beta$ ) Mit Triamminaethylphosphitplato-Chloroplateat. RPtCl<sub>5</sub>[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)]PtCl<sub>6</sub>. — S. bei den Tetramminplatosalzen [S. 495].

g) Monochlorodianilin- und -ditoluidintriaethylphosphitplato-Chlorid. g<sup>1</sup>) [Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)Cl]Cl. Bzw. Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>.2HCl. — Man erwärmt das Gemisch von Anilin mit der alkoh. Lsg. von 2PtCl<sub>2</sub>.PCl<sub>3</sub> auf dem Wasserbade, läßt erkalten, filtriert von den ausfallenden kleinen gelb-

lichen oder grünlichen Kristallen ab und fällt mit W. — Reichlicher kristallinischer Niederschlag. D. COCHIN (*Compt. rend.* 86, (1878) 1403). [Analysen fehlen.]

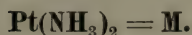
<sup>g</sup>2) [Pt(C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N)<sub>2</sub>(P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)Cl]Cl. Bzw. Pt(C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N)<sub>2</sub>.P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>.2HCl. — Wie g<sup>1</sup>) aus Toluidin. COCHIN.

### I<sup>a</sup>.<sup>4</sup>. Diamminplato-Verbindungen.

#### A. Verbindungen des Typus [PtA<sub>2</sub>X<sub>2</sub>].

##### A<sup>1</sup>. Ammoniakverbindungen.

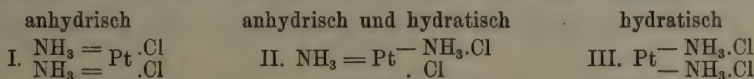
##### Di-x-diamminplatin.



Übersicht: a) Allgemeines, S. 523. — b) Trans-Verbb., S. 524. — c) Cis-Verbb., S. 534. — d) Verbb. unbekannter Konfiguration, S. 542.

a) Allgemeines. — Die Dichloro-Verb. dieser Reihe hat die Formel N<sub>2</sub>[H<sub>6</sub>Pt]Cl<sub>2</sub>, C. WELTZIEN (*Ann.* 97, (1856) 27); Pt“(H<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>.2HCl. ODLING (*Ber.* 3, (1870) 686). — Die Isomerie der beiden existierenden Verbb. der Formel [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] — nach BERZELIUS und CLAUS (NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>, nach GRAHAM und HOFMANN Pt(NH<sub>3</sub>.Cl)<sub>2</sub> — erklärten BLOMSTRAND und CLEVE durch die Annahme, daß in der trans-Verb. beide Cl-Atome mit dem N des NH<sub>3</sub>, in der cis-Verb. das eine mit dem NH<sub>3</sub> und das andere mit dem Pt verbunden seien, also entsprechend den Formeln Pt(NH<sub>3</sub>.Cl)<sub>2</sub> und Cl.Pt.NH<sub>3</sub>.NH<sub>3</sub>.Cl. Diese Auffassung findet CLEVE (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 1870, 883; *K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 10, (1872) No. 9, 71) durch die bei Einw. von Aethylamin und Anilin auf die Chloride der isomeren Base entstehenden Prodd. bestätigt. Beide Formeln kehrte S. M. JÖRGENSEN (*Z. anorg. Chem.* 25, (1900) 375) [Näheres im Original] später um, sodaß danach das trans-Chlorodiamminplatin, das frühere zweite Chlorid von REISET oder Platosamminchlorid nach CLEVE oder β-Platodiammoniakchlorür nach KLASON [s. unten], die asymmetrische Formel, Cl.Pt.NH<sub>3</sub>.NH<sub>3</sub>.Cl, dagegen das cis-Chlorodiamminplatin, das frühere PEYRONÉ'sche Chlorid oder Platosemidiamminchlorid nach CLEVE oder α-Platodiammoniakchlorür nach KLASON, die symmetrische Formel, Pt(NH<sub>3</sub>.Cl)<sub>2</sub>, erhalten sollte.

Eine eigene Theorie über die Konstitution dieser Verbb. (wie überhaupt über die der Platiäke) stellte P. KLASON (*J. prakt. Chem.* [2] 67, (1903) 1; s. a. schon *Ber.* 28, (1895) 1483) auf. Danach könnte NH<sub>3</sub> in diesen Verbb. entweder „anhydriſch“ oder „hydratiſch“ gebunden sein, sodaß die folgenden Verbb. der Formel Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> möglich sind:



Zu bezeichnen seien I. als Platoanaminchlorür, II. als Platosemianaminsemiamminchlorür, III. als Platoaminchlorür. Die Verb. I. bildet sich vielleicht in sehr kleinen Mengen zugleich mit der Verb. II. bei Einw. von NH<sub>3</sub> auf K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>. („Mit Sicherheit“ existieren 3 verschiedene isomere Platomethylsulfinchlorüre.) [Die Verb., der KLASON die Formel ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>, entsprechend der obigen Formel I., zuerteilt, wurde von TSCHUGARFF u. SUBBOTIN (*Ber.* 43, (1910) 1201) als [Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub> erkannt. L.] Verb. II. ist das Platosemidiamminchlorid [die trans-Verb.], III. das Platosamminchlorid [die cis-Verb.], im Gegensatz zu den oben erwähnten Umkehrungen von JÖRGENSEN. Als Mittel zur Entscheidung, ob der Komplex NH<sub>3</sub> = Pt.Cl oder Pt — NH<sub>3</sub>.Cl vorliegt, führt KLASON die folgenden an: 1. Möglichkeit oder Unmöglichkeit von Umlagerungen, 2. Umkehrbarkeit oder Nichtumkehrbarkeit der Rk. bei den Aminchloriden und Ammoniakmercaptiden [Näheres im Original], 3. die verhältnismäßige Leichtigkeit, mit der NH<sub>3</sub>-Komplexe in den Platinammoniak-Verbb. durch HCl in NH<sub>4</sub>Cl übergehen, 4. Rk.-Geschwindigkeit bzw. elektrisches Leitvermögen.

Gegen die von WERNER angenommene geometrische Isomerie der Verbb. Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bzw. Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> spricht ihr grundverschiedenes Verhalten gegen Alkylsulfhydrate bzw. die Tatsache, daß die Verss. von JÖRGENSEN, auf die sich WERNER stützt, nicht richtig

sind, weil Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit Pyridin eine andere Verb. gibt wie Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit NH<sub>3</sub>. [Weitere Angaben im Original.] P. KLASON (*Ber.* 28, (1893) 1484; s. a. *J. prakt. Chem.* [2] 67, (1903) 15). Nach WERNER müßten sich die Radikale des Typus [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>X<sub>2</sub>] völlig neutral verhalten, während [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>] alle charakteristischen Eigenschaften einer starken Base besitzt. A. COSSA (*Atti di Torino* 32; *Gazz. chim. ital.* 27, (1897) II, 11; *Z. anorg. Chem.* 14, (1897) 371).

b) Trans-Verbindungen. *Bzw. Platosammine. Uebersicht:* 1. Allgemeines, S. 524. — 2. Oxo- und Dihydroxo-Verb., S. 524. — 3. Dinitrito-Verb., S. 524. — 4. Dinitrato-Verb., S. 526. — 5. Sulfito-Verb., S. 526. — 6. Sulfato-Verb., S. 528. — 7. Dichloro-Verb., S. 528. — 8. Hydrosulfitochloro-Verb., S. 530. — 9. Ammoniumsulfitochloro-Verb., S. 531. — 10. Dibromo-Verb., S. 531. — 11. Dijodo-Verb., S. 531. — 12. Hydroxalato-Verb., S. 531. — 13. Dicyano-Verb., S. 532. — 14. Mercaprido-Verb., S. 532. — 15. Dithodano-Verb., S. 533.

1. *Allgemeines.* — Die Verb. dieser Reihe werden gewöhnlich aus trans-[MCl<sub>2</sub>] dargestellt, das (ebenso wie auch andere Verb. dieser Reihe) beim Erhitzen der entsprechenden Tetramminplatosalze durch Verlust von 2 Mol. NH<sub>3</sub> entsteht. Umgekehrt aber nehmen mehrere Verb. des Typus trans-[MX<sub>2</sub>] beim Kochen ihrer Lsgg. mit NH<sub>3</sub> 2 Mol. NH<sub>3</sub> auf und gehen in Tetramminplatosalze über. Cl, Br, J, HClO, FeCl<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> und andere Oxydationsmittel verwandeln trans-[MX<sub>2</sub>] in Tetra-x-diamminplatin, [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>X<sub>4</sub>]. [Andere Rkk. s. besonders bei trans-[M(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>].] S. M. JÖRGENSEN (*ds. Handb.*, 6. Aufl., III, 1090). Sämtliche Verb. des Typus trans-[MX<sub>2</sub>] lösen sich in mäßig erwärmtem NH<sub>3</sub> unter B. der entsprechenden cis-Verbindungen. W. ODLING (*Chem. N.* 21, (1870) 291; *Proc. Roy. Inst.* 6, (1872) 176; *Ber.* 3, (1870) 685).

2. *Oxo- und Dihydroxo-Verbindung.* 2<sup>a</sup>. *Oxo-Verbindung.* [MO]. — Hinterbleibt beim Erhitzen von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](OH)<sub>2</sub> auf 110°. — Graue M. Zers. sich in einer Retorte bei 195° ruhig in N, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O und Pt (gef. 3.7% N, ber. 3.76). Erglüht bei Luftzutritt unter Zischen, wenn man an einem Punkte auf 200° erhitzt. Unl. in W. und NH<sub>3</sub>. Säuren liefern verpuffende, in W. unl., sonst nicht näher untersuchte Salze. REISET (*Ann. Chim. Phys.* [3] 11, (1844) 423).

2<sup>b</sup>. *Dihydroxo-Verbindung.* [M(OH)<sub>2</sub>]. — *Reiset's zweite Base.* Nach GERHARDT (*Ann.* 76, (1850) 307) *Platosammim* mit der Formel eines Ammoniumhydroxyds, in dem 2 H durch Pt ersetzt sind, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Pt.2OH. Nach KOLBE u. GRIMM *Platammoniumoxydhydrat*.

α) *Wasserfrei.* — Obwohl ODLING nicht angibt, wie das zur Darst. des [M(SO<sub>4</sub>)] angewendete [MCl<sub>2</sub>] bereitet wurde, deutet die von ihm hervorgehobene sehr große Schwerlöslichkeit doch auf trans-[M(OH)<sub>2</sub>] hin. JÖRGENSEN. — Aus [M(SO<sub>4</sub>)] durch Ba(OH)<sub>2</sub>. — Leicht kristallisierbar. Außerst ll. in W. Die Lsg. reagiert stark alkal., treibt NH<sub>3</sub> aus, zieht CO<sub>2</sub> aus der Luft an, neutralisiert Säuren und zers. Metallsalze, wobei die Ndd. meist aus Doppel-Verb. bestehen. ODLING.

β) *Mit 2 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Aus [M(SO<sub>4</sub>)] und Ba(OH)<sub>2</sub>. — Nadeln. Zll. Die Lsg. reagiert schwach, aber deutlich sauer. — Gef. 64.56% Pt, 11.82 H<sub>2</sub>O (ber. 65.21, 12.04). P. KLASON (*Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* [II] 28, (1902) No. 6, 29; *J. prakt. Chem.* [2] 67, (1903) 27).

3. *Dinitrito-Verbindung.* 3<sup>a</sup>. *Allein.* [M(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]. — Nach LANG *Platammoniumnitrit*. — 1. Durch Erhitzen von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> auf 140° bis 150°, unter Verlust der Hälfte des NH<sub>3</sub> (gef. 8.32%, ber. 8.63). LANG (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 5, (1867) No. 5, 9). — 2. Man digeriert trans-[MJ<sub>2</sub>] mit AgNO<sub>2</sub> in der Wärme, zieht die Verb. durch Kochen aus und trocknet über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Dann entweicht auch bei 100° kein W. mehr. LANG. — 3. Man leitet die aus Stärke und HNO<sub>3</sub> erzeugten roten Dämpfe durch die Lsg. von trans-[M(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], wobei sich die Fl. blau färbt und bald ein Nd. der Verb. ausfällt. P. T. CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 10, (1872) No. 9, 21). — 4. Man kocht trans-[MCl<sub>2</sub>]

mit KNO<sub>2</sub>, das schwach durch Essigsäure angesäuert ist. CLEVE. Das so erhaltene stets chlorhaltige Prod. wird mehrmals aus sd. W. unter Zusatz von NaNO<sub>2</sub> umkrist. L. RAMBERG (*Z. anorg. Chem.* **83**, (1913) 38 [I]). — 5. Man fällt eine Lsg. von K<sub>2</sub>Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O mit NH<sub>3</sub>. M. VÈZES (*Bull. soc. chim.* [3] **27**, (1902) 933). — 6. Bleibt als Rückstand bei mehrtägiger Einw. einer Mischung von konz. wss. NH<sub>3</sub> mit dem gleichem Vol. A. auf [Pt(C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>N)(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]H.C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>N. K. A. HOFMANN u. K. BUCHNER (*Ber.* **42**, (1909) 3393). [Es ist fraglich, ob so die trans- oder cis-Verb. gewonnen wird.]

Nach (3) und (4) weißes Kristallpulver. CLEVE. Nach (5) u. Mk. Haufwerk farbloser sehr feiner Nadeln. VÈZES. Nach (6) farblose perlmutterglänzende Blättchen. HOFMANN u. BUCHNER. Auch chlorhaltig völlig farblos. RAMBERG (1). Aus h. W. kleine [zuweilen sehr flache, CLEVE] vierseitige Prismen mit vierflächiger Zuspitzung. LANG. — Ueber 100° unverändert, detoniert bei etwa 240° schwach. LANG. Detoniert nach dem Waschen und Trocknen beim Erhitzen unter Rotglut und hinterläßt Platin. VÈZES. — Swl. in k., wl. [ll., CLEVE] in sd. Wasser. LANG; VÈZES. Löslichkeit bei 25° 0.63 g in 1 l. Die chlorhaltige Verb. ist viel leichter l. in Wasser. RAMBERG (I; *Ber.* **46**, (1913) 2359). Unl. in A. NH<sub>3</sub> löst in der Wärme etwas leichter als W., ohne daß die Verb. in [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> übergeht. LANG. Liefert nach der Auffassung als (H<sub>3</sub>N:NO.O)<sub>2</sub>Pt Additions-Verbb., so (H<sub>3</sub>N:NO.O)<sub>2</sub>PtBr<sub>2</sub> und (H<sub>3</sub>N:NO.O)<sub>2</sub>PtSO<sub>4</sub>. [S. diese beiden.] C. W. BLOMSTRAND (*Ber.* **2**, (1869) 204; *Bull. soc. chim.* [2] **13**, (1870) 144). — HNO<sub>3</sub> löst beim Kochen unter Entw. roter Dämpfe. Die Lsg. liefert beim Abdampfen große farblose Kristalle von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> färbt vorübergehend grünlich, wird zu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oxydiert und liefert trans-[M(SO<sub>3</sub>)]. CLEVE. Konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entwickelt rotgelbe Dämpfe, LANG; färbt blau. W. löst die blaue Verb. zu einer blauen oder grünlichen Fl., die beim Kochen unter Entw. roter Dämpfe farblos wird. HCl greift schon in der Kälte, obwohl träge, an, LANG, färbt zuerst blau, dann grün, gibt rote Dämpfe, dann gelbe Kristalle, anscheinend Oktaeder von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]. Br bildet unmittelbar [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>]. CLEVE. HgNO<sub>3</sub> wird durch die h. Lsg. unter Abscheidung von grauschwarzem Hg zers. LANG.

		LANG. (Mittel)
Pt	198	61.10
2NH <sub>3</sub>	34	10.49
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	92	28.41
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	324	100.00

			CLEVE.	VÈZES.	HOFMANN u. BUCHNER.
			(3)	(4)	(5)
Pt	198	61.10	60.61	61.45	60.76
6H	6	1.85	2.02		
4N	56	17.29	17.24		17.02
4O	64	19.76			
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	324	100.00			

3<sup>b</sup>. Mit Platonitrit. Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>[M(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]. — Nach LANG Platanmoniumnitrit mit Platonitrit. — 1. Bei 230° bis 240° gibt [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub> [S. 434] unter gleichzeitiger tieferer Zers. NH<sub>3</sub> ab und hinterläßt einen schwarzen Rückstand. Man zieht mit h. W. aus, läßt die strohgelbe Fl. erkalten und trocknet über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 2. Man erwärmt Ag<sub>2</sub>Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub> mit trans-[MCl<sub>2</sub>], zieht mit sd. W. aus, läßt erkalten und trocknet über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — Goldgelbe kleine glänzende Schuppen. Bei 100° unverändert; bei 250° bis 260° zers. In k. W. langsam und wl., leichter l. in h. mit strohgelber Farbe. NH<sub>3</sub> löst etwas leichter als W. Die farblose Lsg. setzt beim Erkalten cis- und trans-[M(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] ab. Kalte Säuren, auch konz., zers. äußerst langsam. Verhält sich sonst wie [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>. LANG.

			LANG (Mittel).	
2Pt	396	64.51	64.17	
2NH <sub>3</sub>	34	5.54	5.29	
2N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	182	29.85		
<hr/>				
Pt <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	612	100.00		

4. *Dinitrato-Verbindung*. [M(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. — Durch doppelte Umsetzung von AgNO<sub>3</sub> und trans-[MJ<sub>2</sub>], REISET (*Ann. Chim. Phys.* [3] 11, (1844) 426), CLEVE (*a. a. O.*, 20), oder trans-[MCl<sub>2</sub>]. CLEVE. [Bei Anwendung der Cl-Verb. ist es unmöglich, ein silberfreies Prod. zu erhalten. L. RAMBERG (*Z. anorg. Chem.* 83, (1913) 36 [I].)] Man läßt in der Wärme mit AgNO<sub>3</sub>, CLEVE, oder in der Leere, REISET, verdunsten und trocknet bei 100°. CLEVE. — Hellgelbe kristallinische Kruste, u. Mk. anscheinend aus kleinen Nadeln, CLEVE; fast weiße Kristallkrusten. REISET. Erhitzen zers. fast augenblicklich unter Entw. roter Dämpfe und Hinterlassung einer Vegetation von Platin. REISET. Einigermaßen ll., aber sehr langsam, in w. Wasser. CLEVE. Die Lsg. reagiert stark sauer und wird durch NH<sub>3</sub> in [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> umgewandelt. REISET. Ueber die Abgabe von NH<sub>3</sub> bei der Dest. mit NaOH im Vergleich mit anderen Platiaken s. RAMBERG (*Ber.* 46, (1913) 2362). Die Dämpfe von Untersalpetersäure färben blau und fallen in kurzer Zeit trans-[M(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]. Cl und Königswasser geben [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]. Ebenso wirkt FeCl<sub>3</sub>, das sich dabei zu FeCl<sub>2</sub> reduziert. Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> gibt nach kurzer Zeit hellgelbe, fast farblose vierseitige Prismen. K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> färbt die Lsg. nach einigen Stunden grünlich, K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> bräunlichrot. K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> und K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> fällen dunkelbraun, amorph. Na<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> färbt die Lsg. dunkelbraun, fast schwarz, und scheidet Kristalle von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] ab (gef. 54.96% Pt, 35.6 Cl; ber. 52.95, 37.96), die mit wenig grünem Nd. gemischt sind. CLEVE.

				CLEVE.	REISET.	
Pt	197.88	55.60	55.35		55.40	55.45
H	6.00	1.69		1.79		
N	56.00	15.74		15.65	15.64	
O	96.00	26.97				
<hr/>						
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	355.88	100.00				

5. *Sulfito-Verbindung*. 5<sup>a</sup>. *Allein*. [M(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], H<sub>2</sub>O. — Nach CLEVE *Platosamminsulfit*. — Man leitet SO<sub>2</sub> durch die sd. Lsg. von [M(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], wobei sich die Fl. vorübergehend grünlich färbt, dampft im Wasserbade ein, wobei ein dickes, viel H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enthaltendes Oel zurückbleibt, fügt A. zu, löst den weißen Nd. nach dem Waschen mit A. (leicht) in W. und verdampft die Lsg. — Farblose kleine in W. ll. Nadeln. Die Lsg. wird erst nach Zusatz von Chlorwasser durch BaCl<sub>2</sub> gefällt. — Gef. 59.87% Pt, 10.39 S (ber. 60.00, 9.70). P. T. CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 10, (1872) No. 9, 23).

5<sup>b</sup>. *Mit Sulfiten*. α) (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>[M(SO<sub>3</sub>)]. — Nach CLEVE *Platosamminammoniumsulfit*. — Bei Einw. von überschüssigem (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> auf [MCl<sub>2</sub>]. PEYRONE (*Ann.* 61, (1847) 180). Man löst [MCl<sub>2</sub>] in Anteilen in (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, fällt die farblose Lsg. mit A., löst das weiße Kristallpulver in W., läßt die Lsg. langsam verdunsten und trocknet bei 100°. — Farblose rhombische Schuppen, oft auch Zwillinge. L. in W. Oxydation mit Königswasser liefert gelbe Oktaeder von trans-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]. CLEVE (*a. a. O.*, 25).

			CLEVE.		
4NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> , O <sub>6</sub>	166	38.79			
Pt	198	46.25	45.53	45.91	
2S	64	14.96	15.08	15.13	
<hr/>					
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> [Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (SO <sub>3</sub> )]	428	100.00			



β) Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>[M(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 5½H<sub>2</sub>O. — Man sättigt etwa 10%ige H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>-Lsg. mit SO<sub>2</sub>, neutralisiert, nachdem die Farbe hellgelb geworden ist, mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, wäscht den Nd. drei- bis viermal mit k. W. durch Dekantieren, löst ihn unter Erwärmen auf dem Wasserbad in nicht zu viel HCl, versetzt mit 20%ig. NH<sub>3</sub>, bis der anfangs entstandene Nd. sich wieder gel. hat, filtriert, läßt erkalten, engt ein und krist. aus h. W. um. W. HABERLAND u. G. HANEKOP (*Ann.* 245, (1888) 235). — Farblose glasglänzende rhombische, selten nach beiden Enden der Vertikalachse ausgebildete, gewöhnlich aufgewachsene Kristalle mit meist sehr ausgedehnten Endflächen, sodaß Tafeln mit zugeschärften Kanten entstehen. HABERLAND u. HANEKOP. Rhombisch bipyramidal. a : b : c = 0.8731 : 1 : 1.4456. Kombination c{001}, o{111}, nach ersterem tafelförmig, beim Umkristallisieren aus h. W. letzteres vorherrschend. (111):(1̄1̄) = \*72° 33'½', (111):(1̄1̄) = 86° 43', (111):(11̄) = \*48° 52'. Negative Doppelbrechung; Achsenebene a{100}, Achse b erste Mittellinie. TORNUST (*Z. Kryst.* 19, (1891) 370). Nach P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig 1908, II, 304). Verliert bei 100° etwa 3½ Mol. H<sub>2</sub>O (gef. 12.24 bis 12.31%; ber. 11.79) neben NH<sub>3</sub> und SO<sub>2</sub>; bei 135° 5 Mol. Hinterläßt beim Glühen ein Gemenge von Pt und Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (in dessen S die Hälfte des gesamten vorhandenen steckt). Konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zers. unter Entw. von SO<sub>2</sub>, NaOH beim Kochen unter Entw. von NH<sub>3</sub>. In 100 ccm sind bei 20° 5.52 g (nach Abkühlen der gesättigten Lsg. in sd. W.) bzw. 5.37 g (durch mehrtägiges Schütteln mit überschüssigem Salz bei 20°) löslich. HABERLAND u. HANEKOP.

	HABERLAND.			HANEKOP.		
Na <sub>2</sub> O	62.09	11.62	11.69	11.65		11.61
Pt	194.95	36.49	36.67	36.51	36.61	36.59 36.62 36.42
2N	28.09	5.26		5.03		5.06 5.38
2S	64.15	12.01				11.99
17H	17	3.18				
10½O	168	31.44				

Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 5½H<sub>2</sub>O 534.28 100.00

γ) BaSO<sub>3</sub>[M(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 3H<sub>2</sub>O. — Nach CLEVE *Platosamminbaryumsulfid*. — Man gibt Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> zu α und trocknet neben H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — Farbloser Nd. von farblosen mkr. sternförmig gruppierten Nadeln. Hinterläßt beim Verdampfen mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Glühen 73.95% (ber. 73.93) Pt und BaSO<sub>4</sub>. — Gef. 23.97% Ba, 32.33 Pt, 11.14 S (ber. 23.50, 33.95, 10.98). CLEVE (*a. a. O.*, 26).

δ) (UO<sub>2</sub>)SO<sub>3</sub>[M(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. — Nach CLEVE *Platosamminuranylsulfid*. — δ<sup>1</sup>) *Wasserfrei*. — Aus δ<sup>2</sup>) bei 100°. Hinterläßt bei starkem Glühen 70.78% eines Gemisches von Pt und U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (ber. 70.48). — Gef. 28.24% Pt, 9.16 S (ber. 29.03, 9.38). CLEVE (*a. a. O.*, 28).

δ<sup>2</sup>) *Mit 1 Mol. H<sub>2</sub>O*. — Aus Uranyl nitrat und wss. α). — Gelber voluminöser Nd., der sich bald in ein schweres Kristallpulver verwandelt. Wird nach dem Trocknen neben H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 100° wasserfrei. — Gef. 2.69% H<sub>2</sub>O (ber. 2.58). CLEVE.

ε) MnSO<sub>3</sub>[M(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 4H<sub>2</sub>O. — Nach CLEVE *Platosamminmanganosulfid*. — Aus konz. Lsgg. von MnCl<sub>2</sub> und α). — Weißliches schweres Kristallpulver von mkr. vierseitigen Prismen mit zwei oder vier Endflächen. Nach dem Trocknen neben H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 100° unverändert. Hinterläßt bei starkem Glühen 52.40% eines Gemisches von Pt und Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (ber. 52.85). CLEVE (*a. a. O.*, 26).

ζ) ZnSO<sub>3</sub>[M(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 6H<sub>2</sub>O. — Nach CLEVE *Platosamminzinksulfid*. — Aus ZnCl<sub>2</sub> und α). Man trocknet neben H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — Kleine Tafeln oder Prismen mit einer Fläche oder zweien am Ende. Verliert nichts neben H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, bei 100° etwa 5 Mol. H<sub>2</sub>O (gef. 16.56%; ber. 15.93). Hinterläßt bei starkem Glühen 49.25% eines Gemisches von Pt und ZnO (ber. 49.38). — Gef. 33.98% Pt, 11.51 Zn (ber. 35.04, 11.51). CLEVE (*a. a. O.*, 27).

η) PbSO<sub>3</sub>[M(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>],7H<sub>2</sub>O. — Nach CLEVE *Platosamminbleisulfid*. — Man fällt wss. α) mit wss. Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. — Weißer kristallinischer Nd., der nach dem Trocknen bei 100°, Befeuhten mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Glühen 81.64% eines Gemenges von Pt und PbSO<sub>4</sub> hinterläßt (ber. 81.21). CLEVE (*a. a. O.*, 29).

θ) NiSO<sub>3</sub>[M(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>],7H<sub>2</sub>O. — Nach CLEVE *Platosamminnickelsulfid*. — Aus α) und wss. Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Man trocknet an der Luft oder bei 100°. — Blaß bläuliches oder grünliches, aus mkr. Blättchen bestehendes Kristallpulver. Hinterläßt beim Glühen 47.31% eines Gemenges von Pt und NiO (ber. 47.30). — Gef. 10.23% Ni, 33.78 Pt, 11.45 S (ber. 10.23, 34.31, 11.09). CLEVE (*a. a. O.*, 27).

ι) CoSO<sub>3</sub>[M(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>],6H<sub>2</sub>O. — Nach CLEVE *Platosammincobaltsulfid*. — Aus α) und wss. CoCl<sub>2</sub>. — Rosenrote kleine Kristalle. Swl. in W. Verliert neben H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kein H<sub>2</sub>O. Liefert beim Befeuhten mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Glühen 62.76% eines Gemenges von CoSO<sub>3</sub> und Pt (ber. 63.14). CLEVE (*a. a. O.*, 28).

κ) CuSO<sub>3</sub>[M(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>],5H<sub>2</sub>O. — Nach CLEVE *Platosammincuprisulfid*. — Aus α) und wss. Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> nach einigem Stehen. — Hell bläulichgrüne schief abgeschnittene Nadeln. Verliert in lufttrockenem Zustand nichts neben H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, bei 100° 4 Mol. H<sub>2</sub>O (gef. 13.23%; ber. 13.20). Swl. in W.; l. in HCl mit brauner Farbe. Königswasser erzeugt hellgelbe Oktaeder, wahrscheinlich von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>. — Gef. 51.16% Pt + CuO, 12.48 S, 13.23 H<sub>2</sub>O (ber. 50.87, 11.73, 13.20). CLEVE.

λ) Ag<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>[M(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>],H<sub>2</sub>O. — Nach CLEVE *Platosamminsilbersulfid*. — Aus α) und AgNO<sub>3</sub>. Man trocknet bei 100°. — Schneeweißes Pulver, das sich unter der Mutterlauge bald in mkr. moosähnliche kristallinische Aggregate verwandelt. Gibt beim Erhitzen mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 81.78% eines Gemenges von Pt und Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (ber. 81.46). — Gef. 34.17% Ag, 32.55 Pt, 10.21 S (ber. 34.50, 31.63, 10.23). CLEVE (*a. a. O.*, 25).

6. *Sulfato-Verbindung*. [M(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>],H<sub>2</sub>O. — Nach CLEVE *Platosamminsulfat*. — Man kocht [M<sub>2</sub>], da die Zers. sehr langsam erfolgt, längere Zeit mit wss. Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und dampft ab, wobei nur schwierig Kristallisation zu erzielen ist. Auch aus [MCl<sub>2</sub>]. CLEVE (*a. a. O.*, 22). Bei Anwendung des Cl-Verb. nie silberfrei. L. RAMBERG (*Z. anorg. Chem.* 83, (1913) 36). — Weißes Kristallpulver, REISET (*Ann. Chim. Phys.* [3] 11, (1844) 426); weißgelbe undeutliche Kristallmasse. CLEVE. Das lufttrockene Salz verliert bei 120° nicht an Gew. und gibt das H<sub>2</sub>O überhaupt nicht ohne völlige Zers. ab. Wl. in k, leichter l. in h. W. Die Lsg. reagiert stark sauer. REISET. Lösliche Chloride fallen selbst aus der verd. Lsg. gelbes [MCl<sub>2</sub>]. REISET, CLEVE, Königswasser gelbe Oktaeder, die dem trans-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] ähneln. NH<sub>3</sub> löst leicht unter B. von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]SO<sub>4</sub>. Jodtinktur scheidet schwarzes pulveriges trans-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>J<sub>4</sub>] ab. Ähnlich verhalten sich Cl und Brom. CLEVE.

			REISET.		CLEVE.	
Pt	198	57.22	57.09	57.00	58.13	57.60
2N	28	8.09	7.91			
S	32	9.25	9.22		9.72	
8H	8	2.32				
5O	80	23.12				
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ],H <sub>2</sub> O	346	100.00				

Das von CLEVE untersuchte Salz enthielt eine Spur Ag, die sich nicht entfernen ließ.

7. *Dichloro-Verbindung*. [MCl<sub>2</sub>]. 7<sup>a</sup>. *Allein*. α) *Gelb*. — Nach CLEVE *Platosamminchlorid*. Nach KLASON *β-Diammoniakchlorür*. — Wie bei der cis-Verb. zeigt auch hier die Unters. der elektrischen Leitfähigkeit [Zahlen im Original und unten], daß eine undissoziierte Verb. vorliegt. A. WERNER u. CH. HERTY (*Z. physik. Chem.* 38, (1901) 348). — 1. Durch Einw. von HCl auf [M(OH)<sub>2</sub>]. W. ODLING

(*Chem. N.* 21, (1870) 291; *Ber.* 3, (1870) 682; *Proc. Roy. Inst.* 6, (1872) 176). — 2. Aus PtCl<sub>2</sub> und NH<sub>3</sub>. ODLING. — 3. Man erhitzt unter stetem Umrühren [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> auf etwa 250°, so lange sich NH<sub>3</sub> entwickelt, und bis sich Nebel von NH<sub>4</sub>Cl zeigen. REISET (*Compt. rend.* 18, (1844) 1103; *Ann. Chim. Phys.* [3] 11, (1844) 417); PEYRONE (*Ann.* 51, (1845) 15). Apparatives hierzu, das eine Ausbeute von 98% an gewaschenem Rohprodukt, 93% der umkrust. Verb. gewinnt läßt, bei L. RAMBERG (*Z. anorg. Chem.* 83, (1913) 35 [I]). Der gelbe Rückstand wird durch zweimaliges Umkristallisieren aus h. W., PEYRONE, oder leichter durch Umwandlung in [M(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (mittels AgNO<sub>3</sub>) und Fällen des Filtrats durch HCl [s. (5)], CLEVE (*a. a. O.*, 15), gereinigt. — 4. Man dampft [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> mit stark überschüssiger HCl zur Trockne ab und zieht NH<sub>4</sub>Cl durch W. aus. PEYRONE. — 5. Durch Fällen von [M(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] oder [M(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>], H<sub>2</sub>O mit HCl oder Alkalichlorid-Lsg. REISET. — 6. Grünes [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub> löst sich bei längerem Kochen mit der konz. Lsg. von NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder NH<sub>4</sub>Cl und scheidet sich beim Erkalten als trans-[MCl<sub>2</sub>] [oder cis-[MCl<sub>2</sub>]?], JÖRGENSEN (*ds. Handb.*, 6. Aufl., III, 1114)] ab. REISET. Es handelt sich dabei um die B. von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][Pt(NH<sub>3</sub>)Cl<sub>3</sub>]<sub>2</sub>. [S. 445.] A. COSSA (*Gazz. chim. ital.* 20, (1890) 725; *Ber.* 23, (1890) 2503; *Atti di Torino Mem.* [2] 41, (1891) 1; *Atti dei Linc. Rend.* [4] 7, (1891) I, 3). — 7. Als Haupt-Prod. bei der Zers. von trockenem (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> durch Erhitzen auf 170°, neben sehr wenig cis-[MCl<sub>2</sub>]. S. M. JÖRGENSEN (*Z. anorg. Chem.* 25, (1900) 365).

Nach (1) gelb, kristallinisch; nach (2) sehr schwach gelblich, fast weiß. ODLING. Nach (3) schwefelgelbes, anscheinend aus mkr. Oktaedern bestehendes Pulver. CLEVE. Aus h. konz. Lsg. scheinbar flockiger, in Wahrheit kristallinischer Nd., beim langsamen Erkalten deutliche Nadeln. ODLING. Rhombische Blätter, die parallel den Diagonalen Auslöschung zeigen, und, da der etwa 70° betragende spitze Winkel an vielen Kristallen symmetrisch abgestumpft ist, häufig wie hexagonale Platten aussehen. A. COSSA (*Ber.* 23, (1890) 2504). — Zers. sich erst bei etwa 270° in NH<sub>4</sub>Cl, HCl, N und Platin. PEYRONE. Swl. in k. W., beträchtlich mehr l. in h., ODLING, 1 T. in 140 T. sd. W., PEYRONE (*Ann.* 61, (1847) 180), in 130 T. sd., 4472 T. W. von 0°. Die Lsg. enthielt eine sehr geringe Menge [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl]Cl. CLEVE. Löst sich in W. so außerordentlich langsam, daß man die Lsg. nur durch längeres Erwärmen erhalten kann, wodurch es aber unmöglich wird, den Anfangswert der Leitfähigkeit zu bestimmen. Die Leitfähigkeit beträgt nach Erreichung des Gleichgewichtszustandes für v=500: 22.61, für v=1000: 22.42. A. WERNER u. A. MIOLATI (*Z. physik. Chem.* 12, (1893) 50; s. a. 14, (1894) 506). Ll. in sd. NH<sub>3</sub> unter B. von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>. CLEVE. Ueber die Abgabe von NH<sub>3</sub> bei der Dest. mit NaOH im Vergleich zu andern Platiaken s. RAMBERG (*Ber.* 46, (1913) 2362). Anilin bzw. Aethylamin liefert die Verb. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> bzw. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>. Beim Erhitzen l. in HNO<sub>3</sub> unter Entw. von roten Dämpfen. Die Lsg. scheidet beim Abkühlen gelbe Kristalle von unbekannter Zus. aus. Cl oder Königswasser oder KClO<sub>3</sub> und HCl geben kleine glänzende zitronenfarbige quadratische Oktaeder von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>. Br liefert ein schwarzes Pulver eines Gemisches der Verb. und von [MBr<sub>2</sub>]. Entsprechend wirkt Jod. Ueberschüssiges KCN löst unter Entw. von NH<sub>3</sub>; die Lsg. gibt beim Verdunsten Nadeln von K<sub>2</sub>Pt(CN)<sub>4</sub> mit prachtvoll blauer Fluoreszenz. CLEVE. Beim Verreiben mit Ag<sub>2</sub>O erhält man eine farblose alkal. reagierende Fl., die (nach dem Neutralisieren mit HCl bei niedriger Temp.) erst nach längerem Stehen, Erwärmen oder Versetzen mit überschüssiger konz. HCl gelb wird und das trans-[MCl<sub>2</sub>] wieder abscheidet. Läßt sich kaum anders wie durch die Annahme von Roseo-Salz [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]X<sub>2</sub> in der Lsg. erklären. A. WERNER (*Z. anorg. Chem.* 8, (1895) 159). AgNO<sub>3</sub> fällt AgCl, doch nicht sogleich quantitativ. Kleine Spuren Cl bleiben stets in der Lsg. Die Lsg. gleicher Mol. der Verb. und von AgNO<sub>3</sub> scheidet

beim Abkühlen erst einen Nd. von [MCl<sub>2</sub>], dann beim Verdunsten von [M(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] aus. CLEVE. Xanthogenamid gibt beim Erwärmen in Ggw. von W. eine braungelbe Lsg., aus der sich beim Erkalten farblose rhombische Blättchen eines gemischten Salzes ausscheiden, das gleichzeitig Xanthogenamid und NH<sub>3</sub> enthält. N. KURNAKOFF (*J. prakt. Chem.* [2] 51, (1895) 254).

		PEYRONE.	CLEVE.	PEYRONE.	REISET.
		nach (3)	(3)	(4)	(5) (6)
Pt	198	65.36	65.11	64.96	64.93 65.41
2N	28	9.24			
6H	6	1.98	2.10	2.2	
2Cl	71	23.42		22.94	
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	303	100.00			

Die analysierten Prodd. waren bei 100° getrocknet.

β) *Lederbraun*. — [Vgl. 13, α), S. 445 und d, 1, S. 542.] — Hat die Formel Pt(NH<sub>3</sub>·ClCl)(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt. E. KOEFOED (*Studier i Platosoforbindingerne, Kopenhagen 1888*, 10 [I]; *Danske Vidensk. Selsk. Skrift.* [6] *naturv. og mathem. Afdel.* 4, (1886/88) 400 [II]). — 1. Man kocht [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub> in starkem NH<sub>3</sub> im bedeckten Kolben auf dem Sandbad, filtriert, verdampft auf dem Wasserbad zur Trockne, dampft den trocknen gelben etwas perlmutterglänzenden Rückstand mehrmals mit HCl (D. 1.19) ein, krist. aus sd. W. um, wäscht aus und trocknet bei 100°. KOEFOED (I, 5; II, 395). — 2. Man kocht die durch Eindampfen konz. Lsg. von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub> in NH<sub>3</sub> nicht zu lange mit verd. HCl. In keinem Fall erhält man quantitative Ausbeuten, denn die wss. Lsg. enthält stets eine bedeutende Menge von unverändertem [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>, da sie mit K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> einen starken Nd. von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub> und bei weiterem Zusatz recht beträchtliche Mengen von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl]<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> gibt. Ferner liefert KJ einen reichlichen schwarzen Nd. von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>J<sub>2</sub>], sodaß beim Kochen mit der HCl ein Teil des Pt durch den O der Luft in Pt<sup>+++</sup> übergegangen ist. KOEFOED. — 3. Man kocht gelbes [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> [Verb. β) auf S. 439] mit starker HCl. KOEFOED (I, 10; II, 400). — *Lederbraun*, zwl. in W., doch bedeutend leichter l. als α). Neigt zur B. übersättigter Lsgg. Geht beim Kochen mit W. in α) über, um so schneller, je länger es vor dem Kochen gestanden hat. Enthält das W. HCl, so erfolgt die Umwandlung langsamer. Königswasser oder HCl und KMnO<sub>4</sub> liefern gewöhnliches [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> gibt kleine gelbe Nadeln eines Doppelsalzes, während die entsprechende mit α) erhaltene Verb. aus farblosen rhombischen Nadeln besteht. KJ liefert das Jodid. KOEFOED (I, 6; II, 396).

	Berechnet	KOEFOED.
		Gefunden
		(1)
Pt	64.97	nach 64.47 64.92
Cl	23.65	23.43 23.46

7<sup>b</sup>. *Mit Ammoniumchlorid*. 2NH<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>[MCl<sub>2</sub>]? — Enthält wahrscheinlich eine Pt<sup>+++</sup>-Gruppe, da es beim Umkristallisieren unmittelbar [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> liefert. Gegen die Auffassung eines Doppelsalzes aus (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> und NH<sub>4</sub>Cl sprechen auch Löslichkeit und Leitfähigkeit [s. unten]. H. u. A. EULER (*Ber.* 37, (1904) 2392). Ist sehr wahrscheinlich [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> [s. dieses], das durch spurenweise vorhandene Beimengungen rot gefärbt ist. N. KURNAKOFF (*J. prakt. Chem.* [2] 52, (1895) 188). — Entsteht jedesmal, wenn eine viel NH<sub>4</sub>Cl enthaltende Lsg. von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> zur Kristallisation verdampft wird. Trocknen bei 100°. GRIMM (*Ann.* 99, (1856) 95). — Dunkelrotes Kristallpulver. Einmal wurden sehr deutliche rubinrote Quadratoctaeder beobachtet. Wl. in k., leichter l. in h. W. Scheidet sich aber aus letzterem nicht unverändert ab. GRIMM. In 1 l W. lösen sich 3.5 g bei 18°. Leitfähigkeit der gesättigten Lsg. bei 18°: 0.0016. H. u. A. EULER. A. löst nicht; NH<sub>3</sub> und (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> lösen vollständig. Ag-Lsg. fällt etwa die Hälfte des Cl als AgCl. — Gef. 48.25% Pt, 34.97 Cl (ber. 48.30, 34.63). GRIMM. Vgl. CLEVE bei [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O [S. 437].

8. *Hydrosulfitochloro-Verbindung*. [M(HSO<sub>3</sub>)Cl]. — Nach CLEVE *Platosaminchlorosulfid*. — Durch Einleiten von SO<sub>2</sub> in die sd. Lsg. von [MCl<sub>2</sub>] und

Verdunsten zur Kristallisation. Trocknen bei 100°. — Weiße aus kleinen Nadeln bestehende Kugeln. Ll. in W. ohne Zers. Königswasser erzeugt gelbe Prismen, wahrscheinlich einer Verb. von trans-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] mit trans-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], und ziegelgelbe Oktaeder von trans-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]. P. T. CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 10, (1872) No. 9, 24).

				CLEVE.	
Pt	198	56.80	56.63		55.76
N <sub>2</sub> H <sub>7</sub> O <sub>3</sub>	83	23.84			
S	32	9.18		9.46	
Cl	35.5	10.18			9.93
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (HSO <sub>3</sub> )Cl]	338.5	100.00			

9. *Ammoniumsulfitochloro-Verbindung.* [M(NH<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>)Cl]<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O. — Nach PEYRONE (*Ann.* 61, (1847) 180) 2NH<sub>3</sub>.PtCl<sub>2</sub>.N<sub>4</sub>H<sub>14</sub>PtO<sub>3</sub>.2SO<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O. Nach CLEVE (*a. a. O.*, 24) *Ammoniumplatosamminchlorosulfit.* — Man kocht überschüssiges [MCl<sub>2</sub>] mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. — Farblose durchsichtige rhombische Blätter. PEYRONE.

10. *Dibromo-Verbindung.* [MBr<sub>2</sub>]. — Nach CLEVE (*a. a. O.*, 16) *Platosamminbromid.* — Man gibt in Lsg. KBr zu [MCl<sub>2</sub>] und trocknet bei 100°. — Ziemlich weißes (wenn trocken, sonst hellgelbliches) Pulver aus kurzen mkr. Nadeln. Swl. in h. W., das eine gelbe Farbe annimmt und die Verb. beim Erkalten wieder abscheidet. — Gef. 50.65% Pt, 40.67 Br (ber. 50.49, 40.83). CLEVE.

11. *Dijodo-Verbindung.* [MJ<sub>2</sub>]. α) *Orangegelb.* — Nach CLEVE *Platosamminjodid.* — 1. In W. gelöstes [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]J<sub>2</sub> entwickelt beim Kochen NH<sub>3</sub> und scheidet die Verb. ab. REISET (*Compt. rend.* 18, (1844) 1102; *Ann. Chim. Phys.* [3] 11, (1844) 425). — 2. Man leitet Wasserdampf durch die nötigenfalls etwas eingeengte Lsg. von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]J<sub>2</sub> [s. 447], läßt nach 2 bis 3 Stunden erkalten, saugt ab und wäscht mit wenig h. W. Ausbeute (auf das zur Darst. von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]J<sub>2</sub> benutzte PtJ<sub>2</sub> ber.) etwa 80% [α]. Aus der Mutterlauge erhält man nach dem Einengen und weiteren Einleiten von Wasserdampf eine zweite, etwas dunklere, nicht mehr ganz reine Fraktion (10 bis 15% der Theorie) [β]. L. RAMBERG (*Z. anorg. Chem.* 83, (1913) 37). — Nach (1) und (2) schön orangegelbes Kristallpulver. REISET; RAMBERG. Ll. in NH<sub>3</sub> unter Rückbildung von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]J<sub>2</sub>. REISET. Vereinigt sich unmittelbar mit 2 At. J zu schwarzem amorphem trans-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>J<sub>4</sub>]. Sd. Königswasser entwickelt J und bildet gelbe Quadratoktaeder, ohne Zweifel von trans-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]. CLEVE.

		REISET.		RAMBERG.	
		nach	(1)	(2, α)	(2, β)
Pt	198	40.73	40.48	40.52	40.58
2N	28	5.76	5.75		5.92
6H	6	1.24	1.48		
2J	254	52.27	52.29	52.37	52.13
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> J <sub>2</sub> ]	486	100.00	100.00		

β) *Chokoladenbraun.* — Man behandelt lederbraunes [MCl<sub>2</sub>] [s. 530] auf dem Wasserbad einige Stunden mit KJ. — Chokoladenbraun. Beständiger als die Cl-Verb. Geht aber beim Umkristallisieren aus sd. W. in α) (gef. 40.94% Pt, 53.16 J) über. — Gef. 40.48% Pt, 52.66 J (ber. 40.36, 52.57). E. KOEFOED (I, 7; II, 397).

12. *Hydroxalato-Verbindung.* [M(HC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]. — Nach CLEVE (*a. a. O.*, 23) *Platosamminbioxalat.* — α) *Wasserfrei.* — Aus β) bei 100°. CLEVE.

β) *Mit 2 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Man gibt Oxalsäure-Lsg. zu trans-[M(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] und trocknet über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Ammoniumoxalat gibt mit [M(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] einen weißen teilweise kristallinen Nd., der ein Gemisch verschiedener Prodd. zu sein scheint. — Farblose kleine Nadeln. CLEVE.

	Berechnet		CLEVE. Gefunden	
	Pt	197.88	44.38	43.98
C	48.00	10.76		9.29
H	12.00	2.69		2.72
H <sub>2</sub> O		8.07		8.86

13. *Dicyano-Verbindung*. [M(CN)<sub>2</sub>]. 13<sup>a</sup>. *Allein*. — Man digeriert einige g [MCl<sub>2</sub>] mit überschüssigem AgCN, filtriert und dampft ein. — Blaßgelbe regelmäßige Nadeln. — Gef. 69.35% Pt (ber. 69.64). G. B. BUCKTON (*Ann.* 78, (1851) 337).

13<sup>b</sup>. *Mit Platocyanid*. Pt(CN)<sub>2</sub>[M(CN)<sub>2</sub>]. — Man mischt in Lsgg. K<sub>2</sub>Pt(CN)<sub>4</sub> mit trans-[M(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], wodurch die Fl. gelblich wird und bald die Verb. auszuscheiden beginnt, wäscht und trocknet bei 100°. — Orange-gelb, amorph. CLEVE (*a. a. O.*, 17).

	Berechnet		CLEVE. Gefunden	
	Pt	395.76	74.14	72.82
H	6.00	1.12		1.62
C	48.00	8.99		8.53

Die von KNOP u. SCHNEIDERMAN (*Berz. J. B.* 27, (1848) 193) und von MARTIUS (*Ann.* 117, (1861) 376) dargestellten Verbb. der Formel XPt(CN)<sub>4</sub>.2NH<sub>3</sub>, wo X = Zn, Cd, Ni, Co, Cu, 2Ag ist, werden als wahrscheinliche Verbb. des Typus Pt(CN)<sub>2</sub>[X(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>] bei Pt und Zn usw. gebracht.

14. *Mercaptido-Verbindungen*. 14<sup>a</sup>. *Diaethylmercaptido-Verbindung*. [M(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>S)<sub>2</sub>]. α) *Allein*. — Nach KLASON *Platoamminaethylmercaptid*. — Darst. wie bei Verb. 14<sup>b</sup>. — Hat kolloide Natur. Verliert so leicht NH<sub>3</sub>, daß es in analysenreiner Form nicht erhalten werden kann. Ll. in W. Die Lsg. schäumt stark, gerinnt in konz. Zustand wie Eiweiß, entwickelt beim Kochen mit HCl Mercaptan und regeneriert dabei das Cl, bildet aber zum größten Teil Platinmercaptid. — In einer h. gesättigten Lsg. von trans-[MCl<sub>2</sub>] ruff Mercaptangas eine stark saure Rk. hervor, wonach beim Erkalten [MCl<sub>2</sub>] nicht wieder auskristallisiert. Die frei gemachte Säure enthält 80% bis 90% der ganzen Cl-Menge. P. KLASON (*Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* [II] 28, (1902) No. 6, 30 [I]; *J. prakt. Chem.* [2] 67, (1903) 28 [II]).

β) *Mit der Sulfato-Verbindung*. [M(SO<sub>4</sub>)]<sub>2</sub>[M(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>S)<sub>2</sub>].H<sub>2</sub>O. — Nach KLASON *Platosemiamminmercaptidsemiammin-sulfat*. [(NH<sub>3</sub>.SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).Pt.NH<sub>3</sub>]<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O. — Man läßt Mercaptan auf k. wss. trans-[M(SO<sub>4</sub>)] einwirken. — Weißer amorpher Nd. Kochen mit HCl entwickelt Mercaptan. Ueberschüssiges Mercaptan verändert nicht. — Gef. 56.00% Pt, 8.05 N, 13.29 C, 3.53 H, 7.27 S (ber. 56.23, 8.07, 13.83, 3.45, 6.91). KLASON (I, 31; II, 29).

14<sup>b</sup>. *Diphenylmercaptido-Verbindung*. [M(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>S)<sub>2</sub>]. — Nach KLASON *Platoamminphenylmercaptid*. Pt(NH<sub>3</sub>.SC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. — B. durch Einw. von Phenylsulphydrat auf trans-[M(OH)<sub>2</sub>] oder trans-[MCl<sub>2</sub>], ebenso auf [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> oder [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]SO<sub>4</sub>. — Man versetzt [M(OH)<sub>2</sub>]-Lsg. mit A. und dann mit alkoh. Lsg. von Phenylsulphydrat. — Gelbliche zu großen glänzenden Bündeln vereinigte Nadeln. Nach dem Trocknen prachtvoll gelb. Verliert beim Erhitzen auf 120° NH<sub>3</sub> völlig, indem es, ohne sich äußerlich zu verändern, in Platinmercaptid übergeht. Unl. in W., swl. in A. Kochen mit HCl bildet unter Entw. von Phenylmercaptan trans-[MCl<sub>2</sub>] zurück. Gleichzeitig entsteht (etwa zur Hälfte) Platinmercaptid und NH<sub>4</sub>Cl. — Gef. 43.71% Pt, 6.41 N (ber. 43.64, 6.26). KLASON (I, 29; II, 28).

14<sup>c</sup>. *Chloroethylmercaptido-Verbindung*. [MCl(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>S)]. — Nach KLASON *Platosemiamminmercaptidsemiamminchlorür*. SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.NH<sub>3</sub>.Pt.NH<sub>4</sub>.Cl. — 1. Man behandelt

eine h. gesättigte Lsg. von trans-[MCl<sub>2</sub>] mit Mercaptangas, läßt erkalten und versetzt mit nicht zu geringer Menge 10% ig. HCl. — 2. Auch aus [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl]Cl und Aethylmercaptan. — 3. Aus [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S)Cl]SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> unter Verlust von (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S leicht. — Gelbweißer amorpher Nd. — Gef. 59.91% Pt, 8.82 N, 10.48 Cl (ber. 59.91, 8.60, 10.91). KLASON (I, 30; II, 29).

15. *Dirhodano-Verbindung*. [M(SCN)<sub>2</sub>]. 15<sup>a</sup>. *Allein*. — 1. Man konz. ein Gemisch der Lsgg. von trans-[M(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] und von KSCN und trocknet bei 100°. CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 10, (1872) No. 9, 18). — 2. Man erhitzt eine gemischte wss. Lsg. von 1.6 T. trans-[MCl<sub>2</sub>] und 1 T. geschm. KSCN bis fast zum Sieden, versetzt mit dem gleichen Vol. h. A., filtriert und läßt erkalten. BUCKTON (*J. Chem. Soc.* 7, (1854) 36; *Ann.* 92, (1854) 287). So leicht darzustellen. CLEVE. — 3. Man versetzt k. gesättigte K<sub>2</sub>Pt(SCN)<sub>6</sub>-Lsg. mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oder verd. NH<sub>3</sub>, wonach die Fl. bald gelb wird, läßt einige Stunden stehen, wäscht mit k. W. und krist. aus A. um. Die Mutterlauge enthält K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>CN, NH<sub>4</sub>SCN und KSCN. BUCKTON. Bei der Einw. von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> auf (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Pt(SCN)<sub>6</sub> entsteht nicht das obige, sondern ein mit demselben isomeres Prod. von glänzend gelben kleinen Prismen mit 57.51% Pt. Die Lsg. dieses Salzes wird durch Erhitzen leicht zers. unter B. eines gelblichen amorphen Nd. HCl löst beim Erwärmen zu einer gelben Lsg., die bald einen gelblichroten Nd. abscheidet. Aus der Lsg. in Königswasser bilden sich keine Kristalle von trans-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>X<sub>4</sub>], sondern orangefarbige rhombische Schuppen und anscheinend verschiedene andere Prodd. Die Annahme, daß die Verb. (eine Verb. des Typus cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>X<sub>2</sub>] ist sie bestimmt nicht) die Formel Pt(SCN)<sub>2</sub>·2Pt[(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SCN]<sub>2</sub> (?) habe, erwies sich als irrig. [Näheres im Original.] Eine Erklärung für die Isomerie mit der in diesem Abschnitt behandelten Verb. konnte nicht gegeben werden. CLEVE. — 4. Wie bei (3), aber unter Benützung von K<sub>2</sub>Pt(SCN)<sub>4</sub>. In diesem Falle bildet sich kein K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. BUCKTON. — Nach (1) goldgelbe dünne glänzende bisweilen irisierende hexagonale Blätter, rhombische Schuppen oder flache Prismen. CLEVE. Nach (2), (3) oder (4) gelbe rhombische Prismen. Schm. bei 100° bis 110° zu einer granatroten Flüssigkeit. BUCKTON. Sll. in h. W.; krist. aus der Lsg. beim Erkalten. Wird beim Kochen der Lsg. schwerer als cis-[M(SCN)<sub>2</sub>], CLEVE, unter Abscheidung eines gelben unl. Nd. und Freiwerden von NH<sub>3</sub>, BUCKTON, zers. HCl fällt das trans-[MCl<sub>2</sub>] nicht aus der Lsg. der Verb., doch wird es beim Kochen mit Königswasser gebildet. Eine Doppel-Verb. mit K läßt sich durch Lösen der Verb. in KSCN nicht erhalten, wohl aber eine Verb. mit Hg bei entsprechender Behandlung. AgNO<sub>3</sub> gibt mit der wss. Lsg. 4AgSCN, [M(SCN)<sub>2</sub>] [s. dieses], CLEVE; Ag-Salze liefern einen gelben voluminösen Niederschlag. BUCKTON.

			CLEVE.	BUCKTON.
Pt	197.88	56.88*	56.44	56.74
H	6.00	1.74		1.81
S	64.00	18.40*	18.59	18.55
C	24.00	6.89		6.69
N	56.00	16.09		15.89
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (SCN) <sub>2</sub> ]		347.88	100.00	99.68

\*) Diese Zahlen sind von CLEVE ber., die übrigen von BUCKTON. Auf welche Darst. die Analysen sich beziehen, ist aus dem Original nicht zu ersehen.

15<sup>b</sup>. *Mit Silberrhodanid*. 4AgSCN, [M(SCN)<sub>2</sub>]. — Es handelt sich möglicher Weise auch um ein Gemisch von 2AgSCN, [M(SCN)<sub>2</sub>] mit AgSCN. — Man gibt AgNO<sub>3</sub> zu w. [M(SCN)<sub>2</sub>]-Lsg. — Schmutzig weißes Pulver. — Gef. 19.80% Ag, 42.40 Pt (ber. 19.56, 42.69). CLEVE (*a. a. O.*, 19).

c) Cis-Verbindungen. Bzw. Platosemidiammine. — *Uebersicht:*

1. Allgemeines, S. 534. — 2. Dihydroxo-Verb., S. 534. — 3. Dinitrito-Verb., S. 534. — 4. Dinitrato-Verb., S. 535. — 5. Sulfito-Verb., S. 535. — 6. Sulfato-Verb., S. 536. — 7. Dichloro-Verb., S. 536. — 8. Hydrosulfitochloro-Verbb., S. 539. — 9. Ammoniumsulfitochloro-Verb., S. 539. — 10. Dibromo-Verb., S. 539. — 11. Dijodo-Verb., S. 540. — 12. Oxalato-Verb., S. 540. — 13. Chloro-Chlorocarbonato-Verb., S. 540. — 14. Dicyano-Verbb., S. 540. — 15. Dirhodano-Verb., S. 541. — 16. Halogenoäthylmercaptido-Verbb., S. 541.

1. *Allgemeines.* — Die mit den trans-Verbb. isomeren Verbb. dieser Reihe werden unmittelbar oder mittelbar aus cis-[MCl<sub>2</sub>] dargestellt. [MJ<sub>2</sub>], [MCl<sub>2</sub>] und [MBr<sub>2</sub>] nehmen beim Kochen mit NH<sub>3</sub> 2 Mol. NH<sub>3</sub> auf und liefern [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]-Salze. CLEVE. Durch oxydierende Einw. gehen die Salze in cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>X<sub>4</sub>] über, besonders hat auch Na<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> diese Wirkung. S. M. JÖRGENSEN (*ds. Handb.*, 6. Aufl., III, 1090). Andere Rkk. s. besonders bei [M(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] und [MCl<sub>2</sub>].

2. *Dihydroxo-Verbindung.* [M(OH)<sub>2</sub>]. — Nach CLEVE *Platosemidiamminhydroxyd.* — Darst. wie bei der trans-Verb. [S. 524]. W. ODLING (*Chem. N.* 21, (1870) 291; *Proc. Roy. Inst.* 6, (1872) 176); P. KLASON (*Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* [II] 28, (1902) No. 6, 29; *J. prakt. Chem.* [2] 67, (1903) 27). — Oxydiert sich beim Konz. der Lsg., auch bei gewöhnlicher Temp. KLASON. Weniger alkal. als die trans-Verb. Sonst im allgemeinen gleiche Eigenschaften. ODLING.

3. *Dinitrito-Verbindung.* [M(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]. — Nach CLEVE *Platosemidiamminnitrit.* — 1. Darst. wie bei der trans-Verb. nach (3) oder (4) [S. 524]. Trocknen bei 100°. P. T. CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 10, (1872) No. 9, 47). Die so (aus der Cl-Verb.) erhaltenen Prodd. sind stets etwas chlorhaltig. Zur Reinigung müssen sie wiederholt aus sd. W. unter Zusatz von ein wenig NaNO<sub>2</sub> umkrist. werden. L. RAMBERG (*Z. anorg. Chem.* 83, (1913) 38 [I]). — 2. Man versetzt eine Lsg. von 1.52 g (= 1/400 Mol.) (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.CH<sub>2</sub>.S.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, in 5 ccm W. mit 1.40 ccm 3.92 n.NH<sub>3</sub> (2.2/400 Mol.) und saugt nach 2 Tagen ab. L. RAMBERG (*Ber.* 46, (1913) 2359 [II]). — Aus der sd. Lsg. weißgelbe Prismen. CLEVE. Die völlig reine Verb. ist farblos; nur wenn eine größere Menge der feinen Nadelchen zu einem Kuchen zusammengepreßt wird, läßt sich eine blaßgelbe Farbe wahrnehmen. Das noch chlorhaltige Prod. ist deutlich gelb. RAMBERG (I). Nach (2) fast farblose lange Kristallnadeln. RAMBERG (II). Detoniert beim Erhitzen unter Hinterlassung eines sehr voluminösen Pulvers. Swl. in k. W., CLEVE, bei 25° 0.88 g in 1 l. RAMBERG (I; II). Das chlorhaltige Prod. zeigt eine viel größere Löslichkeit. RAMBERG (I). HNO<sub>3</sub> zers. beim Erwärmen unter Entw. roter Dämpfe. Beim Abdampfen hinterläßt die Lsg. einen dicken Sirup ohne Kristalle. SO<sub>2</sub> färbt die sd. Lsg. zuerst bräunlich und bildet dann einen gelbbraunen Nd., der sich später mit gelber Farbe löst. Bei weiterem Einleiten von SO<sub>2</sub> wird die Fl. schön nickelgrün. Nach dem Einengen auf dem Wasserbade scheidet sie dann auf Zusatz von A. einen olivengrünen plastischen Körper aus, der nach dem Wiederauflösen in W., Fällen durch A., Auflösen in W. und Verdunsten ein grünes Gummi hinterläßt, das nach dem Trocknen bei 100° 53.25% Pt und 14.25 Cl enthält. Die grüne wss. Lg. des Gummis reagiert sauer, treibt CO<sub>2</sub> aus Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> aus und wird durch Ba(OH)<sub>2</sub> gefällt. HCl entwickelt aus dieser Lsg. kein SO<sub>2</sub>. Königswasser liefert beim Kochen unter heftiger Einw. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Vielleicht ist daher der Körper ein Ammoniumplatinsulfat. Br und Cl bilden cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>] und -[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. HCl greift in der Kälte kaum an; gibt in der Hitze eine grüne Lsg., die rote Dämpfe entwickelt und einen gelben Nd. von mkr. hexagonalen Schuppen absetzt. CLEVE.



			CLEVE.	RAMBERG.
			nach (1)	(2)
Pt	198	61.09	61.22	60.81
6H	6	1.85	2.19	
4N	56	17.29	16.58	17.68
4O	64	19.77		
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]		324	100.00	

Gleich der eben beschriebenen Verb. scheint nach CLEVE (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 1870, 784) das Platonitrit-Ammoniak von LANG (*J. prakt. Chem.* 83, (1861) 423; *K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 5, No. 5, 8), das die gleiche Rohformel hat, zu sein. — Es wird auf folgende Weisen erhalten: — 1. Bei Einw. von wss. NH<sub>3</sub> auf Kaliumplatonitrit. — 2. Scheint sich zu bilden beim Kochen von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub> mit NH<sub>3</sub>. In der Mutterlauge findet sich [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. — 3. Durch Kochen von trans-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> mit NH<sub>3</sub> nach dem Erkalten neben trans-[M(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]. — Nach (1) schwach hellgelbe verfilzte feine Nadeln, u. Mk. gestreifte Prismen. Verliert nach dem Trocknen an der Luft nichts bei 100°; bei 250° bis 260° tritt heftige Zers. und Feuererscheinung ein, unter Abscheidung von sehr voluminösem Pt. Völlig neutral. Verd. KOH scheint nicht zu wirken, konz. zers. allmählich unter Entw. von NH<sub>3</sub>. Säuren greifen bei gewöhnlicher Temp. sehr träge an. Verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> löst beim Erwärmen und scheidet beim Abkühlen das Salz unverändert ab. Konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> löst nach einiger Zeit in der Kälte, HCl etwas leichter als H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. H<sub>2</sub>S ist ohne Wrkg. K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> fällt aus der h. wss. Lsg. kein [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub>; nach längerem Kochen nimmt die Lsg. zwar eine grünliche Farbe an, bleibt aber völlig klar, und setzt beim Erkalten das anscheinend unveränderte Salz ab. Aehnlich verhält sich HgNO<sub>3</sub>. LANG.

4. *Dinitrato-Verbindung.* [M(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. — Nach CLEVE *Platosemidiamminnitrat*. — Durch Verdunsten der aus [MCl<sub>2</sub>] und AgNO<sub>3</sub> erhaltenen blaßgelben Lsg. Trocknen bei 100°. — Schmutzig weiße, zu Krusten vereinigte rhombische Blättchen oder Nadeln. Untersalpetersäure färbt die Lsg. dunkelblau und fällt einen schweren weißen kristallinischen Nd. (kurze vier- oder sechsseitige Prismen mit schiefen Endflächen), dessen Lsg. in sd. W. beim Erkalten lange Nadeln von cis-[M(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] liefert. Cl erzeugt cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] (gef. 52.92% Pt, 37.42 Cl; ber. 52.95, 37.96). FeCl<sub>3</sub> gibt ein Gemenge von cis-[MCl<sub>2</sub>] und cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]. Na<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> färbt die Lsg. dunkelbraun und setzt bald gelbe rhombische Schuppen ab, wahrscheinlich von cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>], mit einem dunkeln Körper vermischt. HClO bildet cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]. Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> fällt einen schmutzig weißen oder bläulichen Nd. K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> und K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> liefern einen braunen kristallinischen Nd. K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> fällt schmutziggrün amorph; K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> färbt die Lsg. intensiv blutrot und fällt bräunlich amorph. — Gef. 55.59% Pt, 15.80 N (ber. 55.60, 15.74). P. T. CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 10, (1872) No. 9, 46).

5. *Sulfito-Verbindung. Mit Sulfiten. α) Mit Ammoniumsulfid.* 2(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, [M(SO<sub>3</sub>)]. — Nach CLEVE *Ammoniumplatosemidiamminsulfit*. — Man löst cis-[MCl<sub>2</sub>] (leicht) in überschüssigem wss. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, fällt mit A., reinigt die weiße Kristallmasse, zu der das zuerst abgeschiedene Oel bald erstarrt, durch wiederholtes Lösen in W. und Fällen mit A. und trocknet bei 100°. — Farblose kleine vierseitige Nadeln, sl. in W. Ba- und Ag-Salze fallen Verbb., die Ba und Ag statt NH<sub>4</sub> enthalten. CoCl<sub>2</sub> gibt erst auf Zusatz von A. einen rosenroten käsigen Nd. Er ist ll. in W. Die Lsg. hinterläßt beim Verdampfen die Verb. als durchsichtiges rosenrotes Gummi. CLEVE (*a. a. O.*, 51).

			CLEVE.	
6NH <sub>3</sub> ,H <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	250	45.97		
Pt	198	36.38	37.01	37.19
3S	96	17.65	18.48	18.01
2(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ,[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (SO <sub>3</sub> )]		544	100.00	

β) *Mit Natriumsulfid.* Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>,[M(SO<sub>3</sub>)],4H<sub>2</sub>O. — Wird bisweilen bei der Darst. der Trans-Verb. erhalten. — Seidenglänzende Nadeln, die durch Auslesen von der Trans-Verb. getrennt werden können. — Gef. 12.04% Na<sub>2</sub>O,

38.34 Pt, 12.43 S (ber. 12.23, 38.43, 12.64). W. HABERLAND u. G. HANEKOP (*Ann.* **345**, (1888) 238).

γ) *Mit Baryumsulfid.* 2BaSO<sub>3</sub>[M(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·H<sub>2</sub>O. — Nach CLEVE *Baryumplatosemidiammin-sulfid.* — Aus BaCl<sub>2</sub> und 2(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>[M(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. Man wäscht mit k. W. und trocknet bei 100°. — Gelatinöse, bald feinkörnig werdende Fällung, die in getrocknetem Zustand der Magnesia alba ähnlich ist. — Gef. 35.60% Ba, 25.91 Pt, 12.36 S (ber. 35.87, 25.99, 12.57).

δ) *Mit Silbersulfid.* 2Ag<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>[M(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. — Nach CLEVE *Silberplatosemidiammin-sulfid.* — Aus 2(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>[M(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] und AgNO<sub>3</sub>. Man trocknet bei 100°. — Weißer käsiger Nd. CLEVE (*a. a. O.*, 51).

				CLEVE.	
4Ag	432	47.79	46.81	}	48.44
Pt	198	21.89			71.43
2NH <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	174	19.80			
3S	96	10.62	10.93		
2Ag <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> [Pt(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (SO <sub>3</sub> )]	904	100.00			

6. *Sulfato-Verbindung.* [M(SO<sub>4</sub>)]. — Nach CLEVE *Platosemidiammin-sulfat.* — Das durch Kochen von [MCl<sub>2</sub>] mit Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhaltene Filtrat liefert beim Stehen an einem w. Orte gelbliche harte Kristallkrusten, die durch sd. W., worin sie swl. sind, von einer geringen Menge eines purpurfarbenen Körpers zu befreien sind, und die bei 100° getrocknet werden. CLEVE (*a. a. O.*, 48).

			CLEVE.	
Pt	198	60.35	59.78	59.92
2NH <sub>3</sub>	34	10.37		
S	32	9.76	10.10	
4O	64	19.52		
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> )]	328	100.00		

7. *Dichloro-Verbindung.* [MCl<sub>2</sub>]. — *Peyrone's Chlorid.* Nach CLEVE *Platosemidiamminchlorid.* Nach KLASON *α-Platodiammoniakchlorür.* — Die Unters. der elektrischen Leitfähigkeit [s. unten] zeigt, daß eine undissoziierte Verb. vorliegt. A. WERNER u. A. MOLATI (*Z. physik. Chem.* **12**, (1893) 49); A. WERNER u. CH. HERTY (*Z. physik. Chem.* **38**, (1901) 348). — 1. Man fällt cis-[M(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] oder -[M(SO<sub>4</sub>)] mit HCl oder einem l. Alkalichlorid. CLEVE (*a. a. O.*, 42). — 2. Man löst PtCl<sub>2</sub>, [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub> oder trans-[MCl<sub>2</sub>] in wss. NH<sub>3</sub> bei geringer Hitze. W. ODLING (*Chem. N.* **21**, (1870) 291; *Proc. Roy. Inst.* **6** (1872) 176). — 3. Man verfährt wie bei Darst. (2) von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>, löst den durch NH<sub>3</sub> erhaltenen Nd. in sd. HCl, läßt erkalten, wäscht mit W. frei von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> und krist. zweimal aus h. HCl um. PEYRONE (*Ann.* **51**, (1845) 1 [I]). — 4. Man löst durch Erhitzen von H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> dargestelltes PtCl<sub>2</sub> in HCl, neutralisiert mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, erhitzt unter Zusatz von noch viel (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zum Kochen, wobei die anfangs granatrote Lsg. allmählich strohgelb wird und nach einiger Zeit einen schmutzig grünen Körper absetzt, filtriert, läßt erkalten, filtriert schnell ab, da das Prod. sich sonst wieder lösen würde, und befreit durch Umkristallisieren aus sd. W. von schmutzig grünen Beimengungen. PEYRONE. — 5. Man gießt bei etwa 13° KOH in Anteilen zu einer Lsg. von PtCl<sub>2</sub>, die mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> neutralisiert ist. PEYRONE (*Ann.* **61**, (1847) 180 [II]). — 6. Die braune Lsg. von PtCl<sub>2</sub> in k. HCl färbt sich bei Zusatz von NH<sub>3</sub> bald gelb und scheidet einen grünlich-gelben Nd. ab, der nach dem Trennen von der Fl. und Kochen mit W. in unl. grünes [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub> und in eine Lsg. zerfällt, aus der sich beim Erkalten die Verb. absetzt. CLEVE. — 7. Wird aus (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> nach mehrtägigem Erhitzen mit 25 T. W. im geschlossenen Rohre auf etwa 140° beim Erkalten in nicht geringer Menge abgeschieden. S. M. JÖRGENSEN (*Z. anorg. Chem.* **25**, (1900) 363).

- 8. Man versetzt die filtrierte Lsg. von 20 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> in 100 ccm k. W. mit 50 ccm 5 n. NH<sub>3</sub>, läßt 12 bis 18 Stunden in bedeckter Flasche in Eiswasser stehen, wäscht das Gemisch von cis-[MCl<sub>2</sub>] und wenig [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub> mit Eiswasser, bis die Wasch-Fl. mit K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> kein [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub> mehr abscheidet, dann auf dem Filter mit sd. W., wobei sich cis-[MCl<sub>2</sub>] löst und 0.9 bis 1 g [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub> zurückbleibt, versetzt die gelbe Lsg. mit  $\frac{1}{3}$  Vol. halbkonz. HCl, filtriert nach 24 Stunden, wäscht mit Eiswasser und dann mit A. säurefrei und trocknet an der Luft. Ausbeute 10.7 g. Wird das Filtrat eingedunstet und auf [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> verarbeitet, so hat man im ganzen nur einen Verlust von 7% g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>. S. M. JÖRGENSEN (*Z. anorg. Chem.* 24, (1900) 181). —
9. Nach dem Erhitzen von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> mit etwas überschüssigem (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in wss. Lsg. scheidet sich beim Abkühlen ein gelber Nd. ab, der sich nach dem Umkristallisieren aus W., wobei etwas metallisches Pt zurückbleibt, als die Verb. erweist. Zur Darst. löst man 101 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> mit W. und 33.4 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> im Kolben auf dem Wasserbade, läßt erkalten, filtriert, bringt das Filtrat, das nun nach der Berechnung 82 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> enthält, auf 425 ccm, versetzt mit 212 ccm 5 n. NH<sub>3</sub>, läßt 48 Stunden bei 0° stehen und krist. aus sd.  $\frac{4}{10}$  ig. HCl um. Ausbeute 51.3 g = 75.2%. E. BILLMANN u. A. C. ANDERSEN (*Ber.* 36, (1903) 1570). —
10. Man versetzt die Lsg. von K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> in der 10-fachen Menge W. mit der ber. Menge von titriertem NH<sub>3</sub>, läßt (ohne zu erwärmen!) im verschlossenen Kolben stehen, wobei sich nach einiger Zeit ein gelber Nd. zeigt, der allmählich von einem dunkleren Nd. untermischt wird, bis die gesamte Fällung nach beendigter Rk. (etwa nach einem Tage) schmutzig grün geworden ist, filtriert und erwärmt das schwach gelbe Filtrat mit HCl, wobei es goldgelb wird und dann beim Erkalten einen Teil der Verb., der vorher wahrscheinlich als Base gelöst war, abscheidet. Auch den schmutzig grünen Nd. erwärmt man mit viel verd. HCl, bis er sich bei einer bestimmten Temp. plötzlich zu einer rein gelben Fl. löst, aus der sich beim Erkalten die Hauptmenge der Verb. abscheidet. Gute Ausbeute. F. HOFFMANN (*Hydroxylaminhaltige Platinbasen, Dissert., Königsberg 1889*, 9). Nach dem Versetzen von K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>-Lsg. mit 2 Mol. NH<sub>3</sub> bleibt nach Beendigung der Rk. bei gewöhnlicher Temp. unverändertes Salz in der Lsg., trotzdem sich in dem Pro. nicht unbedeutliche Mengen von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]X<sub>2</sub>-Verbb. vorfinden. Um das gesamte K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> anzugreifen, sind 8% NH<sub>3</sub> mehr als ber. nötig. Dies hängt (außer von der B. von etwas [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>) hauptsächlich davon ab, daß nicht nur die reinen Chloride der Amminbasen, sondern auch (und in beträchtlicher Menge) Verbb. entstehen, in denen Cl teilweise durch OH ersetzt ist (im ganzen Nd. etwa 20%). Daher tritt beim Behandeln des mißfarbenen Nd. in größerer Menge mit HCl eine fühlbare Wärmeentw. ein, die M. wird gelb, und das OH durch Cl ersetzt. Bei dieser Behandlung mit HCl löst sich beträchtlich viel [Pt(NH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>] als salzsaure Verb. Man erhält so etwa 70% des Pt als cis-[MCl<sub>2</sub>], 5% als grünes [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub>, 5% als [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> und 15% als [Pt(NH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. Bei dieser Darst. setzen sich an den Wänden des Becherglases kleine weißgraue anscheinend amorphe Kügelchen ab, die in wss. Lsg. völlig in cis-[MCl<sub>2</sub>] übergehen und vielleicht das „Platoanaminchlorür, (NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>≡PtCl<sub>4</sub>“ [das nach der Theorie von KLASON mögliche dritte Isomere, s. S. 523] darstellen. P. KLASON (*Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* [II] 23, (1902) No. 6, 24 [I]; *J. prakt. Chem.* [2] 67, (1903) 23 [II]). —
11. Man versetzt die lauwarmer Lsg. von 41 g K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> (0.100 Mol.) und 27 g NH<sub>4</sub>Cl (0.5 Mol.) in 200 ccm W. mit 54.4 ccm 3.75 n. NH<sub>3</sub> (0.204 Mol.), läßt 3 Tage bei Zimmer-Temp. stehen, saugt scharf ab, wäscht sorgfältig mit k. W. und trocknet an der Luft. Ausbeute 27.1 g = 90% der ber. Menge; etwas höher, wenn man das Gemisch während des letzten Tages bei 0° stehen läßt. Der grünelige Nd. (gef. 65.03% Pt, 9.37 N, 23.58 Cl; ber. 65.02, 9.33, 23.62) enthält etwa 85% cis-[MCl<sub>2</sub>], 11% [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub> und 4% [Pt(NH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>. Danach stellt sich die Ausbeute an cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] auf etwa 77% (nach KLASON etwa 70, nach JÖRGENSEN 67, nach BILLMANN u. ANDERSEN 78%). L. RAMBERG (*Z. anorg. Chem.* 83, (1913) 34). —
12. Aus k. wss. Lsg. von [Pt(NH<sub>3</sub>)Cl<sub>3</sub>]K durch Zusatz von 1 Mol. NH<sub>3</sub>. P. KLASON (*Ark. Kem. Min.* 1, (1904) 185; *Ber.* 37, (1904) 1355 [III]). —
13. Man zers. CuCl<sub>2</sub>, PtCl<sub>2</sub>, 4NH<sub>3</sub> unvollständig durch H<sub>2</sub>S (die Rk. erfolgt nach

CuCl<sub>2</sub>, PtCl<sub>2</sub>, 4NH<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>S = CuS + 2NH<sub>3</sub> + (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>, erwärmt das alkal. Filtrat, wobei sich wenig eines sehr feinkörnigen schwarzen Körpers abscheidet, dampft die jetzt gelbe Fl. ab und läßt erkalten. THOMSEN (*Danske Vidensk. Selsk. Skr.* 1867, 229). Der schwarze Körper enthält N, H, Cl und etwa 72% Pt, explodiert schwach beim Erhitzen und ist in konz. HCl mit brauner Farbe löslich. THOMSEN. Später reduziert THOMSEN (*Privatmitteilung, ds. Handb., 6. Aufl., III, 1115*) H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> mit Cu<sub>2</sub>O zu 2CuCl<sub>2</sub>, PtCl<sub>2</sub>, fällt aus der Lsg. Cu fast völlig durch vorsichtig zugesetztes (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und scheidet die Verb. aus dem Filtrat durch NH<sub>3</sub> ab. — 14. Wird bei der Darst. von „Diplato-semidiamminchlorid“, Pt<sub>3</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>6</sub>, [s. dieses bei den Platiaken unbekannter Natur] erhalten H. u. A. EULER (*Ber.* 37, (1904) 2393). — 15. Aus den überschüssiges PtCl<sub>4</sub> enthaltenden Lsgg. von der Darst. von Hydroxylaminchlorhydrat, aus denen NH<sub>4</sub>Cl durch PtCl<sub>4</sub> abgeschieden ist, setzt sich beim Eindampfen neben (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> bisweilen (aber seltener als [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]) die Verb. ab. W. LOSSEN (*Ann.* 160, (1871) 248).

Kleine schiefe Prismen, deren besser entwickelte Kante mit der Hauptebene des Nicols einen Anlöschungswinkel von etwa 25° bildet. A. COSSA (*Ber.* 23, (1890) 2504). [Angabe nach welcher Darst. fehlt.] Nach (2) gewöhnlich verfilzte längliche Nadeln. ODLING. Nach (3) zuerst gelbes Pulver, dann kleine gelbe Kristalle. Nach (4) gelbes Kristallpulver. PEYRONE (I). Nach (10) gelbe Blättchen. HOFFMANN. Nach (14) gelbe zugespitzte Nadelbüschel. H. u. A. EULER. Nach (15) dunkelgelbe mkr. Nadeln. LOSSEN. — Wird bei 270° zers. unter Entw. von NH<sub>4</sub>Cl und HCl. PEYRONE (I, 9). — L. in W., ODLING, ohne Veränderung, PEYRONE (I) [diese und die unten folgenden Angaben PEYRONE's beziehen sich auf das nach (3) dargestellte Prod.], 1 T. in 33 T. sd. W., PEYRONE (II), in 26 T. sd. W., 387 T. W. von 0°, CLEVE, 390 T. W. von gewöhnlicher Temp. KLASON (III). Die Leitfähigkeit der schnell hergestellten verd. Lsg. (v = 1000 l) beträgt 1.17, ist also praktisch Null. Mit der Zeit aber bewirkt das W. eine Ionisierung, sodaß man a Minuten nach der ersten Messung erhält:

a	2	4	10	15	30	180
μ	1.81	2.41	2.61	4.33	11.03	21.87

Der Schlußwert ändert sich beim weiteren Stehen nicht mehr. Es handelt sich um einen Gleichgewichtswert, der von der Menge des W. abhängig ist. WERNER u. MIOLATI. Elektrische Leitfähigkeit μ bei 25° und der Verd. v = 1000 und ihre Veränderung mit der Zeit (nach a Minuten) nach E. PETERSEN bei S. M. JÖRGENSEN (*Z. anorg. Chem.* 19, (1889) 134):

a	0	15	25	45	90
μ	5.4	8.6	9.2	12.8	20.8

— Geht bei 100° in wss. Lsg. sehr langsam, schneller bei höherer Temp. in die Trans-Verb. über. KLASON (I; II, 26). — Nimmt beim Kochen mit NH<sub>3</sub> 2 Mol. davon auf und wird zu [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O. Beim Kochen mit NaOH erhält man Pt<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O [s. bei den Platiaken unbekannter Natur]. CLEVE. Ueber die Abgabe des NH<sub>3</sub> bei der Dest. mit NaOH im Vergleich zu andern Platiaken s. RAMBERG (*Ber.* 46, (1913) 2362). (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> löst vollständig zu [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>, dessen äußere Eigenschaften jedoch von denen der Verb. REISET's sehr abweichen. Wss. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> löst schwierig, aber unverändert. — HNO<sub>3</sub> verwandelt ohne Abscheidung von Pt in citronengelbe kleine durchsichtige regelmäßige, 51.37% Pt enthaltende Oktaeder, ll. in W., etwas weniger in A., und in einen nicht kristallisierenden, äußerst leicht in W. und A. l. Sirup, der mit FeCl<sub>3</sub>, HgCl<sub>2</sub> und PtCl<sub>4</sub> kristallisierbare Verb. erzeugt. PEYRONE (I). Beim Leiten von SO<sub>2</sub> durch die sd. Lsg. bildet sich cis-[M(HSO<sub>3</sub>)Cl]. Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> erzeugt beim Kochen 3Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>·PtSO<sub>3</sub>·1½H<sub>2</sub>O. CLEVE. Verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> löst unverändert; konz. k. wirkt nicht ein, konz. h. entwickelt HCl und SO<sub>2</sub> und hinterläßt ein gelbbraunes Prod., das sd. W. zers. HCl löst unverändert. PEYRONE (I). Cl oder Königswasser bildet hexagonale

oder rhombische Schuppen von cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]. Ueberschüssiges KCN entwickelt NH<sub>3</sub> und bildet K<sub>2</sub>Pt(CN)<sub>4</sub>. CLEVE. Ag-Salze zers. unter B. von AgCl, PEYRONE (I), und B. der entsprechenden cis-[MX<sub>2</sub>]-Verb. Beim Versetzen von 1 Mol. der Verb. mit 1 Mol. AgNO<sub>3</sub> erhält man ein Filtrat, das ein Gemenge von unzers. cis-[MCl<sub>2</sub>] und von cis-[M(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] enthält. CLEVE. Mercaptan führt aus wss. Lsg. etwa 75% der Verb. primär in [MCl(SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)] über. [Einzelheiten im Original.] KLASON (I; II).

	PEYRONE (3).		PEYRONE.				
	(Mittel).						
Pt	198	65.36	64.94	65.17			
2N	28	9.24	9.00				
6H	6	1.98	2.26	2.17			
2Cl	71	23.42	23.94	23.32			
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	303	100.00	100.08				
	BILLMANN U. ANDERSEN.	HOFFMANN.	KLASON. H. U. A. EULER.	LOSSEN.	CLEVE.		
	(9)	(10)	(12)	(14)	(15)		
Pt	64.36	65.3	65.2	65.06	64.5	64.96	64.85
2N						9.79	9.41
6H						1.53	2.12
2Cl	23.41						23.61
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]							99.99

8. *Hydrosulfitochloro-Verbindung.* [M(HSO<sub>3</sub>)Cl]. — Nach CLEVE *Platosemidiamminchlorosulfit*. — Man leitet SO<sub>2</sub> mehrere Stunden in die Lsgg. von — 1. cis-[MCl<sub>2</sub>] oder — 2. cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>], läßt auf dem Wasserbade verdunsten und trocknet bei 100°. — Farblose dünne flache Prismen oder Schuppen. Ll. in W. Königswasser verwandelt in gelbe hexagonale Schuppen von cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]. P. T. CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 10, (1872) No. 9, 49).

	CLEVE.			
	(1)	(2)	(1)	(2)
Pt	198	56.80	56.41	56.53
N <sub>2</sub> H <sub>7</sub> O <sub>3</sub>	83	23.84		
S	32	9.18	9.02	9.18
Cl	35.5	10.18	11.40	10.05
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (HSO <sub>3</sub> )Cl]	338.5	100.00		

9. *Ammoniumsulfitochloro-Verbindung.* 9<sup>a</sup>. *Mit Ammoniumsulfit.* (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, [M(NH<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>)Cl], 1/2 H<sub>2</sub>O. — Beim Kochen von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> mit überschüssigem cis-[MCl<sub>2</sub>]. — Weiße fettglänzende Nadeln. PEYRONE (*Ann.* 61, (1847) 180).

9<sup>b</sup>. *Mit der Sulfito-Verbindung und mit Ammoniumsulfit.* (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, [M(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], [M(NH<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>)Cl], 2H<sub>2</sub>O. — Nach CLEVE *Platosemidiamminchloroammonio-sulfit*. — Man kocht überschüssiges cis-[MCl<sub>2</sub>] mit einer Lsg. von cis-[M(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 2(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. Nachdem beim Erkalten der Ueberschuß von cis-[MCl<sub>2</sub>] auskrist. ist, scheidet A. aus dem Filtrat ein schweres, bald kristallinisch erstarrendes Oel ab, das man in Wasser löst, mit A. fällt und bei 100° trocknet. — Farblose voluminöse ll. Nadeln. — Gef. 47.39% Pt, 11.44 S, 4.92 Cl (ber. 47.72, 11.58, 4.28). CLEVE (*a. a. O.*, 50).

10. *Dibromo-Verbindung.* [MBr<sub>2</sub>]. — Nach CLEVE *Platosemidiamminbromid*. — Wie die trans-Verb. Man trocknet bei 100°. — Bei konz. Lsgg. fällt sich die Fl. bald mit goldgelben glänzenden Nadeln, die sich auf dem Filter schnell in flache ziegelrote mkr. Nadeln verwandeln. Aus der sd. Lsg. der roten Nadeln scheidet sich wieder das goldgelbe Salz ab. Ll. in

NH<sub>3</sub> zu [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Br<sub>2</sub>. Vereinigt sich leicht mit Br zu cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>]. — Gef. 50.41% Pt, 40.74 Br (ber. 50.49, 40.83). CLEVE (a. a. O., 44).

11. *Dijodo-Verbindung*. [MJ<sub>2</sub>]. — Nach CLEVE *Platosemidiamminjodid*. — Durch Vermischen konz. Lsgg. von KJ und cis-[M(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. Man trocknet bei 100°. — Die Fl. erstarrt bald zu gelben feinen mkr. Kristallen Schwierig l. in sd. W. NH<sub>3</sub> liefert [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]J<sub>2</sub>. H. Königswasser gibt Jod dämpfe und beim Erkalten der Lsg. mkr. rhombische dem cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] ähnliche Schuppen. J erzeugt das Perjodid [MJ<sub>4</sub>J<sub>2</sub>]. [S. dieses bei den Diammin platinisalzen.] — Gef. 40.12% Pt, 51.50 J (ber. 40.73, 52.27). CLEVE (a. a. O., 44)

12. *Oxalato-Verbindung*. [M(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)]. — Nach CLEVE *Platosemidiamminoxalat* — α) *Wasserfrei*. — 1. Man gibt in Lsgg. Oxalsäure zu cis-[M(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] CLEVE (a. a. O., 49). — 2. Durch Einw. von k. NH<sub>3</sub> auf helles [α] oder dunkles [β] CaPt(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. [Näheres bei [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Pt(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O]. H. G. SÖDERBAUM (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 45, (1888) 126). — 3. Aus β). CLEVE — Nach (1) weißes oder schwach gelbes Pulver von mkr. Nadeln. CLEVE Nach (2) hellgelbe glitzernde äußerst kleine Nadeln. HCl verwandelt in cis-[MCl<sub>2</sub>]. SÖDERBAUM. — Gef. H<sub>2</sub>O-Gehalt s. unter β).

	Berechnet	CLEVE.		SÖDERBAUM.	
		nach	(1)	Gefunden	(2, β)
Pt	61.45		60.96	61.94	61.35
N	8.85			9.15	9.23

β) *Mit 2 Mol. H<sub>2</sub>O*. — Man gibt in Lsgg. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> zu cis-[M(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] und trocknet über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — Farblose mkr. Nadeln. Wird bei 100° wasserfrei (gef. 10.20% H<sub>2</sub>O; ber. 10.12). — Gef. 55.21% Pt, 3.21 H, 6.98 C (ber. 55.60, 2.89 6.74). CLEVE (a. a. O., 49).

13. *Chloro-Chlorocarbonato-Verbindung*. 2[MCl<sub>2</sub>],[MCl<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)]. [?] — Man versetzt eine 40° w. Lsg. von 50 g K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> in 150 g W. mit einem dünnen Brei von 25 g (NH<sub>4</sub>)HCO<sub>3</sub> in 100 g W., leitet durch die Fl. CO<sub>2</sub> bis die Lsg. indigoblau geworden ist und sich eine ziemliche Menge eines indigoblauen Nd. abgeschieden hat, fügt, ohne zu filtrieren, das vierfache Vol. A. hinzu, verrührt den Nd. (zur Reinigung von beigemengtem K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> und (NH<sub>4</sub>)HCO<sub>3</sub>) mit W., bringt aufs Filter, süßt mit W. aus, verdrängt das W durch A. und trocknet an der Luft. — Indigoblau, u. Mk. außerordentlich kleine rundliche Kristalle und Kristallaggregate. Außerst wl. in W. unl. in Ae. und A. NH<sub>2</sub> läßt beim Kochen einen geringen bläulichen Rest ungel. Aus der Lsg. wird nach Uebersättigung mit HCl durch K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> grünes [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub> gefällt. HCl greift in der Kälte sehr langsam an löst beim Kochen unter Entw. von CO<sub>2</sub>. Die gelbe Lsg. scheidet beim Abkühlen gelbes cis-[MCl<sub>2</sub>] aus. AgNO<sub>3</sub> in geringem Ueberschuß liefert beim Digerieren eine gelbe Lsg. von cis-[M(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. — Gef. 65.31% Pt, 9.23 N, 18.22 Cl (ber. 65.60 9.40, 17.90). D. SCHOU (*Z. anorg. Chem.* 13, (1897) 36).

14. *Dicyano-Verbindung*. [M(CN)<sub>2</sub>]. 14<sup>a</sup>. *Allein*. — Nach CLEVE *Platosemidiammincyanid*. — Man gibt in Lsgg. nicht überschüssiges KCN zu cis-[M(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] wobei die Abscheidung der Verb., falls die Lsgg. konz. sind, bald erfolgt, trennt die Kristalle schnell von der Fl. (aus der ein orangefarbiges in KCN ll. und fluoreszierende Nadeln von K<sub>2</sub>Pt(CN)<sub>4</sub> bildendes Pulver ausfällt) und trocknet über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — Weiße mit trans-[M(CN)<sub>2</sub>] und [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Pt(CN)<sub>4</sub> isomere Nadeln. AgNO<sub>3</sub>-Lsg liefert AgCN und eine farblose Lsg., aus der durch NH<sub>4</sub>Cl zuerst das überschüssige Ag als AgCl und dann gelbe Nadeln von cis-[MCl<sub>2</sub>] gefällt werden. — Gef. 69.84% Pt (ber. 69.70). CLEVE (a. a. O., 45).

14<sup>b</sup>. *Mit Platocyanid*. Pt(CN)<sub>2</sub>[M(CN)<sub>2</sub>], 3H<sub>2</sub>O (?). — Nach CLEVE *Platosemidiamminplatocyanid*. — Man gibt K<sub>2</sub>Pt(CN)<sub>4</sub>-Lsg. zu cis-[M(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] und trocknet den schwefelfarbigen unkristallinen voluminösen Nd. über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — Hellgelbes Pulver. Erhitzen zers. unter leichter Detonation. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entwickelt kein HCN. — Gef. 68.09% Pt, 1.92 H, 7.44 C (ber. 67.33, 2.04, 8.16). CLEVE (a. a. O., 45).

15. *Dirhodano-Verbindung*. [M(SCN)<sub>2</sub>]. — Nach CLEVE *Platosemidiamminrhodanid*. — Man gibt nicht überschüssiges NH<sub>4</sub>SCN zu cis-[M(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]-Lsg. und trocknet über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Bei überschüssigem NH<sub>4</sub>SCN wird NH<sub>3</sub> entwickelt und die Fl. dunkelrot gefärbt. Sie liefert beim Verdampfen farblose Nadeln von KNO<sub>3</sub> und eine dunkle, wahrscheinlich K<sub>2</sub>Pt(CN)<sub>4</sub> enthaltende Fl. — Strohfärbige glänzende flache Prismen. Ll. in w. W. Die Lsg. zersetzt sich bald und läßt ein gelbes oder braunes unkristallinisches Pulver ausfallen. Königswasser liefert beim Erhitzen eine gelbe Lsg., die bald ein gelbes Pulver absetzt, das u. Mk. gelbe Kugeln, Oktaeder mit rhombischen Basen und einige hexagonale Schuppen zeigt und wahrscheinlich ein Gemisch mehrerer Prodd. ist. AgNO<sub>3</sub> gibt einen gelben, Ag und Pt enthaltenden Nd. — Gef. 57.31% Pt, 18.63 S (ber. 56.88, 18.40). CLEVE (a. a. O., 46).

16. *Halogenäthylmercaptido-Verbindungen*. 16<sup>a</sup>. *Chloroäthylmercaptido-Verbindung*. [MCl(SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)]. α) *Allein*. — Nach KLASON *Platosemidiamminchlorür* (in der ersten Publikation: *Ammoniakplatothioäthylaminchlorür*), NH<sub>3</sub>:Pt  $\begin{matrix} -\text{NH}_3\text{Cl} \\ -\text{SC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ . — Man leitet trocknes NH<sub>3</sub> in die Lsg. von [Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S)Cl(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>S)]<sub>2</sub> in Chloroform, P. KLASON (*Ber.* 28, (1895) 1499 [I]; *Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* [II] 28, (1902) No. 6, 26 [II]; *J. prakt. Chem.* [2] 67, (1903) 25 [III]), saugt ab, verdunstet rückständiges Chloroform an der Luft bei gewöhnlicher Temp., löst zur Reinigung in wenig W., filtriert, versetzt mit A., fraktioniert und fällt mit Aether. KLASON (I). — Die ersten rein weißen Fraktionen kristallisieren in kleinen sternförmig angeordneten Nadeln. Verliert trocken bei 108° nicht an Gewicht. KLASON (I). Verhält sich chemisch genau wie cis-[MCl<sub>2</sub>], „nur daß es einbasisch ist“. KLASON (II; III). Äußerst ll. in w. W. Die Lsg. trübt sich beim Stehen oder gelinden Erwärmen unter B. amorpher nicht mehr in w. l. Prodd. KLASON (I). Zerfällt in alkoh. Lsg. beim längeren Erhitzen im zugeschm. Rohr auf 100° vollständig in [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> und Pt(SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. Die konz. wss. Lsg. der Verb. reagiert vollständig neutral, KLASON (II; III), und gibt mit KJ die entsprechende J-Verb. KLASON (I; II; III). Kocht man dann, so schlägt die Farbe unter Entw. von NH<sub>3</sub> in Gelb um. KLASON (I). Nach Verd. hat die wss. Lsg. eine stark alkal. Rk. und gibt dann mit KJ gelbes unl. [Pt(NH<sub>3</sub>)J(SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]. HCl macht keine Spur Mercaptan frei. KLASON (II; III). K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> bildet Verb. β). KLASON (I; II; III). — Gef. 59.89% Pt, 8.52 N, 9.79 S (ber. 59.91, 8.60, 9.83). KLASON (I).

β) *Mit Platochlorid*. PtCl<sub>2</sub>, 2[MCl(SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)]. — Nach KLASON *Ammoniakplatothioäthylaminchlorür*. — Aus wss. α) und K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>. — Gelbliche Kristallkörner. — Gef. 63.68% Pt, 15.21 Cl (ber. 63.80, 15.49).

16<sup>b</sup>. *Jodoäthylmercaptido-Verbindung*. [MJ(SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)]. — Nach KLASON *Platosemidiamminjodür*. NH<sub>3</sub> = Pt  $\begin{matrix} -\text{NH}_3\text{J} \\ -\text{SC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ . — Man versetzt eine konz. wss. Lsg. der Chloro-Verb. mit A. und dann mit KJ. — Weiße besenförmig angeordnete Nadeln. Wird schon bei gewöhnlicher Temp. allmählich gelb und geht in [Pt(NH<sub>3</sub>)J(SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] über. — Gef. 46.82% Pt, 6.67 Cl (ber. 46.76, 6.72). KLASON (II, 27; III, 26).

d) Verbindungen unbekannter Konfiguration. 1. *Dichloro-Verbindungen*.  $\text{MCl}_2$ . — [Die Bruttoformel  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  paßt, außer auf  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{PtCl}_4$  [vgl. dort das rote Isomere] und trans- und cis- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ , auch auf  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]_2$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{PtCl}_4$  [s. diese beiden] und  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}][\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]$ . Bei den im folgenden beschriebenen Prodd. kommen die letzten drei Salze in Betracht. Doch läßt sich, zumal sicherlich auch Gemenge mitspielten, kaum mehr entscheiden, um welche Verbb. es sich in den einzelnen Fällen handelte. L.]

*$\alpha$ -Produkt*. — Wenn neutrale  $\text{PtCl}_2$ -Lsg. nicht wie bei Darst. (4) von cis- $[\text{MCl}_2]$  [S. 536] auf einmal mit  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  übersättigt, sondern, während sie lebhaft kocht, tropfenweise mit diesem Salz versetzt wird, verändert sich die Farbe nicht. Beim langsamen Erkalten setzt die Lsg. granatrote kleine sechsseitige Tafeln ab. K. W. löst nicht, sd. scheidet sämtliches Pt aus. Bei der Behandlung mit  $\text{HNO}_3$  schießen dieselben Prodd. zu entstehen wie aus grünem  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{PtCl}_4$ . Diese Verb. wurde nur einmal erhalten. PEYRONE (*Ann.* 55, (1845) 207).

*$\beta$ -Produkt*. — Wenn die bei Bereitung von cis- $[\text{MCl}_2]$  erhaltene Mutterlauge mit  $\text{NH}_3$  gemischt und gekocht wird, um etwa in der Fl. enthaltenes cis- $[\text{MCl}_2]$  in  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  zu verwandeln, und man, nachdem das überschüssige  $\text{NH}_3$  verjagt ist, allmählich tropfenweise eine Lsg. von  $\text{PtCl}_2$  zusetzt, so entsteht kein grünes Salz, die Fl. behält ihre ursprüngliche Farbe, aber beim Erkalten scheiden sich kleine Oktaeder (wahrscheinlich mit quadratischer Basis) aus, von lebhaft roter oder pomeranzengelber Farbe. Diese sind in k. W. nur wl. und lösen sich in etwa 50 T. sd. W. Beim Umkristallisieren bilden sich farnkrautähnliche Büschel und die Farbe wird anfangs pomeranzrot, dann bernstein-gelb, bei wiederholtem Umkristallisieren gelbgrün oder olivengrün.  $\text{NH}_3$  löst beim Kochen leicht, ohne daß sich grünes  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{PtCl}_4$  bildet. Die Lsg. ist vollkommen farblos. Beim vorsichtigen Eindampfen setzt sie kleine farblose Nadeln und einen gelben amorphen Körper ab. Mit  $\text{HNO}_3$  scheinen dieselben Prodd. zu entstehen wie aus cis- $[\text{MCl}_2]$ . PEYRONE.

*$\gamma$ -Produkt*. — Die Mutterlauge vom  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Prod. gibt einen Körper, der in W. löslicher ist als das  $\beta$ -Prod., sonst aber damit übereinstimmt. PEYRONE.

		PEYRONE.			
		(a)	(b)	(y)	
Pt	198	65.36	64.99	64.96	64.90
2N	28	9.24			
6H	6	1.98	2.13	2.05	
2Cl	71	23.42	23.48	23.25	23.38
$\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$	303	100.00			

2. *Hydroxochloro-Verbindung*.  $[\text{M}(\text{OH})\text{Cl}]$ . — Bildet sich etwas verunreinigt durch  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  wahrscheinlich, wenn man die aus  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ ,  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  und  $\text{KOH}$  (oder  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) erhaltenen Ndd. mit  $\text{HCl}$  auszieht, filtriert und mit  $\text{NH}_3$  fällt. F. HOFFMANN (*Hydroxylaminhaltige Platinbasen, Dissert., Königsberg 1889, 8*).

		Berechnet	HOFFMANN.	
			Gefunden	
Pt		69.2	72.7	
N		10.0	10.9	10.8
Cl		12.0		13.1

3. *Trithiocarbonato-Verbindung*.  $[\text{M}(\text{CS}_3)]$ . 3<sup>a</sup>. *Allein*.  $[\text{M}(\text{CS}_3)]_2\text{H}_2\text{O}$ . — Man schüttelt  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  mit starkem  $\text{NH}_3$  und  $\text{CS}_2$  drei Tage lang und trocknet 5 Stunden in der Leere über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — Rote Prismen von gerader Auslöschung. Nimmt in 4 Tagen in der Leere über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4.6 % an Gew. ab (ber. für 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  5.07). Verliert  $\text{NH}_3$  bei gewöhnlicher Temp. in der Leere nicht. Unl. bei gewöhnlicher Temp. in W., k.  $\text{NH}_3$  und  $\text{NaOH}$ . Beim Erhitzen mit den beiden letzteren färbt sich die Fl. schwach rotgelb. Befeuchten mit verd.  $\text{NaOH}$  erzeugt auf einer Silbermünze selbst in 10 Minuten keinen Fleck. Wss. Nitroprussidnatrium-Lsg. liefert auch auf Zusatz von verd.  $\text{NaOH}$  keine Färbung. Methyljodid bringt selbst beim Kochen keinen Mercaptan- oder Methylsulfingeruch hervor. Eine Einlagerung von  $\text{NH}_3$  zwischen die Metall-Schwefel-Bindung, wie nach den Formeln für die „Platosammine“ und „Semi-diammine“ anzunehmen wäre, ist danach unmöglich. K. A. HOFMANN (*Z. anorg. Chem.* 14, (1897) 278).



	Berechnet	HOFMANN. Gefunden	
Pt	54.93	54.65	55.09
NH <sub>3</sub>	9.56	9.07	
C	3.38	3.48	
S	27.04	26.71	
H	2.25	2.35	

3<sup>b</sup>. *Mit der Dichloro-Verbindung.* [MCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[M(CS<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. — *Bzw. Platinchlorürtrithiocarbonat-Ammoniak.* Pt<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>S<sub>3</sub>C. *Bzw.* (NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>ClPt-SCSS-PtCl(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. — Aus K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub> und CS<sub>2</sub> bei kurzer Einw. und starker Abkühlung. — Rote feine Nadeln. — Gef. 11.51% Cl, 61.45 Pt, 8.71 N, 2.01 H, 2.02 C, 14.04 S (ber. 11.14, 61.23, 8.79, 1.88, 1.88, 15.07). HOFMANN (*a. a. O.*, 279).

4. *Dixanthogenato-Verbindung.* [M(S.CS.OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]. — [Die Einordnung der Verb. an dieser Stelle beruht auf der Anschauung, daß sie entsprechend [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], unter Ersatz der beiden Cl-At. durch die Xanthogensäurereste, zusammengesetzt ist. Danach wäre im Platoxanthogenat, [Pt(S.CS.OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] [s. dieses], der Xanthogensäurerest in komplexer Weise an das Pt gebunden, gleichzeitig mit den Thiol- und Thion-S-At., in der vorliegenden Verb. aber nur mit den Thiol-S-At. Wollte man auch bei dieser Verb. wie bei [Pt(S.CS.O.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] eine komplexe Bindung des Xanthogensäurerestes annehmen, so müßte man die Verb. unter dem Typus [PtΔ<sub>2</sub>B<sub>2</sub>]X<sub>2</sub> als inneres Komplexsalz einreihen. L.] — Man gibt zu einer auf gewöhnliche Temp. abgekühlten Lsg. von 1.76 g (<sup>1</sup>/<sub>200</sub> Mol.) trans-[M(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] eine Lsg. von 1.60 g (<sup>2</sup>/<sub>200</sub> Mol.) Kaliumxanthogenat in 10 ccm W., saugt nach einer halben Stunde ab, wäscht mit W. (Ausbeute 2.25 g, ber. 2.36 g), wäscht mit Chloroform, wodurch nur eine winzige Menge einer hellgelben kristallinen Verb. entfernt wird, und trocknet 3 Tage über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — Hellgelbes, fast farbloses mikrokristallinisches Pulver. Wird bei zweimonatigem Stehen im Exsikkator über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oberflächlich gelbbraun unter Verlust von etwas NH<sub>3</sub> (gef. in der Oberflächenschicht 5.30% N (statt 5.94)). In keinem der gebräuchlichen Lösungsmittel ohne Zers. l. Eisessig gibt beim Erwärmen auf dem Wasserbade unter Rühren eine gelbe klare Lsg., aus der Platoxanthogenat, [Pt(S.CS.OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>], [s. dieses] abgeschieden wird. L. RAMBERG (*Ber.* 46, (1913) 1699).

	Berechnet	RAMBERG. Gefunden	
Pt	41.39	41.82	
N	5.94		5.71
S	27.20	27.08	

5. *Diaethylthioglykolato-Verbindung.* [M(CO<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.S.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]. 5<sup>a</sup>. *Allein.* — 1. Man kocht trans-[MJ<sub>2</sub>] (1 Mol.) mit einer Lsg. von Silberaethylthioglykolat (2 Mol.) und krist. mehrmals aus W. um. Wegen Nebenreaktionen geringe Ausbeute. — 2. Man kocht 2 g der fein gepulverten Verb. 5<sup>b</sup>. einige Minuten mit 15 ccm Eisessig, filtriert, verdampft in der Leere über KOH zur Trockne und krist. mehrmals aus etwa 60° w. W. um. Ein völlig chlorfreies Prod. konnte nicht erhalten werden. — 3. Man versetzt eine Lsg. von 1.13 g (<sup>1</sup>/<sub>500</sub> Mol.) [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H.CO<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.S.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]SO<sub>4</sub> in 10 ccm W. mit 38.5 ccm 0.104 n. Ba(OH)<sub>2</sub>-Lsg. (<sup>2</sup>/<sub>500</sub> Aeq.) in einzelnen Tropfen, filtriert nach einigen Minuten von BaSO<sub>4</sub> ab, läßt bis fast zur Trockne verdampfen und krist. aus W. um. — Farblose mkr. Nadeln. Schm. abhängig von der Art des Erhitzens nach (1) und (3) bei 202° bis 203° unter Zers., nach (2) bei 201° bis 202°. Wl. in k. W.; krist. aber aus h. gesättigter Lsg. bei gewöhnlicher Temp. erst aus, wenn das Lösungsmittel fast völlig verdampft ist. RAMBERG (*a. a. O.*, 2360, 2361).

	Berechnet	RAMBERG. Gefunden				
		nach	(1)	(2)	(3)	
Pt	41.75	41.98		41.75	41.41	
N	5.99		6.03			6.02
S	13.72	13.74		13.21	13.75	
(Cl	0.00			0.61	)	

5<sup>b</sup>. Mit der Dichloro-Verbindung und mit Diaethylthioglykolsäure.  $3[\text{MCl}_2], [\text{M}(\text{CO}_2\text{CH}_2\text{S.C}_2\text{H}_5)_2], 2\text{H.CO}_2\text{CH}_2\text{S.C}_2\text{H}_5$  (?). — Man schüttelt 3 g trans- $[\text{MCl}_2]$  ( $\frac{1}{100}$  Mol.) 3 Stunden bei gewöhnlicher Temp. mit einer Lsg. von 2.40 g Aethylthioglykolsäure ( $\frac{2}{100}$  Mol.) in 18 ccm W., filtriert, läßt verdunsten, nimmt den Kristallkuchen mit lauwarmem W. auf wobei eine kleine Menge gelber Kristalle, wahrscheinlich von  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ , ungel. bleibt, und läßt kristallisieren. — Farblose Tafeln von rhombischem Umriß. Sintert beim Erhitzen im Kapillarröhrchen bei etwa 155° unter Gelbfärbung und schm. unscharf bei 185° zu einer sehr viskosen Fl. Zll. in k. W. Kochen mit Eisessig gibt  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  (gef. 65.0% Pt, 23.5 Cl; ber. 65.0, 23.6) und ein Filtrat, aus dem Verb. 5<sup>a</sup>. erhalten wird. NaOH spaltet bei der Dest. wenig  $\text{NH}_3$  ab. [Zahlen im Original.] RAMBERG (a. a. O., 2359, 2362).

	Berechnet	RAMBERG. Gefunden	
Pt	48.55	48.51	
N	6.97		6.90
Cl	13.23	13.22	
S	7.98	7.99	

6. Nittratoethylthioglykolato-Verbindung.  $[\text{M}(\text{NO}_3)(\text{CO}_2\text{CH}_2\text{S.C}_2\text{H}_5)]$ . — Man versetzt die auf gewöhnliche Temp. abgekühlte Lsg. von 3.53 g cis- $[\text{M}(\text{NO}_3)_2]$  ( $\frac{1}{100}$  Mol.) in 100 ccm sd. W. mit 1.20 g ( $\frac{1}{100}$  Mol.) Aethylthioglykolsäure in 2 ccm W., wobei sich die Temp. um etwa 5° erhöht, und fällt nach 10 Minuten mit 800 ccm Aceton. Ausbeute 2.20 g statt 4.10 g. [a]. Bei Anwendung der doppelten Menge Aethylthioglykolsäure erhält man die Verb. auch, aber in noch schlechterer Ausbeute und in nicht ganz reinem Zustand. — Bald kristallisierendes Oel; nach dem Umkristallisieren  $[\beta]$  aus k. W. farblose große Prismen. Schm. unter Zers. bei 188° bis 189°. Sl. in k. W. NaOH spaltet aus der Lsg. in wenig W. die Hälfte, bei Ggw. von überschüssiger Aethylthioglykolsäure die gesamte Menge des  $\text{NH}_3$  ab. [Zahlen im Original.] Auch Kochen mit konz. Essigsäure spaltet die Hälfte des  $\text{NH}_3$  ab unter B. von  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{NO}_3)(\text{CO}_2\text{CH}_2\text{S.C}_2\text{H}_5)]$ . [S. dieses bei den inneren Komplexsalzen des Typus  $[\text{PtA}_2\text{X}_2]$ .] RAMBERG (a. a. O., 2357).

	Berechnet	RAMBERG. Gefunden	
		(a)	(β)
Pt	47.56	47.53	
N	10.24		10.38
S	7.81	7.70	10.20

### A<sup>2</sup>. Aminverbindungen.

Übersicht: a)  $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_2\text{X}_2]$ , Di-x-dihydroxylaminplatin, S. 545. — b)  $[\text{Pt}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2)_2\text{X}_2]$ , Di-x-dimonoalkylaminplatin, S. 547. — c)  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{X}_2]$ , Di-x-didimethylaminplatin, S. 549. — d)  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2\text{X}_2]$ , Di-x-dianilinplatin, und Homologe, S. 550. — e)  $[\text{Pt}(\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2)]$ , Dichloroalkylendiaminplatin, S. 550. — f)  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2(\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2)]$ , Dichlorotolylendiaminplatin, S. 552. — g)  $[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_2\text{X}_2)]$ , Di-x-dipyridinplatin, S. 552. — h)  $[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N})_2\text{Cl}_2]$ , Dichlorodipiperidinplatin, S. 557. — i)  $[\text{Pt}(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})_2\text{Cl}_2]$ , Dichlorodichinolinplatin, S. 557. — k)  $[\text{Pt}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CN})_2\text{X}_2]$ , Di-x-dialkylcyanid- und -carbylaminplatin, S. 557. — l)  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{X}_2]$ , Di-x-diphenylcyanid- und -carbylaminplatin, S. 559. — m)  $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{X}_2]$ , Di-x-diamidoessigsäureplatin u. Verbb. der Ester u. des Acetals,

S. 562. — n)  $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{CSNH}_2)_2\text{Cl}_2]$ , Dichlorodithiacetamidplatin, S. 563. — o)  $[\text{Pt}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_2\text{Cl}_2]$ , Dichlorodithioharnstoffplatin, und Triäthyl-Derivat, S. 563.

a) Di-x-dihydroxylaminplatin.  $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_2\text{X}_2]$ .  $\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_2 = \text{M}$ .

1. Oxo-Verbindung.  $[\text{MO}]$ .  $\alpha$ ) Allein(?). — S. die Angaben von HOFFMANN bei cis- $[\text{M}(\text{OH})_2]$ .

$\beta$ ) Mit Oxohydroxylaminaethylaminplatin.  $2[\text{MO}], [\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)\text{O}]$ (?)

— Andere aufstellbare Salzgemischformeln sind alle weniger einfach als die angeführte. — Man löst 6 g trans- $[\text{MCl}_2]$  in 300 ccm W., filtriert, fügt 2 Mol. Aethylamin in 33% ig. Lsg. hinzu (5 ccm), nach kurzer Zeit 2 weitere Mol., um  $\beta$ ) abzuscheiden, schüttelt mit dem gelblichbraunen schnell dunkelbraun werdenden fein pulverigen Nd. eine Stunde, läßt über Nacht stehen, filtriert, wäscht mit W., A. und Ae. und trocknet im Exsikkator. Ausbeute 3.5 g. Enthält eine Spur Chlor. — Sehr hygroskopisch. H. WOLFFRAM (*Ueber aethylaminhalt. Platinbasen, Dissert., Königsberg 1900, 24*).

	Berechnet	WOLFFRAM.	
		Gefunden	
Pt	69.76	70.1	69.5
C	2.865	2.99	3.169
N	10.06	9.961	10.61
H	2.05	2.103	2.475

2. Dihydroxo-Verbindung.  $[\text{M}(\text{OH})_2]$ .  $\alpha$ ) Trans-Verbindung(?). — Bzw. Platosexamminhydrat. — Beim Erhitzen von  $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_4](\text{OH})_2$  auf 95° vermindert sich das Gewicht zunächst. [Zahlen im Original]. Findet dies nicht mehr statt, so hat das Prod. die unten angegebene Zus., der zufolge die Zers. bereits zu weit gegangen, die Verb. also bei 95° nicht mehr beständig ist. WOLFFRAM (*Dissert., 22*).

	Berechnet	WOLFFRAM.	
		Gefunden	
Pt	66.06	74.46	
N	9.521	11.79	11.78
H	2.739	3.317	

$\beta$ ) Cis-Verbindung(?). — Bzw. Platosemidioxamminhydrat. — Man löst 10 g  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  (1 Mol.) in 100 ccm W., versetzt mit 3.5 g Hydroxylaminchlorhydrat (etwa 2 Mol.), macht durch Alkalikarbonat die Base frei, läßt einige Zeit stehen, filtriert und läßt aus dem roten klaren Filtrat nochmals durch mäßiges Digerieren auf dem Wasserbade einen Teil der Verb. auskristallisieren. H. ALEXANDER (*Ueber hydroxylaminhalt. Platinbasen, Dissert., Königsberg 1887; Ann. 246, (1888) 259*). Weder nach dieser Methode, noch nach anderen konnte die Verb. in befriedigender Weise erhalten werden. Arbeitet man mit 10 g  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  nach  $\text{K}_2\text{PtCl}_4 + 2\text{NH}_4\text{OH} \cdot \text{HCl} + 2\text{K}_2\text{CO}_3$ , so erhält man einen reichlichen Nd., in einem Falle 7.13 g (ber. für  $[\text{M}(\text{OH})_2]$  7.03 g, für  $[\text{MCl}_2]$  7.85 g), der jedoch nicht einheitlich ist. Es entstehen nacheinander verschiedene braun gefärbte Ndd., die sich übereinander lagern. Schüttelt man während der Rk. häufig, so erhält man gleichmäßig aussehende Fällungen, deren Zus. sich allmählich der Formel  $[\text{MO}]$  nähert (gef. in dem lufttrockenen, mit Ae. und A. gewaschenen Nd. 66.5 u. 66.9% Pt, 2.24 Cl, in dem noch feucht mit verd. HCl verriebenen, filtrierten und mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  gefällten Prod. 70.4% Pt, 9.99 N (ber. für  $[\text{MO}]$  70.3, 10.1)). Auch verschiedene weitere Pt- und N-Best. weichen von den erwarteten beträchtlich ab. Cl findet sich qualitativ stets vor, jedoch meist in geringer Menge, einmal aber 6.4%. Auch bei Ersatz des  $\text{K}_2\text{CO}_3$  durch KOH erhält man keine einheitlichen Prodd., vielmehr ist der Gehalt an Pt um so geringer, je verdünnter die angewendeten Lsgg. sind; gef. in konzentrierteren Lsgg. 78.6, 78.1 u. 76.6% Pt, in verd. (außer etwas Cl) 73.7 u. 74.7% Pt, 4.73 N, 2.3 H (ber. für  $[\text{M}(\text{OH})_2]$  74.4, 5.34, 1.91). F. HOFFMANN (*Hydroxylaminhalt. Platinbasen, Dissert., Königsberg 1889, 4*). — Schweres amorphes rehbraunes Pulver, das bei längerem Stehen mit der Mutterlauge dunkler wird. Verpufft beim Befeuchten mit einem Tropfen konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sehr heftig. ALEXANDER.

	Berechnet	ALEXANDER.	
		Gefunden	
Pt	66.03	67.01	66.99
N	9.51	9.52	9.39
H	2.71	2.51	

Außerdem gef. 1.73 % Chlor. ALEXANDER.

3. *Dichloro-Verbindung*.  $[MCl_2]$ .  $\alpha$ ) *Trans-Verbindung*. — Bzw. *Platosexaminchlorid*. — 1. Man behandelt den aus  $PtCl_2$  und überschüssigem Hydroxylamin erhaltenen Nd. [s. die Angaben bei  $[Pt(NH_2OH)_4]Cl_2$  (S. 456)] mit w. HCl. ALEXANDER (*a. a. O.*, 251). — 2. Man digeriert  $[Pt(NH_2OH)_4]Cl_2$  mit überschüssiger, ALEXANDER, konz., WOLFFRAM (*Dissert.*, 23), HCl in der Wärme, läßt erkalten, ALEXANDER, und krist. einmal aus stark salzsäurehaltigem w. W. um. WOLFFRAM. — 3. Man dampft das Filtrat vom ausgeschiedenen  $[Pt(NH_2OH)_4]Cl_2$  auf dem Wasserbade auf das halbe Vol. ab und läßt erkalten. R. UHLENHUT (*Ann.* 311, (1900) 125). — 4. Man engt die schwach gelbe Lsg. von  $[Pt(NH_2OH)_4]PtCl_4$  auf dem Wasserbad ein und läßt erkalten. ALEXANDER. — Nach (2) orangegelbe äußerst charakteristische, WOLFFRAM, nach (3) goldgelbe glänzende lange strahlige Nadeln. Beträchtlich l. in A. und Ae. Doch können die Kristalle nach dem Absaugen der Mutterlauge durch Waschen mit A. und Ae. getrocknet werden. UHLENHUT. Viel weniger l. als  $[Pt(NH_2OH)_4]Cl_2$ . Aus salzsäurehaltigem W. gut umkristallisierbar.  $NH_3$  bildet  $[Pt(NH_3)_2(NH_2OH)_2]Cl_2$  [S. 497].  $NH_2OH$  führt äußerst leicht in  $[Pt(NH_2OH)_4]Cl_2$  über. Weder Alkalihydrate noch feuchtes  $Ag_2O$  liefern die freie Base. Letzteres fällt nach längerer Einw. (wohl infolge tief gehender Zers.) vorübergehend einen schmutzigenblauen bis schwarzen Nd. Alkalioxalat und -phosphat liefern keine neuen Verb. der zugrunde liegenden Base. ALEXANDER. Verd.  $AgNO_3$ -Lsg. gibt mit der beim längeren Stehen sich zers. wss. Lsg. in der Kälte eine schwache Trübung. UHLENHUT.

	Berechnet	ALEXANDER.		WOLFFRAM.		UHLENHUT.	
		nach	(2) oder (4)	Gefunden	(2)	(3)	(3)
Pt	58.64	58.89	58.90	58.48	57.35	59.05	59.07
N	8.42	8.69				8.40	
H	1.81	2.13					
Cl	21.43	21.54					

$\beta$ ) *Cis-Verbindung* (?). — Bzw. *Platosemidioxaminchlorid*. — 1. Man verd. 2 ccm 83 % ige  $NH_2OH$ -Lsg. (1.66 g) mit 2 ccm W. und gibt die Fl. zu einer Lsg. von 11 g  $K_2PtCl_4$  in 50 ccm W. Aus der Mutterlauge fällt nach Ausscheidung der Verb. (2.4 g)  $[Pt(NH_2OH)_4](OH)_2$  [S. 454]. Bei ähnlichen Verss. bildete sich beim längeren Stehen nicht gleich die Base, sondern zunächst das Chlorid in ganz geringer Menge oder amorphe Ndd. mit Pt-Gehalten, die auf keine Formel paßten. Je mehr Hydroxylamin angewendet wird, desto mehr scheidet sich von  $[Pt(NH_2OH)_4](OH)_2$  ab. WOLFFRAM (*Dissert.*, 20). — 2. Wahrscheinlich wird die Verb. gebildet, wenn man 10 g  $K_2PtCl_4$  (1 Mol.) in 100 g W. mit  $NH_2OH.HCl$  (2 Mol.) und  $K_2CO_3$  (1 Mol.) versetzt, von dem zuerst erhaltenen dunkelbraunen Nd. (0.8 g) abfiltriert, kristallisieren läßt und nach einigen Stunden filtriert. Ausbeute 1.46 g. HOFFMANN (*Dissert.*, 5). — BRAUN, HOFFMANN; brauner bis rotbrauner Nd. von Nadelchen. WOLFFRAM.

	Berechnet	WOLFFRAM.		HOFFMANN.	
		nach	(1)	Gefunden	(2)
Pt	58.64	57.72	59.34	58.44	58.55
N	8.42	10.34			
H	1.81	5.09			
Cl	21.43	18.47			

b) Di-x-dimonoalkylaminplatin.  $[\text{Pt}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2)_2\text{X}_2]$ .  
 b<sup>1</sup>) Di-x-dimethylaminplatin.  $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2\text{X}_2]$ .  $\text{Pt}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2 = \text{M}$ . 1. Dichloro-Verbindung.  $[\text{MCl}_2]$ . — [Vgl. wegen der folgenden Daten JÖRGENSEN bei  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2]$ .] — Man behandelt in W. aufgeschwemmtes  $\text{PtCl}_6$  mit konz. Methylamin-Lsg., wobei sich die Verb. unter Erwärmung abscheidet. — Chromgelbes Pulver. — Gef. 59.75% Pt (ber. 59.72). A. WURTZ (*Ann. Chim. Phys.* [3] 30, (1850) 462 [I]; *Ann.* 76, (1850) 323 [II]). Bestätigt von CH. GORDON (*Ber.* 3, (1870) 175).

2. Dibromo-Verbindung.  $[\text{MBr}_2]$ . Trans-Verbindung. — Man löst  $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_4]\text{PtCl}_4$  [s. 458] unter Erwärmen in wss. Methylamin, engt das farblose Filtrat auf dem Wasserbad ein, dampft auf ihm wiederholt mit konz. HBr ab, wäscht mit bromwasserstoffsauerm W. und dann mit A. säurefrei, krist. aus sd. W. um und trocknet bei 100°. — Gelbe Rosetten von kurzen rectangulären, gewöhnlich ziemlich unregelmäßig ausgebildeten Prismen. Schwierig l. in W.; etwas l. in Alkohol. — Gef. 46.59% Pt, 38.50 Br (ber. 46.76, 38.37). S. M. JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 33, (1886) 531 [I]).

b<sup>2</sup>) Di-x-diaethylaminplatin.  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_2\text{X}_2]$ .  $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_2 = \text{M}$ .  
 1. Dichloro-Verbindung.  $[\text{MCl}_2]$ . α) Trans-Verbindung. — Bzw. Platosaethylaminchlorid. — Man dampft  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_4]\text{Cl}_2$  [s. 459] mit stark konz. HCl [α] ab. Bei mäßig konz. Säure [β] entsteht häufig auch etwas rotes  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_4]\text{Cl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$  [s. 460], das bei Behandlung auf dem Filter mit k. W. in Lsg. geht und so entfernt werden kann. — Grünlichgelb, blättrig kristallinisch, wenn völlig rein [α]. Nach [β] tritt die gelbe Farbe mehr hervor, und ist zur Reindarstellung mindestens zweimaliges Umkristallisieren notwendig. Schm. bei etwa 205° zu einer schwarzen Fl.; wird zwischen 215° und 220° unter Platinabscheidung völlig zers. Fast unl. in k. W., wl. in h. W. (in 100 T.); unl. in verd. HCl und abs. A. Konz.  $\text{HNO}_3$  greift auf dem Wasserbade nicht an; rote rauchende zers. im zugeschr. Rohr bei 180° bis 200°. Wss. Aethylamin löst bei längerem Digerieren. Aus der Lsg. scheidet sich beim Eindampfen farbloses kristallinisches  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_4]\text{Cl}_2$ , durch  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ -Lsg. rosenrotes  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_4]\text{PtCl}_4$  ab. H. WOLFFRAM (*Ueber aethylaminhalt. Platinbasen, Dissert., Königsberg 1900, 34*).

	WOLFFRAM.				
Pt	54.775	54.46	54.57	54.53	54.63
C	13.483	13.11	13.29	13.38	
N	7.865	7.444	7.573	7.761	
H	3.933	4.015	3.782	3.980	
Cl	19.994	20.12	19.88	19.91	

$[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2]$  100.050

β) Cis-Verbindung. — Bzw. Platosemidiaethylaminchlorid. — Die Angaben von WURTZ beziehen sich wohl auf ein Gemenge dieser Verb. mit  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_4]\text{PtCl}_4$ . S. M. JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 33, (1886) 517 [I]). — 1. Aus Aethylamin und  $\text{PtCl}_2$ , sogleich unter starker Erwärmung. A. WURTZ (*Ann. Chim. Phys.* [3] 30, (1850) 485; *Ann.* 76, (1850) 331). Bestätigt von CH. GORDON (*Ber.* 3, (1870) 175). — 2. Man löst 10 g reines  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  in 100 ccm k. W., versetzt mit 30 ccm 33% ig. Aethylamin, läßt den blaßgelben Nd. ruhig stehen, wobei seine Menge allmählich zunimmt, während er sich mehr graugelb färbt und schließlich anfängt rötlich zu werden (das Filtrat setzt fast nur rötliche Nadeln in erheblicher Menge ab), filtriert, wäscht einige Male mit k. W., behandelt noch auf dem Filter mit sd. sehr verd. HCl (100 ccm halberd. Säure und 500 ccm W.), wobei die blaßgelbe Verb. zurückbleibt, während sich das rote  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_4]\text{PtCl}_4$  [s. 461] löst (beim Erkalten und Stehenlassen aber wieder abscheidet), wäscht mit A. säurefrei und trocknet an der Luft und bei 100°. JÖRGENSEN (I, 519). Filtriert man den beim Behandeln von  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  mit überschüssigem Aethylamin in der Kälte entstehenden Nd. rechtzeitig ab, so enthält er nur wenig rotes

[Pt(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub> (das durch Waschen mit verd. HCl entfernt werden kann). Man reinigt völlig durch einmaliges Umkristallisieren aus sehr verd. h. HCl. WOLFFRAM (*Dissert.*, 27). — Nach (1) rehbraunes Pulver. WURTZ. Nach (2) blaßgelbes Pulver von u. Mk. eigentümlichen warzigen Aggregaten; aus h. sehr verd. HCl etwas dunkleres Pulver aus mkr. Nadeln, gewöhnlich unter einem Winkel von etwa 65° abgeschnitten. Verliert bei 100° nur Spuren von hygroskopischem Wasser. JÖRGENSEN. Unl., WURTZ, fast unl. in k. W., JÖRGENSEN, WOLFFRAM; zwl. in h. W., JÖRGENSEN, 1 T. löst sich in etwa 70 T. sd. Wasser. WOLFFRAM. In HCl, WOLFFRAM, in salzsaurem W., JÖRGENSEN, noch schwieriger l. als in W., ebenso in Alkohol. JÖRGENSEN. Hydroxylamin liefert kein gemischtes Salz, wie es aus Aethylamin und trans-[Pt(NH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] [S. 545 unter a, 1, β]) entsteht. Beim Kochen (in der Kälte findet keine Einw. statt) mit der ber. Menge Hydroxylamin in konz. Lsg. unter W.-Zusatz geht bereits bei der 30- bis 50-fachen Menge W. bis auf einen ganz geringen Rückstand (teils Verunreinigungen, teils reduziertes Pt) alles in Lsg. ohne daß sich beim Erkalten etwas ausscheidet. Die Lsg. gibt mit konz. HCl, abs. A., Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> keine Nd., selbst nicht nach Sättigung mit HCl-Gas. K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>-Lsg. (einige Tropfen) liefert nach längerem Stehen neben amorphem braunen Pulver eine sehr kleine Menge roter in W. ll. Nadelchen (vielleicht [Pt(NH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]PtCl<sub>4</sub>). Das Filtrat von diesen gibt mit abs. A. nach einigem Stehen nochmals sehr wenige äußerst feine rosafarbige Nadelchen. Die ursprüngliche Lsg. wird beim Einengen bei 35° allmählich sirupartig. Bei mehrfachem Verreiben mit abs. A. fällt ein weißes amorphes Pulver, das bei Filtrier-Verss. und unter dem Exsikkator stets wieder sirupartig wird. Hydroxylamin löst die feste Verb. bei zweimaligem längerem Digerieren in der Kälte bis auf einen ganz geringen Rückstand. Nach dem Verdunsten der filtrierten Lsg. im Vakuumexsikkator über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hinterbleibt ein goldgelber Sirup. Aus ihm fällt beim wiederholten Verreiben mit abs. A. zwar ein weißes bis gelbliches Pulver aus. Dieses wird jedoch bei Filtrier-Verss. und unter dem Exsikkator stets wieder sirupartig. K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> scheidet aus dem Sirup graue fein kristallinische Nadelchen ab. WOLFFRAM. HBr gibt mit der sd. wss. Lsg. beim Stehen die Verb. 2, β) L. in wss. Aethylamin beim Erwärmen zu [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> [S. 459] JÖRGENSEN.

	Berechnet	WURTZ.	JÖRGENSEN.	WOLFFRAM.
		nach (1)	Gefunden (2)	(3)
Pt	54.78	54.75	54.74	54.78
C	13.40	13.51		54.64
H	3.90	4.02		54.73
Cl	19.95		19.98	20.00

Die Zahlen für Pt und Cl ber. von JÖRGENSEN, für C und H von WURTZ.

2. *Dibromo-Verbindung*. [MBr<sub>2</sub>]. α) *Trans-Verbindung*. — Bzw. *Platoseaethylaminbromid*. — Man dampft Verb. 1, α) wiederholt mit HBr im Wasserbade ein, krist. aus h. W. um und trocknet bei 100°. — Gelbes grobes Pulver von rektangulären Tafeln mit bisweilen abgeschnittenen Ecken. Das lufttrockne verliert bei 100° nur Spuren an Gew. Fast unl. in k. l. in h. W. Wl. in sd. A. Krist. aus der Lsg. beim Erkalten unverändert. Ll. in w. wss. Aethylamin zu [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]Br<sub>2</sub> [S. 462]. — Gef. 43.73% Pt, 36.00 Br (ber. 43.82, 35.96). S. M. JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 33, (1886) 521 [I])

β) *Cis-Verbindung*. — Bzw. *Platosemidiaethylaminbromid*. — Beim Stehen der mit HBr versetzten wss. sd. Lsg. von 1, β). — Dunkelgelbe Aggregate von schlecht ausgebildeten schiefwinkligen stark gestreiften und gewellter Tafeln. Nach dem Umkristallisieren aus h. A. u. Mk. eigentümliche Zwillinge. JÖRGENSEN (I, 520). [Analysen fehlen.]

b<sup>3</sup>) *Di-x-dipropylaminplatin*. [Pt(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>X<sub>2</sub>]. Pt(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> = M  
1. *Dichloro-Verbindung*. [MCl<sub>2</sub>]. *Cis-Verbindung*. — Bzw. *Platosemidipropylaminchlorid*. — Darst. entsprechend (2) unter b<sup>2</sup>, 1, β). Ausbeute etwa 6.5 g. — Gelbe Nd. von (u. Mk.) Kristallwarzen, die als Rosetten kurzer undeutlicher Prismen zu bezeichnen sind; nach dem Umkristallisieren blaßgelbe glänzende Nadeln, die

u. Mk. flach, schief abgeschnitten oder von einem flachen Doma begrenzt erscheinen. Das lufttrockne verliert bei 100° nur Spuren an Gew. Zwl. in sd. W., noch schwieriger l. in sd. verd. HCl. — Gef. 50.67% Pt, 18.48 Cl (ber. 50.78, 18.49). JÖRGENSEN (I, 533).

2. *Dijodo-Verbindung*. [MJ<sub>2</sub>]. *Trans-Verbindung*. — Bzw. *Platosopropylaminjodid*. — Man kocht die verd. Lsg. von Verb. 1. mit reichlichem KJ, wäscht den Nd. mit sd. W. und krist. aus A. um. Ausbeute fast theoretisch. — Hellgelbe Schuppen, u. Mk. breite gezahnte farnkrautähnliche Aggregate. Verliert bei 100° nur Spuren an Gew. Unl. in sd. W.; l. in A. — Gef. 34.34% Pt (ber. 34.44). JÖRGENSEN (I, 535).

c) *Di-x-didimethylaminplatin*. [Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH)<sub>2</sub>X<sub>2</sub>]. Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH)<sub>2</sub> = M. 1. *Dinitrito-Verbindung*. [M(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]. — [Wegen der Konstitution s. die Angaben unter 2.] — Man behandelt [MCl<sub>2</sub>] unter Erwärmen mit AgNO<sub>3</sub>, filtriert und fällt mit NaNO<sub>2</sub>. — Farblose mkr. flache augenscheinlich rhombische Nadeln, mit einem abgestumpften Winkel von etwa 19.5°. [Analysen fehlen.] E. KOEFOED (*Om nogle Nitroso-Platinammoniakforbindelser, Dissert., Kopenhagen 1894, 65*).

2. *Dichloro-Verbindung*. [MCl<sub>2</sub>]. *Cis-Verbindung*. — Die Verb. entspricht cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. [Näheres s. bei den Verbb., die zur Feststellung dieser Tatsache dienten: [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> [S. 513], [Pt(NH<sub>3</sub>)((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH)Br<sub>2</sub>], [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH)]PtCl<sub>4</sub> [S. 492], [Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> [S. 463], [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH)<sub>2</sub>]Br<sub>2</sub> [S. 502] und den α-, β- und γ-Isomeren von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> [S. 501 ff.] und [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH)<sub>2</sub>]PtCl<sub>4</sub> [S. 502, 503].] S. M. JÖRGENSEN (*Z. anorg. Chem.* 48, (1906) 380 [IV]). Die Konstitution der Verb. ist fraglich. Jedenfalls liegt kein Prod. der Formeln [PtA<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub> oder 2[PtA<sub>3</sub>Cl]ClPtCl<sub>2</sub> vor, aber auch gegen die Auffassung als cis- oder trans-[PtA<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] sprechen manche Gründe. [Näheres s. unten und im Original.] KOEFOED (*Dissert.*, 60). — 1. Man gibt zur 40° w. Lsg. von 20 g K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> in 150 ccm W. 15 g einer 33% ig. Dimethylamin-Lsg., läßt 12 Stunden stehen, filtriert, wäscht mit W., bis es sich nicht mehr färbt, dann mit A. und trocknet an der Luft. KOEFOED. — 2. Man versetzt 100 ccm einer 10% ig. K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>-Lsg. mit 20 ccm einer wss. 30% ig. Dimethylamin-Lsg., läßt stehen, bis die rote Farbe völlig verschwunden ist, wäscht mit k. W., bis dieses durch AgNO<sub>3</sub> nicht sogleich getrübt wird, dann mit A. von 95% Tr. und trocknet an der Luft. Ausbeute nur 5 g, da sich etwas von der Verb. im gleichzeitig gebildeten [Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> oder in dem überschüssigen Dimethylamin löst. Jedenfalls kann man aus der Mutterlauge etwas weniger reines Salz durch HCl abscheiden. JÖRGENSEN (IV). — Nach (1) hell grünlichgelb, sehr deutlich blättrig-kristallinisch, u. Mk. sechsseitige, augenscheinlich monokline Tafeln, mit je 2 Winkeln von 125.5° und 109°. KOEFOED. Nach (2) schwefelgelb mit schwach grünlichem Ton, u. Mk. stark erodierte zerrissene und schlecht ausgebildete Blätter. Nach dem Umkristallisieren aus h. W. blanke gut ausgebildete rhombische und sechsseitige Tafeln. Swl. in k. W., noch weniger in HCl. JÖRGENSEN (IV). Swl. selbst in sd. Dimethylamin. Krist. beim Erkalten aus der Lsg. unverändert aus. Zll. in wss. NH<sub>3</sub> zu einer farblosen Lsg., die beim Konz. zu einer Kristallmasse von farblosen mkr. schief abgeschnittenen Prismen gesteht, die sich in W. lösen, daraus beim Versetzen mit verd. HCl nicht ausfallen und aus dieser salzsauren Lsg. nach Zugabe von K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> als chamoisfarbiges Salz des Typus [PtA<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub> (u. Mk. eigentümliche Aggregate von nicht dichroitischen Kristallnadeln) ausfallen. (Andere Erscheinungen zeigen sich beim Lösen von cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] oder von trans-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] in Dimethylamin). AgNO<sub>3</sub> reagiert in der Kälte sehr langsam, schneller beim Erwärmen, unter B. von AgCl (gef. 19.03% Cl, ber. 19.94). — Gef. 54.56% Pt, 8.07 N, 20.14 Cl (ber. 54.77, 7.87, 19.94). KOEFOED.

3. *Dibromo-Verbindung*.  $[\text{MBr}_2]$ . — Man erhitzt  $[\text{Pt}((\text{CH}_3)_2\text{NH})_4]\text{Cl}_2$ -Lsg. in bedeckter Flasche mit dem gleichen Vol. HBr auf dem Wasserbade, läßt abkühlen, filtriert, wäscht mit verd. HBr, schließlich mit A. und trocknet an der Luft. — Gelbe Kristalle, u. Mk. kurze, zu eigentümlichen, oftmals krummen Aggregaten verwachsene Prismen. Swl. in verd. HBr; erheblich mehr l. in A.; zll. in h. verd.  $\text{NH}_3$ . JÖRGENSEN (IV, 383). [Analysen fehlen.]

d) Di-x-dianilinplatin und Homologe. d<sup>1</sup>) *Di-x-dianilinplatin*.  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2\text{X}_2]$ .  $\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2 = \text{M}$ . 1. *Dihydrosulfito-Verbindung*.  $[\text{M}(\text{HSO}_3)_2]$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$ . — Man gibt Anilin zu  $\text{PtSO}_3$ -Lsg. CHYDENIUS (*Om Anilins inverkan på platinaklorur och svafelsyrig Platinaoxydul*, Helsingfors 1859).

2. *Sulfito-Verbindung*. *Mit Sulfiten*. α) *Mit Baryumsulfit*. α<sup>1</sup>) *Mit normalem*.  $\text{BaSO}_3[\text{M}(\text{SO}_3)]$ . — Erhalten von CHYDENIUS.

α<sup>2</sup>) *Mit basischem*.  $\text{BaO}, \text{BaSO}_3, [\text{M}(\text{SO}_3)]$ . — Erhalten von CHYDENIUS.

β) *Mit Silbersulfit*.  $\text{Ag}_2\text{SO}_3, [\text{M}(\text{SO}_3)]$ . — Erhalten von CHYDENIUS.

3. *Dichloro-Verbindung*.  $[\text{MCl}_2]$ . — Die nach CHYDENIUS erhaltene weiße Verb. von Pt, Anilin und Cl hat wahrscheinlich die Zus.  $\text{Cl.Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2.\text{Cl}$  und ist demnach kein Chloroplatinat. P. T. CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 10, (1872) No. 9, 72). Es gibt mehrere Isomere mit der gleichen Bruttoformel. RAEWSKI (*Compt. rend.* 26, (1848) 424). — 1. Aus Anilin und  $\text{PtCl}_2$  (fest oder in salzsaurer Lsg.). CH. GORDON (*Ber.* 3, (1870) 176). — 2. Man löst  $2\text{PtCl}_2.\text{PbCl}_2$  in Ae., versetzt die tief rote Fl. mit Anilin, erhitzt auf dem Wasserbade, läßt erkalten und filtriert. D. COCHIN (*Compt. rend.* 86, (1878) 1403; *Bull. soc. chim.* [2] 31, (1879) 498). — Violet. [Angabe der Darst. fehlt.] RAEWSKI. Nach (1) violettes oft rosafarbiges Pulver; aus Anilin schöne gelbe Nadeln. GORDON. Nach (2) gelbliche Kristalle. COCHIN. Völlig unl. in W., A. und Ae.  $\text{NH}_3$  liefert beim Erhitzen im verschlossenen Rohr auf  $100^\circ$   $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  und Anilinchlorhydrat, unter gleichzeitiger Abscheidung von wenig Pt. Verd.  $\text{HNO}_3$  und HCl greifen nicht an. L. in sd. Anilin. Krist. beim Erkalten der Lsg. unverändert. Gibt selbst beim längeren Kochen mit Anilin keine dem  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  entsprechende Verb. GORDON.

	Berechnet	GORDON.		COCHIN.
		Gefunden		
		nach	(1)	(2)
Pt	43.2		42.5	41
C	31.7		31.4	31
H	3.08		3.09	3.1
Cl				15

d<sup>2</sup>) *Dichloroditoluidinplatin*.  $[\text{Pt}(\text{C}_7\text{H}_9\text{N})_2\text{Cl}_2]$ . — Aus reinem Tolidin und  $\text{PtCl}_2$ . GORDON (*a. a. O.*, 177). Entsprechend der Anilin-Verb. COCHIN. — Gelbliches Pulver, GORDON; grünliche Kristalle, COCHIN. Mit den für die Anilin-Verb. charakteristischen Eigenschaften; jedoch etwas l. in sd. A. — Gef. 40.4% Pt (ber. 40.7). GORDON. [Analysen fehlen bei COCHIN.]

d<sup>3</sup>) *Dichlorodixylidinplatin*.  $[\text{Pt}(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N})_2\text{Cl}_2]$ . — Aus Xylidin und  $\text{PtCl}_2$ . — Weißliche Nadeln. — Gef. 38.5% Pt (ber. 38.5). GORDON.

e) *Dichloroalkylendiaminplatin*.  $[\text{Pt}(\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{NH}_2)_2)\text{Cl}_2]$ . e<sup>1</sup>) *Dichloroäthylendiaminplatin*.  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2)\text{Cl}_2]$ . — S. a. S. M. JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 41, (1890) 429; *Z. anorg. Chem.* 24, (1900) 162 *Anmerkung*; 48 (1906) 374).



*a) Trans-Verbindung* (?). — 1. Man kocht wss.  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_2]_2\text{H}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ . P. GRIES u. C. A. MARTIUS (*Ann.* 120, (1861) 327). — Läßt sich aus  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2)_2]\text{Cl}_2$  [S. 464] nicht darstellen, weder beim Kochen mit KJ, noch beim Eindampfen mit HCl oder HBr, noch beim Erhitzen. Selbst beim Kochen der mit KJ fast gesättigten Lsg. tritt kein Geruch nach Aethylendiamin auf; vielmehr scheidet sich beim Erkalten  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2)_2]\text{J}_2$  ab. S. M. JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 39, (1889) 4 [II]). — Gelbe schöne Blättchen. Wl. in Wasser. GRIES u. MARTIUS. [Analysen fehlen.]

*β) Cis-Verbindung*. — Bzw. *Platosemideaethylendiaminchlorid*. — Hat die Konstitutionsformel

$$\begin{array}{c} \text{Cl.Pt.NH}_2 \quad \text{NH}_2 \quad \text{Cl} \\ \text{C}_2\text{H}_4 \quad \quad \quad \text{C}_2\text{H}_4 \\ \text{Cl.Pt.NH}_2 \quad \text{NH}_2 \quad \text{Cl} \end{array}$$

JÖRGENSEN (II). — Nach der elektrischen Leitfähigkeit [Zahlen im Original] liegt eine undissoziierte Verb. vor. A. WERNER u. CH. HERTY (*Z. physik. Chem.* 38, (1901) 349). — 1. Man versetzt eine k. Lsg. von 10 g reinem  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  in 100 ccm W. mit 3 g reinem Aethylendiaminhydrat in 25 ccm W., filtriert noch vor völliger Ausscheidung, also während die Fl. noch ziemlich stark rot ist, ab, wäscht mit k. W., dann mit A. und trocknet an der Luft. (Ausbeute 4 bis 5 g.) Aus der Mutterlauge erhält man weitere Anschüsse der Verb. (Ausbeute 2 bis 3 g), die sich aber allmählich im Gemenge mit einer dunkelfarbigem fremden Verb. abscheidet. Aus dem zuletzt schwach gelblichen Filtrat fällt nach Übersättigung mit verd. HCl und Zusatz von  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  ein violetter Nd. von  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2)_2]\text{PtCl}_4$  aus, der mit k. W. und schließlich mit A. gewaschen wird. Ausbeute 1 g. JÖRGENSEN (II, 1). — 2. Man erhitzt die wss. Lsg. von 3 g  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{HCl}$ ,  $\text{PtCl}_2$  in 50 ccm W. im bedeckten fast ganz gefüllten Kolben 8 Stunden auf dem Wasserbad und läßt erkalten. Ausbeute 0.6 g. S. M. JÖRGENSEN (*Z. anorg. Chem.* 25, (1900) 374 [III]). — Nach (1) gelber (etwas schmutzig gelber) deutlich kristallinischer Nd., u. Mk. zu vielfachen sehr häufig krummstäbigen Aggregaten verwachsene Nadeln. Nach dem Umkristallisieren dunkelgelbe glänzende Nadeln, u. Mk. grade abgeschnitten, aber nicht sonderlich gut ausgebildet. JÖRGENSEN (II). Nach (2) dunkelgelbe lange dünne krumme Nadeln. JÖRGENSEN (III). Bei 100° unverändert. Scheint sich beim Kochen mit reinem W. teilweise zu zers., kann aber aus sd. salzsauren W. umkristallisiert werden. JÖRGENSEN (II). Elektrische Leitfähigkeit  $\mu$  bei 25° und der Verd.  $v=1000$  und ihre Veränderung mit der Zeit (nach t Minuten) nach E. PETERSEN bei JÖRGENSEN (*Z. anorg. Chem.* 19, (1899) 134):

t	0	12	90	150
$\mu$	44.0	44.6	47.0	55.2

Unl. selbst in sd. A. Wss. Aethylendiamin gibt beim Erwärmen  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2)_2]\text{Cl}_2$  [S. 464], wss.  $\text{NH}_3$  cis- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2)]\text{Cl}_2$  [S. 504]. Die h. Lsg. in salzsaurem W. liefert mit J in KJ beim Stehenlassen einen schwarzen Nd. von ziemlich breiten gezahnten Nadeln. JÖRGENSEN (II, 2).

	Berechnet	JÖRGENSEN.	
		nach (1)	Gefunden (2)
Pt	59.82	59.67	59.77
Cl	21.78	21.66	21.42

*e<sup>2</sup>) Dichloropropylendiaminplatin*.  $[\text{Pt}(\text{C}_3\text{H}_6(\text{NH}_2)_2)\text{Cl}_2]$ . *Cis-Verbindung*. — Nach der elektrischen Leitfähigkeit [Zahlen im Original] liegt eine undissoziierte Verb. vor. WERNER u. HERTY. — Man versetzt  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ -Lsg. mit Propylendiamin und krist. aus sd. W. durch Abkühlen um. A. WERNER (*Z. anorg. Chem.* 21, (1899) 240). Nach L. TSCHUGAEFF u. W. SOKOLOFF (*Ber.* 40, (1907) 3463) [bei denen weitere Angaben fehlen] aus 5 g  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  und 1 g l-Propylendiamin in wss. (8 bis 10%ig.) Lsg. — Hellgelbe voluminöse Nadeln. Swl. in k., leichter l. in sd. Wasser. WERNER.

	Berechnet	WERNER.	
		Gefunden	
Pt	56.85	57.27	57.23
C	10.71	10.71	
H	2.97	2.60	
N	8.33	8.92	8.45
Cl	21.11	20.7	

f) Dichlorotoluyldiaminplatin. [Pt(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.CH<sub>3</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>]. *Cis-Verbindung*. — *Bzw. Platosemitoluyldiaminchlorid*. — Man erwärmt die filtrierte wss. Lsg. von 5 g K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> (SCHERING) mit 1.6 g 1.3.4-Toluyldiamin (KAHLBAUM) etwa 10 Minuten auf dem Wasserbade, wäscht nach dem Absaugen mit W. und h. A. und trocknet in der Leere über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. — Gelbliche mikrokristallinische Nadeln mit einem deutlichen Stich ins Grüne. Etwas hygroskopisch. Wird beim längeren Stehen an der Sonne etwas heller, beim Erwärmen im Kapillarrohr allmählich ohne zu schm. zers. Unl. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Sulfit geben keinen asymmetrischen Komplex der Formel

$$\begin{array}{c} \text{Cl} \diagdown \text{Pt} \diagup \text{NH}_2 \\ \text{HSO}_3 \diagup \text{Pt} \diagdown \text{NH}_2 \end{array} : \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3). (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \text{ bzw. } \text{Na}_2\text{SO}_3 \text{ oder die entsprechenden Bisulfit}$$
 liefern beim Erwärmen mit der wss. Suspension je nach Temp. oder Konz. einen violetten (A) oder farblosen (B) seidenglänzenden kristallinen Nd. (feine Nadeln). An der Luft geht A allmählich in B über, das sich beim Ansäuern fast augenblicklich in ein unl. grünlichgelbes Prod., anscheinend die Verb. f), verwandelt. Beim Einleiten von SO<sub>2</sub> in die wss. Suspension nimmt die Verb. bei 100° eine rein gelbe Farbe an, ohne sich jedoch zu lösen. Das Prod. der Rk. enthält nach dem Filtrieren und Trocknen 45.49 bzw. 44.64% Pt, 24.70 C, 3.30 H (ber. für [Pt(N<sub>2</sub>H<sub>10</sub>C<sub>7</sub>)(HSO<sub>3</sub>)Cl] 44.94, 19.38, 2.56, für [Pt(N<sub>2</sub>H<sub>10</sub>C<sub>7</sub>)(HSO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] 40.66, 17.53, 2.52). — Gef. 49.67% Pt, 7.46 N (ber. 50.22, 7.24). J. OSTROMISLENSKY u. A. BERGMANN (*J. russ. phys. Ges.* 42, (1910) 611; *Ber.* 43, (1910) 2770).

g) Di-x-dipyridinplatin. [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>X<sub>2</sub>]. Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub> = M. g<sup>1</sup>) *Trans-Verbindungen*. 1. *Dihydroxo-Verbindung*. [M(OH)<sub>2</sub>]<sub>x</sub>H<sub>2</sub>O. α) Mit 2 Mol. H<sub>2</sub>O. — Aus β) bei 75°. S. G. HEDIN (*Om pyridinens platinabaser*, *Dissert., Lund 1886; Lunds Årsskr.* [II] 22, (1886/87) No. 3, 17).

	Pt	10C	2N	16H	4O	HEDIN.		
						423	100.00	
	195	46.10				45.96	46.11	46.01
		28.37						28.70
		6.62						6.81
		3.78						3.89
		15.13						

β) Mit 10 Mol. H<sub>2</sub>O. — Man fällt trans-[M(SO<sub>4</sub>)] mit Ba(OH)<sub>2</sub>, filtriert und konz. die Lsg. auf dem Wasserbade. — Nadeln. Gibt bei 75° 8 Mol. H<sub>2</sub>O ab, die beiden letzten nur unter gleichzeitiger Entw. von Pyridin bei 100°. Sehr schwach basisch. Die wss. Lsg. reagiert neutral; nimmt kein CO<sub>2</sub> auf; scheidet beim Verdunsten wieder die Ausgangs-Verb. ab. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bildet ein basisches Sulfat mit 2 At. Pt auf 1 At. S. HCl fällt sofort trans-[MCl<sub>2</sub>]. HEDIN.

2. *Dinitrito-Verbindung*. [M(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]. — Man behandelt trans-[MCl<sub>2</sub>] in der Wärme mit KNO<sub>2</sub>. — Swl. in Wasser. HEDIN (*a. a. O.*, 21).

	Berechnet	HEDIN.	
		Gefunden	
Pt	43.82	43.66	
N	12.58		12.56

3. *Dinitrato-Verbindung*.  $[M(NO_3)_2]$ . — 1. Durch Kochen von  $trans-[MCl_2]$  mit  $AgNO_3$ . — 2. Durch Erhitzen von  $[M(OH)(SO_4)(OH)M]_xH_2O$  mit  $HNO_3$  ( $\beta$ ). — Nach (1) in Lsg., nach dem Auskristallisieren unl. in W.; nach (2) sofort Nd. Krist. sehr undeutlich. Weniger l. als die Cis-Verbindung. HEDIN (a. a. O., 20).

Pt	Berechnet	40.73	HEDIN.	
			Gefunden	
N	11.74		11.72	11.85

4. *Sulfito-Verbindung*.  $\alpha$ ) *Allein*(?). — S. bei Verb. 5.

$\beta$ ) *Mit Tetrapyridinplato-Sulfit*.  $[M(SO_3)], [Pt(C_5H_5N)_4]SO_3, 8H_2O$ . — S. bei den Tetramminplatosalzen [S. 468].

5. *Dihydrosulfito-Verbindung*.  $[M(HSO_3)_2], 2\frac{1}{2}H_2O$ . — Aus 4,  $\beta$ ) und verd. Säuren. — Aus W. lange Nadeln. Erhitzen spaltet  $H_2O$  und  $SO_3$  ab. Vielleicht läßt sich auf diese Weise die normale Sulfito-Verb. erhalten. Wl. in W. Reagiert schwach sauer. Beim Kochen mit Säuren tritt Geruch nach  $SO_2$  auf. HCl bildet  $trans-[MCl_2]$ .  $Cu(OH)_2$  gibt ein swl. Doppelsalz. HEDIN (a. a. O., 19).

Pt	Berechnet	34.70	HEDIN.	
			Gefunden	
N	5.00		34.70	34.80
S	11.43			11.22
				5.62

6. *Sulfato-Verbindung*.  $[M(SO_4)], 2H_2O$ . — Man erhitzt in W. aufgeschwemmtes  $trans-[MCl_2]$  auf dem Wasserbad 6 bis 7 Stunden mit der äq. Menge  $Ag_2SO_4$ , filtriert, läßt kristallisieren, fällt  $Ag_2SO_4$  durch HCl aus, filtriert und läßt kristallisieren. — Nadeln. Wird beim Austreiben des  $H_2O$  schwarz. HEDIN (a. a. O., 18).

Pt	Berechnet	40.21	HEDIN.	
			Gefunden	
S	6.60		40.18	39.89
				6.41

7. *Dihydroxosulfatotetrapyridindiplatin*.  $[M(OH)(SO_4)(OH)M]_xH_2O$  (?) — Aus  $trans-[M(OH)_2]$  durch  $H_2SO_4$ . — Undeutlich kristallinisch. Sil.  $HNO_3$  gibt beim Erhitzen  $trans-[M(NO_3)_2]$ . HCl und kochendes Chlorwasser liefern  $trans-[MCl_2]$ . — Gef. 38.92 u. 38.45% Pt, 3.30, 3.01 S. [Ber. Zahlen fehlen.] HEDIN (a. a. O., 18).

8. *Disfluoro-Verbindung* (?). — Konnte nicht erhalten werden. — Beim Zusatz von KFl zu  $trans-[M(SO_4)]$  entsteht kein Nd. Auch nach dem Verdampfen zur Trockne und Zusatz von A. scheidet die Lsg. keine Kristalle ab, gesteht vielmehr nach dem Verdunsten zu einer zähen in W. l., doch auch daraus nicht kristallisierenden Masse. HEDIN (a. a. O., 16).

9. *Dichloro-Verbindung*.  $[MCl_2]$ . — Wurde von S. M. JÖRGENSEN zuerst (*J. prakt. Chem.* [2] 33, (1886) 505 [I]) als  $Pt(C_5H_5N.Cl)_2$ , *Platopyridinchlorid*, später (*Z. anorg. Chem.* 25, (1900) 356 [III]) als  $Cl.Pt.(C_5H_5N)_2.Cl$ , *Platosemidipyridinchlorid*, angesehen. Hat die Formel  $Pt[N(C_5H_5).Cl]_2$ , indem ein „driatomiges“ Radikal an „fünfatomigen“ N gebunden ist. C. W. BLOMSTRAND (*Ber.* 4, (1871) 49). — 1. Bildet sich bei der Einw. von überschüssigem Pyridin auf  $[Pt(CO)Cl_2]_2$  als Nebenprodukt. F. FOERSTER (*Ber.* 24, (1891) 3755). — 2. Entsteht neben kleinen Mengen der cis-Verb. aus der Mutterlauge von  $COPtCl.C_5H_5N.PtCl_2.2C_5H_5N$ . [S. bei den Platiaken unbekannter Natur.] FOERSTER (a. a. O., 3757). — 3. Man erhitzt  $[Pt(C_5H_5N)_4]Cl_2$  auf  $100^\circ$ . HEDIN (a. a. O., 14). — 4. Man erwärmt  $[Pt(C_5H_5N)_4]Cl_2$ -Lsg. mehrere Stunden auf dem Wasserbad mit einem großen Ueberschuß an HCl. Ausbeute theoretisch. JÖRGENSEN (I). — 5. Man löst cis- $[MCl_2]$  in Pyridin und W. im bedeckten

Kolben auf dem Wasserbade unter häufigem Schütteln, wodurch  $[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_4)\text{Cl}_2]$  in der Lsg. gebildet wird, dampft auf dem Wasserbade zur Trockne und erhitzt 24 Stunden auf  $100^\circ$ . Ausbeute theoretisch. JÖRGENSEN (I). — 6. Beim Erhitzen von  $2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\cdot\text{HCl}\cdot\text{PtCl}_2$  auf  $130^\circ$ , das dabei in 10 bis 12 Stunden 2 Mol. HCl verliert (gef. 14.59 u. 14.61%, ber. 14.69), neben ungefähr gleich viel der cis-Verbindung. JÖRGENSEN (III, 364). — 7. Aus trans- $[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{Cl}_4]$  durch Reduktion mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. nur sehr langsam, besser mit der eben nötigen Menge  $\text{H}_2\text{S}$ -Lsg. JÖRGENSEN (III, 371). — 8. Man läßt Pyridin auf die Lsg. von trans- bzw. cis- $\text{K}_2[\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2]$  [( $\alpha$ ) bzw. ( $\beta$ )] einwirken und verdunstet in der Leere. H. KIRMREUTHER (*Ber.* 44, (1911) 3118, 3119). — Nach (3) gelbes Pulver, aus A. Nadeln oder schief abgeschnittene Prismen. U. Mk. zeigen sich bisweilen unter den Nadeln Kristalle, die der cis-Verb. sehr ähnlich sind. HEDIN. Nach (5) etwas reiner gelb als nach (4). Aus der h. gesättigten wss. Lsg. Sterne von spitz gezahnten Nadeln. JÖRGENSEN (I); KIRMREUTHER. — Bei  $100^\circ$  beständig. JÖRGENSEN (I). — Fast unl. in Wasser, HEDIN; außerordentlich wl., KIRMREUTHER; noch weniger l. als die cis-Verb. JÖRGENSEN (I). Etwas leichter l. in A. als die cis-Verb. HEDIN. L. in verd.  $\text{NH}_3$  beim Erwärmen auf dem Wasserbad unter häufigem Schütteln unter B. von trans- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]\text{Cl}_2$  [s. dieses].  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  gibt in der sd. wss. Lsg. einen aus isolierten selbst bei 500-maliger Vergrößerung kaum erkennbaren Kristallkörnern bestehenden; HBr einen weißlichen, u. Mk. der Ausgangs-Verb. sehr ähnlichen Nd. JÖRGENSEN (I).

	nach	HEDIN. (3)		JÖRGENSEN. (4) oder (5)		KIRMREUTHER. (8, $\alpha$ ) (8, $\beta$ )		
Pt	195	45.99	45.90	45.89	45.78	45.88	45.57	45.64
10C	120	28.30			28.56			
10H	10	2.36			2.69			
2N	28	6.60		6.79				
2Cl	71	16.75	16.66		16.63		16.44	16.09
$[\text{MCl}_2]$	424	100.00						

10. *Dibromo-Verbindung*.  $[\text{MBr}_2]$ . — Bildet sich beim Verdunsten der Mutterlauge von  $(\text{CO})\text{PtBr}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$  [s. bei den Platiaken unbekannter Natur] neben  $[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4]\text{Br}_2$ ,  $3\text{H}_2\text{O}$  [S. 473]. Auch durch Zers. des letzteren bei  $130^\circ$  bis  $140^\circ$ . FOERSTER (*a. a. O.*, 3762). — 1. Aus trans- $[\text{M}(\text{SO}_4)]$  und KBr. HEDIN (*a. a. O.*, 15). — 2. Man erhitzt  $[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4]\text{Br}_2$  auf dem Wasserbad. HEDIN. — 3. Man überläßt die wss. oder alkoh. Lsg. von  $[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4]\text{Br}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  sich selbst, oder kocht sie mit HBr und trocknet bei  $100^\circ$ . FOERSTER. — Hellgelber (etwas heller als die cis-Verb.), HEDIN, gelber Nd.; u. Mk. kleine sternförmig angeordnete Nadelchen. FOERSTER. Wl. in W. und Alkohol. HEDIN. Kaum l. in sd. W.; sehr langsam l. in wss.  $\text{NH}_3$ ; viel schneller l. unter Rückbildung von  $[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4]\text{Br}_2$  beim Erwärmen in wss. Lsg. von Pyridin auf dem Wasserbade unter öfterem Umschütteln. Aus einer solchen nicht allzuviel Pyridin enthaltenden Lsg. krist. die Verb. 10. in hübschen Nadeln. FOERSTER. Br wird, im Gegensatz zur cis-Verb., nicht unter B. einer Verb. des Pt<sup>\*\*\*\*</sup> addiert. HEDIN.

	Berechnet	HEDIN.		FOERSTER.		
Pt	38.01	37.57	38.30	38.78	37.62	38.25
Br	31.19	30.55	31.41	31.09		

11. *Dijodo-Verbindung*.  $[\text{MJ}_2]$ . — Durch Fällung von trans- $[\text{M}(\text{SO}_4)]$  mit KJ. — Hellgelbes Pulver (heller als die cis-Verb.); aus Chloroform mkr. Prismen. — Gef. 32.49% Pt (ber. 32.12). HEDIN (*a. a. O.*, 16).

12. *Dirhodano-Verbindung*.  $[\text{M}(\text{SCN})_2]$ . — Man gibt KSCN zur Lsg. von trans- $[\text{M}(\text{SO}_4)]$ . — Feine Nadeln. HEDIN (*a. a. O.*, 21).

	Berechnet	HEDIN. Gefunden
Pt	41.58	41.56
S	13.65	13.09

13. *Diphenylmercaptido-Verbindung*.  $[M(SC_6H_5)_2]$ . — Aus  $trans-[MCl_2]$ , etwas  $NH_3$  oder Pyridin und Phenylsulfhydrat. — Im Aussehen und chemischen Verhalten gleich der  $NH_3$ -Verb. [S. 532]. Verliert Pyridin vollständig bei  $120^\circ$  unter Hinterlassung von Platinphenylmercaptid. — Gef. 34.02% Pt, 27.34  $C_6H_5N$  (ber. 34.15, 27.67). P. KLASON (*Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* [II] 28, (1902) No. 6, 37; *J. prakt. Chem.* [2] 67, (1903) 35).

g<sup>2</sup>) *Cis-Verbindungen*. 1. *Dihydroxo-Verbindung*.  $[M(OH)_2]$ . — Konnte in festem Zustand nicht erhalten werden. —  $Ba(OH)_2$  färbt die Lsg. von  $cis-[M(SO_4)]$  unter Abscheidung von  $BaSO_4$  hellbraun. Die Lsg. reagiert alkal., entwickelt beim Erhitzen auf dem Wasserbade Pyridin unter B. von dunkelbraunen nicht kristallisierbaren Prodd., gibt mit  $HCl$   $cis-[MCl_2]$  (etwas verunreinigt mit der  $trans$ -Verb.) und nimmt an der Luft  $CO_2$  auf. HEDIN (*a. a. O.*, 9).

2. *Dinitrito-Verbindung*.  $[M(NO_2)_2]$ . — 1. Man läßt Pyridin mit  $K_2Pt(NO_2)_4$ -Lsg. einen Tag stehen. — 2. Auch bei Behandlung von  $cis-[MCl_2]$  mit 2 Aeq.  $AgNO_2$  erhält man neben  $AgCl$  ein in W. unl. Prod., das beim Lösen des  $AgCl$  in  $NH_3$  zurückbleibt und die Verb. 2. zu sein scheint. — 3. Durch Fällen von  $cis-[M(SO_4)]$  mit  $KNO_2$  entsteht statt der Verb. ein undeutlich kristallinisches Pulver mit 46.83% Pt und 12.24 N, wohl ein Gemisch mehrerer Salze. — Weiße federförmige Kristallgruppen, u. Mk. undeutliche schiefwinklige Kristalle. Unl. in Wasser. HEDIN (*a. a. O.*, 10).

3. *Dinitrato-Verbindung*.  $[M(NO_3)_2]$ . — Man läßt die ber. Menge  $AgNO_3$  in der Kälte einige Tage oder unter Erwärmen auf in W. aufgeschwemmtes  $cis-[MCl_2]$  wirken und dann das W. freiwillig verdunsten. — Weißes sehr undeutlich kristallisierendes Pulver.  $KCl$  bildet aus der Lsg. das Dichlorosalz. HEDIN (*a. a. O.*, 10).

	Berechnet	HEDIN. Gefunden		Berechnet	HEDIN. Gefunden
Pt	43.82	43.06	3.	40.88	41.06
N	12.58	12.61	N	11.74	12.77

4. *Sulfato-Verbindung*.  $[M(SO_4)]$ . — Bildet sich beim Behandeln der wss. Aufschwemmung von  $cis-[MCl_2]$  mit der aeq. Menge  $Ag_2SO_4$ , beim Umschütteln quantitativ in einigen Tagen. (Beim Erhitzen Zers.) — Nach dem Verdunsten des W. zäher Sirup. Läßt sich krist. nicht erhalten. Sl. in W. zu einer gelblichen Lsg.; weniger l. in A.; aus beiden Lsgg. nicht kristallisierbar.  $K_2CrO_4$  und  $K_2Cr_2O_7$  geben einen braunen,  $KSCN$  einen gelben,  $K_4Fe(CN)_6$  einen weißen Nd.,  $Na_2CO_3$ ,  $NaC_2H_3O_2$  und  $(NH_4)_2C_2O_4$  keine Fällung.  $KNO_3$  und  $Na_2SO_3$  entwickeln Pyridin. HEDIN (*a. a. O.*, 9, 11).

5. *Dichloro-Verbindung*.  $[MCl_2]$ . — Von TH. ANDERSON (*Ann.* 96, (1855) 202) als  $C_{10}H_8PtN_2 \cdot 2HCl$  aufgefaßt. Wurde von S. M. JÖRGENSEN zuerst (*J. prakt. Chem.* [2] 33, (1886) 504 [I]) als  $Cl.Pt.(C_5H_5N)_2 \cdot Cl$ , *Platosemidipyridinchlorid*, später (*Z. anorg. Chem.* 25, (1900) 370 [III]) als  $Pt(C_5H_5N)_2Cl_2$ , *Platopyridinchlorid*, angesehen. — 1. Man gibt zu  $K_2PtCl_4$  (1 Mol.) Pyridin (mindestens 2 Mol.) und läßt, ohne zu erhitzen, einige Tage stehen. HEDIN (*a. a. O.*, 7). — 2. Man löst 10 g reines  $K_2PtCl_4$  in 100 ccm k. W., versetzt die Lsg. mit einer solchen von 3.7 g reinem Pyridin (etwas weniger als 2 Mol.) in 25 ccm W., läßt 24 Stunden stehen, wäscht den Nd. mit k. W. und trocknet an der Luft. Ausbeute 9.4 g (ber. 9.90). JÖRGENSEN (I). Wurde ebenso erhalten von F. HOFFMANN (*Hydroxylaminhalt. Platinbasen, Dissert., Königsberg, 1889, 21*). — 3. Man kocht wss.  $2C_5H_5N \cdot HCl.PtCl_2$  einige Zeit oder läßt nur stehen. Neben der Verb. scheidet sich  $[Pt(C_5H_5N)_3]H.C_5H_5N$  ab, das bei längerer Einw. verschwindet. Auch durch Erhitzen des Chloroplatinits auf  $130^\circ$ . A. COSSA (*Atti dei Linc. Rend.* [5] 2, (1893) II, 333; *Gazz. chim. ital.*

24, (1894) I, 395). Dabei entsteht ein Gemenge gleicher Teile der trans- und cis-Verbindung. JÖRGENSEN (III, 364). — 4. Man kocht die Lsg. von  $2C_5H_5N.HCl.PtCl_4$  mit überschüssigem Pyridin, wobei sie sich dunkel färbt, dampft zur Trockne ein, erschöpft den Rückstand mit W., zieht die zurück bleibende kristallinische M. mit sd. A. aus und läßt abkühlen. ANDERSON. Das Prod. war die trans-Verbindung. HEDIN (*a. a. O.*, 15). — 5. Man erwärmt  $[Pt(NH_2OH)_2(C_5H_5N)_2]PtCl_4$  so lange mit 3% ig. HCl, bis der Bodensatz gleichmäßig gelb ist (etwa 1 Tag lang). HOFFMANN (*Dissert.*, 30). — 6. Durch mehrtägige Reduktion von cis- $[Pt(C_5H_5N)_2Cl_4]$  (0.502 g) mit 5% ig. Lsg. von  $Na_2S_2O_3$  (15 ccm) bei gewöhnlicher Temp. unter häufigem Schütteln (im Filtrat gef. 0.2976 g AgCl, ber. für 2 Mol. HCl 0.2912 g), oder durch achtstündiges Kochen von cis- $[Pt(C_5H_5N)_2Cl_4]$  mit  $K_2PtCl_4$ . JÖRGENSEN (III, 370). — 7. Durch Einw. von Pyridin auf  $[Pt(C_5H_5N)Cl_3].K$ . A. WERNER u. FASSBENDER (*Z. anorg. Chem.* 15, (1897) 141).

Nach (1) hellgelber kristallinischer Nd.; beim ungestörten Stehen deutlich kristallinische Blätter, beim Schütteln undeutlichere Kristalle. Aus A. mkr. wie Rhomben aussehende Kristalle, oft mit Zwillingsbildung, sodaß um denselben Mittelpunkt zwei Rhomben ausgebildet sind, deren größere Diagonalen rechte Winkel miteinander bilden. HEDIN. Nach (2) schwefelgelber Nd., u. Mk. Aggregate rhomboidaler Tafeln, die sehr häufig parallel der langen Diagonale zu Nadeln verwachsen sind, sodaß sie als Netzwerk erscheinen. Aus der Lsg. beim Erkalten spitz-rhomboidale Tafeln. JÖRGENSEN (I). Nach (3) sehr kleine Kristalle, u. Mk. blaßgelbe rhombische Blättchen mit einem spitzen Winkel von etwa 65°. COSSA. Nach (4) kleine Nadeln. ANDERSON. Verliert bei 100° nur Spuren von hygroskopischem Wasser. JÖRGENSEN (I). Wird bei 200° schwarz und beginnt sich ohne zu schm. zu zers. Fast unl. in W., etwas besser l. [völlig unl., COSSA] in A., HEDIN; fast unl. in k. W., etwas leichter l. in sd. JÖRGENSEN (I); COSSA. L. in HCl beim langen Kochen zu einer Lsg., aus der es beim Abdunsten der Säure sich wieder unverändert abscheidet.  $HNO_3$  wirkt nicht ein, auch KOH beim gelinden Erwärmen nicht. HEDIN. Königswasser,  $KMnO_4$  oder Cl führen in cis- $[Pt(C_5H_5N)_2Cl_4]$  über. COSSA.  $AgNO_3$  und  $Ag_2SO_4$  fällen die betreffenden Salze. ANDERSON.  $H_2PtCl_6$  gibt in sd. wss. Lsg. bald einen gelben kristallinischen Nd., der u. Mk. ausschließlich aus spitzen [schmal-kreuz- oder -stern-?, im Original X-förmigen] Aggregaten zu bestehen scheint. Verd. HBr liefert sogleich einen deutlich kristallinischen hellgelben Nd. von flachen Nadeln, gewöhnlich aus spitzen rhombischen Tafeln zusammengewachsen. JÖRGENSEN (I). L. in verd.  $NH_3$  beim Erwärmen auf dem Wasserbad unter häufigem Schütteln unter B. von cis- $[Pt(NH_3)_2(C_5H_5N)_2]Cl_2$  [S. 504]. JÖRGENSEN (I).

	nach		HEDIN.		JÖRGENSEN.		HOFF-	ANDERSON.	HOFF-
			(1)		(2)		MANN.	(4)	MANN.
							(2)		(5)
Pt	195	45.99	45.99	45.60	45.86	45.82	45.51	45.83	46.38
10C	120	28.30			28.23			28.31	27.09
10H	10	2.36			2.67			2.48	3.23
2N	28	6.60		6.55					7.3
2Cl	71	16.75		16.28	16.56	16.74	16.31	16.69	16.90
$[MCl_2]$	424	100.00							100.90

6. Dibromo-Verbindung.  $[MBr_2]$ . — Aus cis- $[M(SO_4)]$ -Lsg. durch KBr. — Gelbes Pulver, aus A. mkr. Prismen. Wl. in W. und Alkohol. HEDIN (*a. a. O.*, 8).

7. Dijodo-Verbindung.  $[MJ_2]$ . — Aus cis- $[M(SO_4)]$ -Lsg. durch KJ. — Gelbes Pulver, aus A. äußerst feine Nadeln, aus Chloroform sechskantige Tafeln. Swl. in A. und Chloroform. HEDIN (*a. a. O.*, 9).

6.	HEDIN.		7.	HEDIN.	
	Berechnet	Gefunden		Berechnet	Gefunden
Pt	38.01	37.91	Pt	32.13	32.17
Br	31.19	30.95	J	41.85	41.91

8. *Carbonato-Verbindung*.  $[M(CO_3)]_2$ . (?) — Durch Einleiten von  $CO_2$  in die Lsg. von  $cis-[M(OH)_2]$  nicht krist. zu erhalten. HEDIN (a. a. O., 9).

9. *Dirhodano-Verbindung*.  $[M(SCN)_2]$ . —  $Cis-[M(SO_4)]$ -Lsg. gibt mit KSCN einen hellroten Nd. von mkr. abgerundeten Kristallen, die sich beim Kochen in Pyridin lösen. Aus der Lsg. krist.  $trans-[M(SCN)_2]$ , nicht  $[Pt(C_5H_5N)_4](SCN)_2$ . HEDIN (a. a. O., 21).

h) *Dichlorodipiperidinplatin*.  $[Pt(C_5H_{11}N)_2Cl_2]$ . — Aus  $PtCl_2$  und Piperidin. — L. in viel sd. W. Verändert sich beim Verdampfen der Lsg. GR. WILLIAMS (*Chem. Gaz.* 16, (1858) 346; *J. prakt. Chem.* 76, (1859) 251).

i) *Dichlorodichinolinplatin*.  $[Pt(C_9H_7N)_2Cl_2]$ . — Man kocht trocknes  $PtCl_2$  mit Chinolin, wäscht mit Ae. aus und trocknet bei  $100^\circ$ . — Blaßgelbes Pulver. Unl. in W. L. in viel überschüssigem Chinolin. Säuren scheiden aus der Lsg. verändert ab; HCl liefert  $2C_9H_7N.HCl, PtCl_2$  [s. 356]. — Gef. 37.56% Pt (ber. 37.57). WILLIAMS.

k) *Di-x-dialkylcyanid- und -carbylaminplatin*.  $[Pt(C_nH_{2n+1}CN)_2X_2]$  und  $[Pt(C_nH_{2n+1}NC)_2X_2]$ .  $k^1$ ) *Methyl-Verbindungen*.  $k^{1,a)}$  *Dichlorodiacetonitrilplatin*.  $[Pt(CH_3.CN)_2Cl_2]$ . — *Bzw. Platinchlorür-bis-acetonitril*. — Man läßt ein Gemisch von 2 g  $K_2PtCl_4$ , 40 ccm W. und 3 ccm Acetonitril bei gewöhnlicher Temp. 8 Tage stehen. — Blaßgelbe kurze doppelbrechende, meist rosettenförmig gruppierte Prismen mit aufgesetzten Domen. Langsam l. in h. W. NaOH und verd.  $H_2SO_4$  greifen wenig an. Konz.  $H_2SO_4$  wirkt langsam. Konz.  $NH_3$  löst vollständig. Aus der Lsg. beim Eindunsten farblose Nadeln eines Ammins, das beim trocknen Erhitzen  $Pt, NH_4Cl$  und Acetamid liefert. Gelbes  $(NH_4)_2S$  gibt eine stark rotbraune, im auffallenden Licht olivfarbene Lsg.  $AgNO_3$ -Lsg. spaltet fast sofort  $AgCl$  ab. Nach einigen Stunden ist die Fl. über dem  $AgCl$  indigoblau [s.  $[Pt(NH.CO.CH_3)_2], H_2O$  bei den inneren Komplexsalzen des Typus  $[PtA_2X_2]$ ] gefärbt. — Gef. 56.54% Pt, 14.17 C, 2.05 H, 7.95 N, 20.97 Cl (ber. 56.03, 13.80, 1.72, 8.07, 20.38). K. A. HOFMANN u. G. BUGGE (*Ber.* 40, (1907) 1776).

$k^{1,b)}$  *Di-x-dimethylcarbylaminplatin*.  $[Pt(CH_3.NC)_2X_2]$ .  $Pt(CH_3.NC)_2 = M$ . 1. *Dichloro-Verbindung*.  $[MCl_2]$ . — Aus dem isomeren  $[Pt(CH_3.NC)_4]PtCl_4$  beim längeren Verweilen in der Mutterlauge, aus der es sich ursprünglich abgeschieden hat, oder beim Erhitzen auf  $145^\circ$  bis  $150^\circ$  im zugeschm. Rohr, oder beim anhaltenden Kochen mit Chloroform. — Farblos; aus Chloroform prismatische Kristalle. Schm. unter Zers. bei  $233^\circ$ . Wl. in W.; etwas besser l. in h. A. und Chloroform.  $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$  und Natriumpikrat reagieren nicht. Ueberschüssiges Methylcarbylamin und W. löst beim Schütteln zu einer farblosen Lsg., die sämtliche Rkk. zeigt, die für das Ion  $[Pt(CH_3.NC)_4]^{++}$  charakteristisch sind. L. TSCHUGAEFF u. P. TEEARU (*Ber.* 47, (1914) 571).

	Berechnet	TSCHUGAEFF u. TEEARU.	
		Gefunden	
Pt	56.22	56.28	56.11
N	8.07	8.14	55.70

2. *Dicyano-Verbindung*.  $[M(CN)_2]$ . — 1. Man läßt die ber. Menge des Carbylamins auf eine Lsg. von 1 Mol.  $K_2PtCl_4$  und 2 Mol. KCN einwirken

und krist. den orangegelben, bald farblos werdenden Nd. aus h. W. oder A. um. — 2. Man erhitzt bei Ggw. von Ae. im zugeschm. Rohr überschüssiges Methyljodid mit  $\text{Ag}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$  6 Stunden auf  $120^\circ$  bis  $130^\circ$ . — Schöne verfilzte Nadelchen, die beim Belichten mit ultravioletten Strahlen lebhaft fluoreszieren. Außerordentlich beständig, für sich und in Lsg. Wl. in W. und Chloroform (in 100 g  $\text{CHCl}_3$  bei  $25^\circ$  nach (1) 0.0063 g ( $\pm 0.0006$ ), nach (2) 0.0071 ( $\pm 0.007$ )), etwas leichter l. in Methylalkohol (in 100 g bei  $25^\circ$  nach (1) 0.26 g). Das Mol.-Gew. beträgt (in Methylalkohol) 274 (statt 329). Die elektrische Leitfähigkeit (0.35 reziproke Ohm bei  $25^\circ$  in einer Lsg. in Methylalkohol der Verd.  $\nu = 5001$  auf 1 g-Mol.) zeigt, daß ein Nichtelektrolyt vorliegt. KCN entbindet Carbylamin. Zusatz von mehr Carbylamin verändert nicht merklich. — Gef. nach (2) 59.10% Pt, 17.17 N (ber. 59.28, 17.01). TSCHUGAEFF u. TEBARU (a. a. O., 2646).

$k^2$ ) *Aethyl-Verbindungen*.  $k^{2,a}$ ) *Dicyanodipropionitrilplatin*.  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN})_2(\text{CN})_2]_2\text{H}_2\text{O}$ . — [Die Zugehörigkeit der Verb. zum Typus  $[\text{PtA}_2\text{X}_2]$  bleibt fraglich. L.] — Man behandelt die abs. alkoh. Lsg. von  $\text{H}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$  mit trockenem HCl, wobei sich die Fl. durch die schnelle Absorption erwärmt und nach dem Erkalten gesteht, filtriert schnell und trocknet über konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und KOH mit großer Vorsicht. Konnte durch Einw. von Aethyljodid auf  $\text{Ag}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$  nicht erhalten werden. — Kristallbrei von morgenroten kleinen Nadeln. C. VON THANN (*Ber. Wien. Akad.* **31**, (1856) 13; *Ann.* **107**, (1858) 315). Rhombisch; dem Anscheine nach isomorph mit  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$ . Kombinationen eines rhombischen Prismas mit einem Pinakoid und dem dazu gehörigen Doma. Meist herrscht das Pinakoid vor, sodaß an den beiden Enden rechtwinklig durch die Domenkanten begrenzte Platten entstehen. Doch ist zuweilen auch das rhombische Prisma allein ausgebildet. U. Mk. deutliche braune Körper- und hell lasurblaue (sich von farblos bis dunkelstahlblau ändernde) Oberflächenfarbe. [Näheres im Original.] Fluoreszenz nicht wahrnehmbar. GRALICH bei VON THANN. Zers. sich an der Luft sehr schnell, indem es sich dunkler färbt und zuletzt goldbraun wird. Geht bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbad in  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  und  $\text{H}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$  (gef. 65.12% Pt, ber. 65.13) über. Erhitzen im Probierrohr über offener Flamme zers. in  $\text{Pt}(\text{CN})_2$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ . Entflammt bei noch stärkerem Erhitzen und verglimmt unter Hinterlassung einer Pseudomorphose aus Pt. Langes Stehen über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in der Leere führt allmählich in  $\text{H}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$  über. Trocknes  $\text{NH}_3$  verwandelt die trockne Verb., indem die Farbe von Morgenrot über Blau in Milchweiß übergeht, in  $(\text{NH}_4)_2\text{Pt}(\text{CN})_4$  (gef. 58.18% Pt, ber. 58.58), wobei gleichzeitig Monoethylamin gebildet wird. Sll. in W. unter Zers. in  $\text{H}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$  und A. Sll. in A. zu einer neutralen Lsg. Teilweise l. in Ae. unter Hinterlassung eines gelben schmierigen Rückstands. Die mit dem vier- bis fünffachen Vol. Ae. versetzte konz. alkoh. Lsg. gibt nach Zusatz von überschüssigem wss.  $\text{NH}_3$  nach wenigen Tagen farblose prachtvolle Nadeln von  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Pt}(\text{CN})_4$  [S. 451], während man aus der Mutterlauge  $(\text{NH}_4)_2\text{Pt}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (gef. in den aus der alkoh. Lsg. des trocknen Rückstands der Mutterlauge zuerst abgeschiedenen Kristallen 52.55% Pt, ber. 52.94) und vielleicht  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN})_2](\text{CN})_2$  [S. 507] erhält. VON THANN.

	VON THANN.				
Pt	50.00	49.45	49.62	50.07	49.68
C	24.24	22.75	22.72	24.33	
N	14.14				14.09
H	3.54	3.67	3.64	3.79	
O	8.08				
$[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN})_2(\text{CN})_2]_2\text{H}_2\text{O}$ 100.00					



$k^{2,b}$ ) *Dicyanodiaethylcarbylaminplatin*.  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5.\text{NC})_2(\text{CN})_2]$ . — In gleicher Weise darzustellen und von ganz ähnlichen Eigenschaften wie die Methyl-Verb. TSCHUGAEFF u. TEEARU (*a. a. O.*, 2647).

$k^3$ ) *Di-x-di-tertiär-butylcarbylaminplatin*.  $[\text{Pt}(\text{C}_4\text{H}_9.\text{NC})_2\text{X}_2]$ .  $\text{Pt}(\text{C}_4\text{H}_9.\text{NC})_2=\text{M}$ .  
1. *Dichloro-Verbindung*.  $[\text{MCl}_2]$ . (?) — Konnte einheitlich nicht erhalten werden. Beim Erhitzen von  $[\text{Pt}(\text{C}_4\text{H}_9.\text{NC})_4]\text{PtCl}_4$  geht die Zers. zu weit. TSCHUGAEFF u. TEEARU (*a. a. O.*, 572).

2. *Dicyano-Verbindung*.  $[\text{M}(\text{CN})_2]$ . — 1. Man erwärmt die Lsg. von  $[\text{Pt}(\text{C}_4\text{H}_9.\text{NC})_4]\text{Cl}_2$ , wobei sie zu einer gelben prächtig fluoreszierenden Gallerte, die bald kristallinisch wird, gesteht, saugt ab und krist. aus A. oder Chloroform um. — 2. Man läßt  $\text{Pt}(\text{CN})_2$  und das Carbylamin bei gewöhnlicher Temp. in wss.-alkoh. Lsg. aufeinander einwirken, filtriert vom roten Nd.  $[[\text{Pt}(\text{C}_4\text{H}_9.\text{NC})_4]\text{Pt}(\text{CN})_4]$ , S. 475) ab und fällt mit W. aus. — Gelbe Nadelchen. Wird beim Erhitzen auf höhere Temp. weiß, dann mißfarben und endlich, ohne zu schm., zers. Unl. in W.; l. in Methylalkohol (in 100 g bei 25° 0.44 g). Ist ein Nichtelektrolyt. Leitfähigkeit der methylalkoh. Lsg. (1 g-Mol. in 500 l) bei 25° 0.65 reziproke Ohm. KCN macht Carbylamin frei. TSCHUGAEFF u. TEEARU (*a. a. O.*, 2643).

TSCHUGAEFF u. TEEARU.

Gefunden

Berechnet

nach

(1)

(2)

	Pt	47.22	47.10	47.16	47.25
	N	13.56	13.68	13.32	

## 1) Di-x-diphenylcyanid- und -carbylaminplatin.

$[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5.\text{CN})_2\text{X}_2]$  und  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5.\text{NC})_2\text{X}_2]$ .  $1^1$ ) *Di-x-dibenzonitrilplatin*.  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5.\text{CN})_2\text{X}_2]$ .  $\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5.\text{CN})_2=\text{M}$ . 1. *Dichloro-Verbindung*.  $[\text{MCl}_2]$ .  
a) *Allein*. — Man gibt zur wss. Lsg. von 2 g  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  3 cem Benzonitril in Ae., filtriert das erste, dunkelfarbige Prod. ab, läßt etwa 14 Tage stehen und wäscht mit W., A. und Ae. aus. K. A. HOFMANN u. G. BUGGE (*Ber.* 40, (1907) 1776). Man erhitzt Benzonitril mit  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ -Lsg. unter häufigem Schütteln mehrere Tage auf 60° bis 70° und krist. aus Aceton um. L. RAMBERG (*Platinaföreningar af Fenylcarbylamin och Benzonitril, Lund 1903*; *Ber.* 40, (1907) 2585). — Blaßgelbe doppelbrechende Prismen, HOFMANN u. BUGGE; schlecht ausgebildete Prismen oder Blättchen. Schm. bei 219° bis 220° unter Zers. 100 g Aceton lösen bei 20° 0.657 g = 0.00139 Mol. Die Lsg. ist ziemlich unbeständig und scheidet eine braune amorphe M. ab, während in Lsg. freies Benzonitril bleibt. Beständiger ist die Lsg. in Chloroform, von dem bei Zimmer-Temp. 100 g etwa 3 g lösen. Die Lsg. wird beim Kochen zers. Deshalb werden bei Best. des Mol.-Gew. zwischen 345 und 395 schwankende Werte (statt 472) gef. RAMBERG. L. in h. NaOH-, schneller in w. KCN-Lsg. unter Abspaltung von Benzonitril. Säuren (auch konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) greifen verhältnismäßig langsam an.  $\text{AgNO}_3$  wirkt selbst nach 24 Stunden nicht sichtbar ein. HOFMANN u. BUGGE. Konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zers. schon bei Zimmer-Temp. unter Entw. von HCl und löst beim Erhitzen auf dem Wasserbad unter lebhafter Gas-Entw. zu einer klaren Lsg., die sich aber bald unter Abscheidung von braunen Flocken zers. Kühlt man die noch klare Lsg. schnell ab und träufelt in KCl-Lsg. ein, so erhält man, ohne B. erheblicher Mengen von amorphen Neben-Prod., die Verb. zurück. KJ jedoch bildet nicht reines  $[\text{MJ}_2]$ , sondern ein Gemenge von  $[\text{MCl}_2]$  und  $[\text{MJ}_2]$ . Cl gibt beim Einleiten in eine Lsg. der Verb. in Chloroform  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5.\text{CN})_2\text{Cl}_4]$ . [S. dieses.] Ll. in h. Benzonitril. Aus der Lsg. beim Erkalten gelbe kleine Nadelchen von derselben Zus. Sie schm. auch bei 219° bis 220° und sind stärker l. in Aceton (100 g lösen bei 20° 1.1 bis 1.3 g). (Wegen der Zersetzlichkeit der Verb. steigt die scheinbare Löslichkeit mit der Zeit.) Nach

Lösen dieser Kristalle in h. Aceton werden beim Erkalten Kristalle vom Habitus der ursprünglichen Verb. und gleicher Löslichkeit wie diese (0.70 g in 100 g Aceton bei 20°) erhalten. Doch scheidet sich beim freiwilligen Verdampfen des Lösungsmittels neben diesen Kristallen eine kleine Menge gelber Nadelchen aus, von denen 100 g Aceton bei 20° 1.35 g lösen. Danach scheint die Verb. zwei isomere Formen zu bilden, die aber nur wenig verschieden sind und leicht ineinander übergeführt werden können. RAMBERG. [Bei der isomeren Form handelt es sich höchst wahrscheinlich um  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_4]\text{PtCl}_4$ . L.]

	Berechnet	HOFMANN u. BUGGE.		RAMBERG.
		Gefunden		
Pt	41.12	41.98		41.36
H	2.12		2.40	
C	35.75		36.11	
N	5.95			5.95
Cl	14.98	15.27		14.99

$\beta$ ) Mit 2 Mol. Chloroform.  $[\text{MCl}_2]_2\text{CHCl}_3$ . — Aus der Lsg. von  $\alpha$ ) in Chloroform. — Blaßgelbe Tafeln. Verwittert an der Luft bald unter Abgabe von Chloroform. — Gef. 33.57%  $\text{CHCl}_3$  (ber. 33.59). RAMBERG.

$\gamma$ ) Mit 2 Mol. Benzol.  $[\text{MCl}_2]_2\text{C}_6\text{H}_6$ . — Aus der Lsg. von  $\alpha$ ) in h. Bzl. — Gelbe bald verwitternde Kristalle. — Gef. 24.6%  $\text{C}_6\text{H}_6$  (ber. 24.9). RAMBERG.

2. Dibromo-Verbindung.  $[\text{MBr}_2]$ .  $\alpha$ ) Allein. — Man erhitzt Benzonitril (2 Mol.) mit einer Lsg. von  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  (1 Mol.) und  $\text{KBr}$  (etwas mehr als 4 Mol.) unter häufigem Schütteln andauernd auf 60° bis 70°, wäscht den gelben Nd. mit W. und A. und krist. aus sd. Aceton um. — Orangegelbe Tafeln oder Prismen. Schmp. 218° bis 220°. L. in Aceton (in 100 g bei 20° 0.829 g = 0.00148 Mol.) L. in Chloroform. Ll. in sd. Benzonitril. Aus dieser Lsg. beim Erkalten goldgelbe feine Nadeln oder Prismen von derselben Zus. und demselben Schmp. wie vorher; aber verschieden nach Farbe und Kristallform, auch etwas leichter l. in Aceton (0.89 g in 100 g bei 20°). [Wohl  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_4]\text{PtBr}_4$ . L.] Aus der Lsg. der goldgelben Nadeln in h. Aceton beim Erkalten teils orangegelbe Tafeln, teils goldgelbe feine Nadeln. Danach weist auch  $[\text{MBr}_2]$  (wie  $[\text{MCl}_2]$ ) zwei sehr leicht ineinander übergehende Formen auf. Die Lsg. in Chloroform gibt mit  $\text{Br}$  sogleich einen Nd. von  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{Br}_4]$ . [S dieses]. RAMBERG (a. a. O., 2586).

	Berechnet	RAMBERG.	
		Gefunden	
Pt	34.73	34.82	34.98
Br	28.51		28.16

$\beta$ ) Mit 2 Mol. Chloroform.  $[\text{MBr}_2]_2\text{CHCl}_3$ . — Aus der Lsg. von  $\alpha$ ) in Chloroform. — Gelbe bald verwitternde Tafeln. — Gef. 30.16%  $\text{CHCl}_3$  (ber. 29.85). RAMBERG.

3. Dijodo-Verbindung.  $[\text{MJ}_2]$ . (?) — Konnte nicht dargestellt werden, da es sehr schnell in  $\text{PtJ}_2$  und Benzonitril zerfällt. RAMBERG (a. a. O., 2586).

1<sup>2</sup>) Di-x-diphenylcarbylaminplatin.  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NC})_2\text{X}_2]$ .  $\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NC})_2 = \text{M}$   
 1. Dinitrito-Verbindung.  $[\text{M}(\text{NO}_2)_2]$ . — Man gießt eine Emulsion von Phenylcarbylamin in kleinen Anteilen unter Schütteln in wss.  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$ , wobei man vorteilhaft den bei jeder Zugabe entstehenden Nd. sogleich abfiltriert wäscht mit W., A. und etwas Aceton, löst in sd. Aceton und läßt erkalten. Aus der Mutterlauge bei schnellem Verdampfen unter vermindertem Druck noch weitere Ausbeute. Die gelben langen haarfeinen glänzenden Nadeln verlieren beim Herausnehmen aus der Lsg. Kristallaceton und werden rot. — Dunkelrote

glänzende Kristalle mit grünem Metallglanz an gewissen Flächen. Wird im Kapillarrohr bei 100° bis 110° gelb, beim Erkalten wieder rot; bei 155° bis 160° ohne zu schm. zers. Swl. in A. und Chloroform. Das beste Lösungsmittel ist Aceton. 100 g Aceton lösen bei 20° (wegen der Unbeständigkeit der Verb. wahrscheinlich etwas weniger als) 0.51 g = 0.00103 Mol. Die gelbbraune Lsg. zers. sich schnell. — Gef. 39.40% Pt, 11.24 N (ber. 39.51, 11.39). RAMBERG (*a. a. O.*, 2583).

2. *Dichloro-Verbindung*. [MCl<sub>2</sub>]. *α*) *Farbloses*. — Aus [Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NC)<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub> bei 4- bis 6-stündigem Kochen mit dem 70- bis 80-fachen Gew. Chloroform am Rückflußkühler. — Farblose glänzende monokline Kristalle. RAMBERG (*a. a. O.*, 2580). Monoklin. a : b : c = 1.1113 : 1 : 0.8391. β = 101° 53'. a{100}, c{001}, p{110}, m{201}, w{201}, o{111}, x{211}. Kristalle gewöhnlich in allen Richtungen ziemlich gleich ausgebildet, zuweilen tafelförmig nach der Basis, oder prismatisch nach der c-Achse. (100) : (001) = 78° 7', (100) : (110) = 47° 24', (110) : (111) = 45° 25', (110) : (001) = 81° 57', (111) : (110) = 72° 28', (100) : (111) = 66° 46', (001) : (201) = 65° 8', (001) : (201) = 48° 30', (111) : (201) = 42° 13', (100) : (211) = 44° 21'. Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach (001), deutliche nach (110). Optische Achsenebene senkrecht zur Symmetrieebene. [Im Original Druckfehler?] J. E. STRANDMARK bei RAMBERG. Unl. in W.; swl. in A., etwas leichter in Bzl. und Aceton; am besten l. in Chloroform, wovon 100 g bei 20° 0.797 g (= 0.00169 Mol.), bei Siedehitze etwa 1.5 g lösen. Das Mol.-Gew. ergibt sich aus der Sdp.-Erhöhung der Lsg. in Chloroform zu 468, 471 und 434 (statt 471.9). Schmp. 257° bis 258°. Konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entwickelt aus der fein gepulverten Verb. schon bei Zimmer-Temp. HCl, bei vorsichtigem Steigern der Temp. bei 85° bis 90° sehr lebhaft Gas. Die Entw. hört bei 100° bis 110° auf (die Lsg. ist dann farblos) und setzt bei etwa 150° aufs neue ein; bei 190° unter Aufschäumen völlige Zers. Aus der Lsg. der Verb. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (durch etwa 5 Minuten langes Erhitzen auf 110° bis 115° mit dem dreifachen Gew. der Säure) setzen sich beim Erkalten farblose warzenförmig gruppierte Nadelchen ab, die sich von der anhaftenden H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nicht völlig trennen lassen, da sie sich bei Berührung mit den verschiedensten Fl. zers. (Gef. in einem durch Aufstreichen auf Porzellan möglichst von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> befreiten Prod. 27.88% Pt, 7.61 Cl und 30.69% Pt, 8.35 Cl, woraus Pt : Cl = 2.00 : 3.00). Diese Nadelchen bilden mit KCl wieder [MCl<sub>2</sub>] zurück, geben mit KJ die Verb. [MJ<sub>2</sub>] in fast quantitativer Ausbeute (gef. 1.4, ber. 1.5 g), mit KBr aber ein Gemisch von [MCl<sub>2</sub>] und [MBr<sub>2</sub>] in fast aeq. Mengen (vielleicht eine Verb. [Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NC)<sub>2</sub>ClBr]) und mit KSCN ein Gemisch von [MCl<sub>2</sub>] und (vorwiegend) [M(SCN)<sub>2</sub>]. KSCN in konz. wss. Lsg. tauscht beim Erhitzen mit der fein gepulverten Verb. im Wasserbad SCN langsam gegen Cl aus. AgNO<sub>3</sub> und Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zers. weitgehend. — Gef. 41.31% Pt, 2.26 H, 6.01 N, 35.96 C, 15.03 Cl (ber. 41.28, 2.14, 5.95, 35.60, 15.03). RAMBERG.

β) *Violettes* (?) — Ist [Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NC)<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub> [S. 475]. L. TSCHUGAEFF u. P. TEEARU (*Ber.* 47, (1914) 368).

3. *Dibromo-Verbindung*. [MBr<sub>2</sub>]. *α*) *Farbloses*. — Aus [Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NC)<sub>4</sub>]PtBr<sub>4</sub> durch Kochen mit Chloroform oder Erhitzen auf 110°. — Aus Chloroform farblose glänzende Kristalle. RAMBERG (*a. a. O.*, 2581). Monoklin. a : b : c = 1.1303 : 1 : 0.8496. β = 101° 29'. Mit [MCl<sub>2</sub>] vollständig isomorph. a{100}, c{001}, p{110}, m{201}, w{201}, o{111}, x{211}. Gewöhnlich tafelförmig nach der Basis (001), zuweilen prismatisch nach der c-Achse. (100) : (001) = 78° 31', (100) : (110) = 47° 56', (110) : (111) = 45° 5', (001) : (110) = 82° 15', (001) : (201) = 64° 35', (001) : (201) = 48° 17', (100) : (111) = 66° 54', (100) : (211) = 44° 32', (111) : (111) = 72° 58', (211) : (211) = 54° 3'. Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach (001) und (110). Optische Achsenebene senkrecht zur Symmetrieebene. [Druckfehler im Original.] STRANDMARK bei RAMBERG. Schmp. 245°. K. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> greift nicht an; beim Erwärmen entweichen Br und HBr. 100 g Chloroform lösen bei 20° 1.29 g (= 0.00230 Mol.). RAMBERG.

	Berechnet	RAMBERG. Gefunden	
Pt	34.73	34.78	34.83
Br	28.51		28.56

$\beta$ ) *Braunviolette*(?) — Ist  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NC})_4]\text{PtBr}_4$  [S. 476]. Tschugaeff u. Trear.

4. *Dijodo-Verbindung*.  $[\text{MJ}_2]$ . — Man trägt das aus  $[\text{MCl}_2]$  mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erhaltene Prod. in wss. KJ-Lsg. ein und krist. aus Chloroform um — Gelbe Kristalle; aus heiß gesättigten Lsgg. beim schnellen Abkühlen manchmal haarfeine, sich jedoch bald in die stabile Kristallform umwandelnde Nadeln. RAMBERG (*a. a. O.*, 2582). Monoklin.  $a:b:c=0.554:1:0.369$ .  $\beta=99^\circ 19'$ . Mit  $[\text{MCl}_2]$  nicht isomorph, trotz der weitgehenden Aehnlichkeit in den kristallographischen Konstanten, falls man die a- und c-Achse des Jodids verdoppelt.  $c\{001\}$ ,  $p\{110\}$ ,  $w\{021\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $v\{111\}$ ,  $x\{221\}$ . Pyramide  $\{221\}$  immer ganz schmal. Ausbildung prismatisch nach der c-Achse. Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach  $\{110\}$ , weniger deutliche nach  $\{001\}$ . Optische Achsenebene senkrecht zur Symmetrieebene. Eine Mittellinie nahezu senkrecht zur Basis. [Druckfehler im Original.] STRANDMARK bei RAMBERG. Schmp.  $241^\circ$ . 100 g Chloroform lösen bei  $20^\circ$  6.37 g (= 0.00972 Mol.). Wss. KCN-Lsg. greift die Verb. ebenso leicht wie  $[\text{MCl}_2]$  und  $[\text{MBr}_2]$  unter Abspaltung von Phenylcarbylamin an. Die gelinde erwärmte Lsg. in Chloroform gibt nach dem Versetzen mit J beim Erkalten  $[\text{M}(\text{J}_3)_2]$ . RAMBERG.

	Berechnet	RAMBERG. Gefunden	
Pt	29.75	29.72	29.52
J	38.78		38.37

5. *Ditrijodo-Verbindung*.  $[\text{M}(\text{J}_3)_2]$ . [?] — Man versetzt die gelinde erwärmte Lsg. von  $[\text{MJ}_2]$  in Chloroform mit J und läßt erkalten. — Tief purpurrote fast schwarze Nadeln. Gibt J schon bei Zimmer-Temp. ab. — Gef. 16.81% Pt, 66.12 J (ber. 16.76, 65.50). RAMBERG.

m) Di-x-diamidoessigsäureplatin und Verbb. der Ester u. des Acetals. m<sup>1</sup>) *Di-x-diamidoessigsäureplatin*.  $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{X}_3]$ .  $\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_2 = \text{M}$ . — G. WALLIN (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 49, (1892) 21) faßt die Verbb. als chlorwasserstoffsäure Salze von Platyglycin [s.  $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2]$  bei den inneren Komplexsalzen des Typus  $[\text{PtA}_2\text{X}_2]$ ], das er als  $(\text{OHCO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH})_2\text{Pt}$  formuliert, auf, also als  $(\text{HOCO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{HCl})_2\text{Pt}$ .

1. *Dichloro-Verbindung*.  $[\text{MCl}_2]$ .  $\alpha$ ) *Wasserfrei*. — B. s. bei  $\beta$ ). — Swl. in W., bis 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  aufgenommen sind. WALLIN.

$\beta$ ) *Mit 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$* . — Bildet sich bei Einw. von Glycin und  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  aufeinander. WALLIN (*a. a. O.*, 23). — Man kocht  $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2]$  eine Stunde mit ziemlich konz. HCl, verd. mit sd. W., filtriert und läßt kristallisieren. Aus der Mutterlauge beim Konz. neue Mengen der Verb. Doch färbt sich die Lsg. zum Schluß wegen beginnender Zers. rot. WALLIN (*a. a. O.*, 24). — Gelbe Prismen oder Würfel. Verliert das  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $100^\circ$ . Schm. unter Aufblähen und Schwärzung bei  $212^\circ$ . Zll. in k. W., noch leichter l. in w. Die Zers. der wss. Lsg. in HCl und  $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2]$  läßt sich durch einige Tropfen HCl vermeiden. Wl. in HF; krist. aus der Lsg. unverändert aus.  $\text{KHF}_2$  gibt beim Kochen  $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2]$ . WALLIN (*a. a. O.*, 28).

	Berechnet		WALLIN. Gefunden	
Pt	195	46.87		46.95
2N	28	6.73		6.94
4C	48	11.53	11.76	11.43
10H	10	2.4		2.74
2Cl	71	17.06		16.53
2H <sub>2</sub> O	36	7.96	8.02	8.00

2. *Dibromo-Verbindung*.  $[\text{MBr}_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . — Aus  $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2]$  durch die ber. Menge KBr und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder aus  $[\text{MCl}_2]$  durch KBr und etwas HBr. — Gelbe lange Nadeln. — Gef. 38.82% Pt, 6.65  $\text{H}_2\text{O}$  (ber. 38.61, 6.68). WALLIN (a. a. O., 29).

3. *Dijodo-Verbindung*.  $[\text{MJ}_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . — Orangegelbe, bei etwa 165° schwarz werdende, bei 183° unter Zers. schm. Nadeln. — Gef. 32.43% Pt, 5.65  $\text{H}_2\text{O}$  (ber. 32.55, 5.66). WALLIN.

$m^3$ ) *Dichlorodiamidoessigsäuremethylesterplatin*.  $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3)_2\text{Cl}_2]$ . — Darst. entsprechend  $m^3$ ). — Gelbweiß. Wird bei 200°, ohne zu schm., zers. Unl. — Gef. 44.13% Pt (ber. 43.91). WALLIN (a. a. O., 31).

$m^3$ ) *Di-x-diamidoessigsäureaethylesterplatin*.  $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5)_2\text{X}_2]$ .  $\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5)_2 = \text{M}$ . 1. *Dichloro-Verbindung*.  $[\text{MCl}_2]$ . — Man leitet unter Erwärmen auf dem Wasserbad in einen Kolben mit pulverisiertem wasserfreiem  $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2]$  und abs. A. gasförmiges HCl, bis die Lsg. durch beginnende Zers. rot wird, und läßt abkühlen. — Gelbe wasserfreie Nadeln. Schmp. 173°. Unl. selbst in w. W. und A.; l. in w. mit HCl veretztem A. und in Amidoessigsäureaethylester. Wasser bildet beim andauernden Kochen  $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2]$ . Verb. mit Sauerstoffsäuren konnten nicht erhalten werden. Beim Schütteln mit  $\text{AgNO}_3$  oder beim Kochen damit wird  $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2]$  gebildet, das als  $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{Cl}_2]$  dem gefällten  $\text{AgCl}$  mit HCl entzogen werden kann. KBr und KJ geben beim Kochen die Dibromo- und die Dijodo-Verb. als gelbe unl., so nur schwierig rein darstellbare Körper. — Gef. 40.95% Pt, 19.79 C, 3.79 H, 14.69 Cl (ber. 41.31, 20.33, 3.81, 15.04). WALLIN (a. a. O., 30).

2. *Dibromo-Verbindung*.  $[\text{MBr}_2]$ . — Aus Verb. 1. durch Kochen mit KBr. — Gelb. Schmp. 190°. — Enthielt wohl unverändertes Dichlorosalz. — Gef. 35.98% Pt (ber. 34.76). WALLIN (a. a. O., 31).

$m^4$ ) *Dichlorodiaminoacetalplatin*.  $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2)_2\text{Cl}_2]$ . *Cis-Verbindung*. — Man gibt zu verd.  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ -Lsg. Aminoacetal und krist. den Nd. aus sd. A. um. — Gelbe Nadeln. Schmp. 133°. Zll. in den meisten organischen Lösungsmitteln. Die mol. Leitfähigkeit zeigt, daß die Verb. kein Elektrolyt ist. Sie beträgt für die Lsg. in Methylalkohol für die Verd.  $v = 100$  bzw. 1000 0.78 bzw. 2.35. Ist in Lsg. stark polymerisiert (gef. für das Mol.-Gew. 2026 in 2.3% ig. Lsg. in Bzl., 2038 in 0.9% ig. Lsg. in Aethylenbromid (ber. 532)). Cl wird durch  $\text{AgNO}_3$  nur sehr schwer gefällt. L. TSCHUGAEFF u. B. ORELKIN (*Compt. rend.* 155, (1912) 1021). [Analysen fehlen.]

n) *Dichlorodithiacetamidplatin*.  $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{CSNH}_2)_2\text{Cl}_2]$ . — Man vermischt Lsgg. von Thiacetamid und  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  in der Kälte. Aus der Mutterlauge fällt auf Zusatz von HCl die Verb. mit 4 Mol. Thiacetamid aus. — Rötlichgelber Nd. von mkr. dendritischen Kristallen. Das feuchte wird leicht zers. Aehnelt in seinen Eigenschaften sehr dem  $[\text{Pt}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_2\text{Cl}_2]$ . — Gef. (unrein) 45.54% Pt (ber. 47.87). N. KURNAKOFF (*J. prakt. Chem.* [2] 51, (1895) 249; *J. russ. phys. Ges.* 25, (1893) 565; *C.-B.* 1894 I, 460 [II]).

o) *Dichlorodithioharnstoffplatin*  $[\text{Pt}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_2\text{Cl}_2]$  und *Triäthylderivat*.  $o^1$ ) *Dichlorodithioharnstoffplatin*. — Man vermischt k. gesättigte Lsgg. von Thioharnstoff und überschüssigem  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  und wäscht mit W., A. und Ae. Die Darst. gelingt, besonders in größerem Maßstabe,

nicht immer. — Rotgelber (fleischroter) Nd. von kleinen blättrigen Kristallen. Das trockene läßt sich lange ohne Zers. aufbewahren. Unl. in W. Beim Stehen unter W. oder Aufbewahren in feuchtem Zustande tritt allmählich Zers. und B. von [Pt(CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> ein. Aus der Lsg. fallen HCl und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gelbe amorphe in W. l. Ndd. Beim Erwärmen mit W. erfolgt die Zers. sehr schnell. Gibt beim Stehen mit Pyridin [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>(CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> [S. 514]. N. KURNAKOFF (*J. prakt. Chem.* [2] 50, (1894) 495 [I]; II).

	Berechnet	KURNAKOFF.	
		Gefunden	
Pt	46.65	46.71	46.41
Cl	16.99		16.13

o<sup>2</sup>) *Dichloroditriaethylthioharnstoffplatin*. [Pt(CS.N<sub>2</sub>H(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. — Man tropft zu der Triaethylthioharnstoff-Lsg. K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>-Lsg. und wäscht den gelben amorphen Nd., der sich beim Stehen allmählich in ein körniges Pulver verwandelt, mit W., A. und Ae. — Wird beim Stehen mit W. sehr langsam und in sehr geringem Maße zers. KURNAKOFF (I, 500).

	Berechnet	KURNAKOFF.			
		Gefunden			
Pt	33.28	33.28	32.98	33.01	
Cl	12.11				11.84 11.99

### A<sup>3</sup>. Carbonylverbindungen.

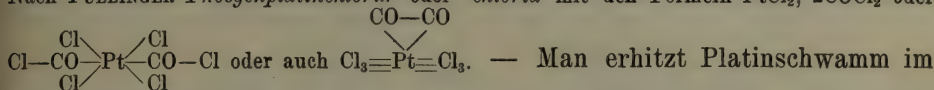
a) *Dichlorodicarboxylplatin*. [Pt(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. — Nach P. SCHÜTZENBERGER (*Compt. rend.* 70, (1870) 1134, bzw. 1287) *Dicarbonylchloroplatin* bzw. *Platosodicarbonylchlorid*. S. a. A. J. FERREIRA DA SILVA (*Bull. soc. chim.* [3] 15, (1896) 835). — 1. Man verwandelt Platinschwamm in einem 1 m langen und 1 bis 1,5 cm weiten Glasrohr im Oelbade durch Erhitzen in trockenem Cl auf 240° bis 250° in PtCl<sub>2</sub> und erhitzt dieses ebenso in trockenem CO oder in einem Gemisch von CO und CO<sub>2</sub>. Das erhaltene gelbe, teils kristallinische, teils flockige oder geschm. Gemenge von [Pt(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] und von (PtCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub> (das durch die kleinste Spur Feuchtigkeit unter Abscheidung von Pt geschwärzt, durch Zusatz von W. lebhaft in HCl, CO<sub>2</sub> und chlorhaltigen Platinmohr zers. wird) oder die aus diesem Gemenge erhaltene Verb. [Pt(CO)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> erhitzt man in trockenem CO auf 150°, wobei Verb. a) langsam sublimiert. — 2. Man läßt den am schwierigsten l. Anteil des Rohprodukts aus CCl<sub>4</sub> krist. SCHÜTZENBERGER (*a. a. O.*, 1134; *Bull. soc. chim.* [2] 14, (1870) 17; *Ann. Chim. Phys.* [4] 21, (1870) 350; *J. prakt. Chem.* [2] 4, (1871) 144). — Nach (1) weiße Nadeln. Schm. bei 140° zur gelben durchsichtigen Fl., die zu langen schönen Nadeln erstarrt. Verliert bei 210° CO und geht in (PtCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub> über. In einer Atm. von CO erfolgt diese Umwandlung viel schwieriger. Trocknes Cl bildet bei 150° Kohlenstoffoxychlorid und eine rote geschm. M., die erst bei 120° erstarrt und dieselbe Zus. wie Verb. [Pt(CO)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> hat (gef. 66.4% Pt, 22.4 Cl; ber. 66.67, 23.90). SCHÜTZENBERGER. Schäumt nach dem Schmelzen an trockener Luft auf, erstarrt dann, schm. nochmals bei 190° (dem Schmp. von [Pt(CO)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>) und zers. sich bei wenig höherer Temp. Auch in der Leere beim Erhitzen teilweise zers. H reduziert beim Schmp. sofort. In Cl erfolgt das Schmelzen schon bei 80° bis 90°. Die M. schäumt dann auf, erstarrt wieder bei 115° und schm. nochmals bei 140° unter Zers. Die Dampfdichte konnte nicht bestimmt werden. In trocknen Gasen (Luft, CO, CO<sub>2</sub>, selbst Cl) beständig. Gasförmiges COCl<sub>2</sub> bildet kleine Tröpfchen einer gelben Fl., wahrscheinlich einer Lsg. der Verb. in verdichtetem COCl<sub>2</sub>. Fl. COCl<sub>2</sub> löst die Verb. beim Erhitzen im zugeschm. Rohr und läßt sie in der Kälte wieder auskristallisieren. W. PULLINGER (*J. Chem.*

*Soc.* 59, (1891) 598; *Ber.* 24, (1891) 2292). Feuchtigkeit schwärzt sogleich unter Abscheidung von Pt. W. zers. nach  $[Pt(CO)_2Cl_2] + H_2O = 2HCl + Pt + CO + CO_2$ , SCHÜTZENBERGER; sehr leicht unter Schwärzung, indem etwa die Hälfte des Pt in Lsg. geht, während die andere sich als ein schwarzes Pulver, das nicht aus metallischem Pt besteht, niederschlägt. Nach dem Schmelzen und Wiedererstarren weniger hygroskopisch als in losen Kristallen. PULLINGER. Verliert beim Behandeln mit HCl ein Mol. CO und liefert so eine Lsg. von  $[Pt(CO)Cl_2]_2$ . F. MYLIUS u. F. FOERSTER (*Ber.* 24, (1891) 2427). Unverändert l. in CCl<sub>4</sub>, doch viel schwieriger als  $(PtCl_2)_2(CO)_3$ . SCHÜTZENBERGER.

	SCHÜTZENBERGER.			
		(1)	(2)	
Pt	198	60.92	60.81	60.87
2C	24	7.39	7.11	
2O	32	9.85		
2Cl	71	21.84		22.70
[Pt(CO) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	325	100.00		

b) Dichlorodicarbonylchloridplatin.  $[Pt(COCl_2)_2Cl_2]$ . [?] —

Nach PULLINGER *Phosgenplatinchlorür* oder *-chlorid* mit den Formeln PtCl<sub>2</sub>, 2COCl<sub>2</sub> oder



Verbrennungsrohr im Gasofen auf 250° zuerst in Cl, dann in CO. Konnte nicht erhalten werden beim Erhitzen von PtCl<sub>2</sub> in COCl<sub>2</sub> oder von PtCl<sub>4</sub> in CO. — In der Hitze lebhaft rot, in der Kälte kanariengelb kristallinisch; aus W. gelbe kleine Kristalle. Luftbeständig. Etwas hygroskopisch, gibt aber die aufgenommene Feuchtigkeit bei 105° (bei dieser Temp. wurde die analysierte Probe getrocknet) vollständig wieder ab. Entwickelt beim starken Erhitzen Cl und COCl<sub>2</sub>. L. in W.; wl. in A.; fast unl. in CCl<sub>4</sub>. PULLINGER.

	PULLINGER.		
			woraus nach Ab-
Pt	42.01	40.36	zug von 4.19% { 42.12
CO	12.08	10.74	H <sub>2</sub> O sich ergibt { 11.32
Cl	45.89	44.71	{ 46.66
[Pt(COCl <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	100.00	95.81	100.00

A<sup>4</sup>. Schwefelverbindungen.

*Uebersicht:* a)  $[Pt((C_nH_{2n+1})_2S)_2X_2]$ , Di-x-dialkylsulfonplatin, S. 565. — b)  $[Pt((C_6H_5CH_2)_2S)_2X_2]$ , Di-x-dibenzylsulfonplatin, S. 582. — c)  $[Pt(S(C_2H_4)_2S)_2X_2]$ , Di-x-aethylensulfonplatin, S. 583. — d)  $[Pt(C_nH_{2n+1}.S.C_nH_{2n}.S.C_nH_{2n+1})_2X_2]$ , Di-x-dialkyldithioalkylenglykolykolo-ätherplatin, S. 584. — e) Andere Verbindungen mit Dithioglykolykolykolo-äthern, S. 587. — f) Thio- glykolykolo-Verbindungen, S. 587.

a) Di-x-dialkylsulfonplatin.  $[Pt((C_nH_{2n+1})_2S)_2X_2]$ . a<sup>1</sup>) *Di-x-dimethylsulfonplatin*.  $[Pt((CH_3)_2S)_2X_2]$ .  $Pt((CH_3)_2S)_2 = M$ . 1. *Dihydroxo-Verbindung*.  $[M(OH)_2]$ . *Trans-Verbindung*. — Bzw. *Platomethylsulfonhydrat*. — Die Lsg. von  $trans-[M(SO_4)]_2 \cdot 2H_2O$  gibt nach dem Versetzen mit Ba(OH)<sub>2</sub> eine gelbliche alkal. reagierende Fl. und beim freiwilligen Verdunsten einen bräunlichen halbfesten Rückstand. — Analysenrein nicht erhalten. C. ENEBUSKE (*Lunds Arsskr.* [II] 22, (1886/87) No. 2, 33 [I]) und bei CHR. BLOMSTRAND (*J. prakt. Chem.* [2] 38, (1888) 362 [II]).

2. *Dinitrito-Verbindung*.  $[M(NO_2)_2]$ . *Trans-Verbindung*. — Bzw. *Platomethylsulfonnitrit*. — 1. Man schüttelt verd. K<sub>2</sub>Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-Lsg. mit der ber. Menge (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S, filtriert, wäscht mit W. und Äe. und trocknet über CaCl<sub>2</sub>. L. TSCHUGAEFF u. W. CHLOPIN (*Z. anorg. Chem.* 82, (1913) 415). — 2. Aus

[M(SO<sub>4</sub>)]-Lsg. durch KNO<sub>3</sub> in geringer Menge. Ueberschüssiges KNO<sub>3</sub> zers. vollständig. ENEBUSKE (I, 32; II, 361). — 3. Man schüttelt [Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub> in der Kälte andauernd mit überschüssiger NaNO<sub>2</sub>-Lsg., wäscht aus und trocknet. TSCHUGAEFF u. CHLOPIN. — Nach (1) farbloser Nd., TSCHUGAEFF u. CHLOPIN, nach (2) rein weiße kleine Tafeln. ENEBUSKE. Ll. in h. W., TSCHUGAEFF u. CHLOPIN, und Chloroform, ENEBUSKE, TSCHUGAEFF u. CHLOPIN; viel weniger l. in A.; völlig unl. in Ae. Versetzt man die Lsg. in überschüssigem (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S mit K<sub>2</sub>Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, so krist. die Verb. unverändert wieder aus. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> reagiert nicht. TSCHUGAEFF u. CHLOPIN.

	Berechnet	TSCHUGAEFF u. CHLOPIN.		ENEBUSKE.
		nach	(1)	(2)
Pt	47.43	47.30	47.44	47.42
N	6.81		6.70	

3. *Dinitrato-Verbindung*. [M(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. *Trans-Verbindung*. — Bzw. *Platomethylsulfinitrat*. — Aus trans-[MCl<sub>2</sub>] und AgNO<sub>3</sub> beim freiwilligen Verdunsten. — Bräunliche Krusten von kleinen Nadeln. Schm. unter Zers. bei 156°. ENEBUSKE (I, 31; II, 361).

	Berechnet	ENEBUSKE.	
		Gefunden	
Pt	44.02	44.45	45.77
S	14.45		13.33

4. *Sulfato-Verbindung*. [M(SO<sub>4</sub>)]<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O. *Trans-Verbindung*. — Bzw. *Platomethylsulfinsulfat*. — Aus den Halogen-Verbb. und Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> beim freiwilligen Verdunsten. — Gelbliche Kristallkrusten. Schmp. 91°. Ll. in Wasser. ENEBUSKE (I, 30; II, 361).

	Berechnet	ENEBUSKE.	
		Gefunden	
Pt	43.24	43.23	43.26
S	21.28	20.06	19.62
H <sub>2</sub> O	7.98	7.90	

5. *Dichloro-Verbindung*. [MCl<sub>2</sub>]. — Bzw. *Platomethylsulfinchlorid*. — *α* *Darstellung und Allgemeines*. — Schüttelt man K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>-Lsg. mit 2 Mol. (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S, so bildet sich ein lichtrotes körniges, auch in Chloroform völlig unl. Prod. Aus der Lsg. scheiden sich teils citronengelbe durchsichtige monokline, teils in geringerer Menge schwefelgelbe undurchsichtige quadratische Kristalle ab. Wirkt (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S bei 50° bis 60°, so bilden sich die gelben Körper sogleich. — Die drei Prodd. haben die obige Zus., sodaß drei Isomere anzunehmen wären. Die rote unl. Verb. hat abweichenden Charakter, während die beiden gelben l. wie die entsprechenden Aethyl-Verbb. zusammengesetzt sein dürften. Welche von beiden als Cis-Verb. aufzufassen ist, bleibt dahingestellt. Vielleicht sind die beiden gelben Körper dieselbe Verb., nur mit oder ohne Kristallchloroform. ENEBUSKE (I, 10; II, 358). S. a. die kristallographischen Angaben von HAMBURG bei KLASON (*Ber.* 28, (1895) 1493).

*β* *Trans* [?] - *Verbindung*. *β*<sup>1</sup> *Allein*. — Bildet sich beim Erhitzen von [Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>4</sub>]PtCl<sub>6</sub> auf 110° bis 115° im Gemenge mit [Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] und ist davon durch Kristallisation aus Chloroform trennbar. — Schmp. 157°. L. in W. und daraus umkristallisierbar. — Gef. 49.66% Pt (ber. 49.98). L. TSCHUGAEFF u. J. BENEWOLENSKY (*Z. anorg. Chem.* 82, (1913) 422).

*β*<sup>2</sup> *Mit Kristallchloroform*. [MCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>CHCl<sub>3</sub>. — Bzw. *β-Chlorid*. — Aus der nach *α* erhaltenen Chloroform-Lsg. lichtgelbe quadratische, unter Verlust des Chloroforms bald matt werdende Tafeln. ENEBUSKE (I, 24; II, 359). Tetragonal bipyramidal. a:c=1:2.5818. Tafeln nach c{001} mit o{111}. (111):(111)=\*149°22'; (111):(111)=86°0'. Negative Doppelbrechung. M. WEIBULL



(Z. Kryst. 14, (1888) 116). S. a. P. GROTH (Chem. Kryst., Leipzig 1906, I, 270). Schmp. 159°. Die Schmelze gibt bei Lösen in Chloroform β<sup>2</sup>) und γ). ENEBUSKE.

	Berechnet	ENEBUSKE.	
		Gefunden	
Pt	50.00	46.69	
S	16.41	16.53	
C	12.31		11.33
H	3.08		2.88
Cl	18.20	18.53	

γ) *Cis*[?]-Verbindung. — Bzw. α-Chlorid. ClPt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>.Cl. — Aus der nach α) erhaltenen Chloroform-Lsg. in citronengelben durchsichtigen monoklinen Kristallen. ENEBUSKE (I, 20; II, 359). Monoklin prismatisch. a : b : c = 1.8788 : 1 : 1.4060. β = 120° 11'. Tafelförmig nach c {001}, mit r {201}, p {110}, o {111}. (001) : (201) = \*79° 10'; (001) : (111) = \*65° 38'; (001) : (110) = 74° 43 1/2'; (111) : (111) = \*107° 4'. (110) : (110) = 116° 47'; (201) : (111) = 60° 9'; (201) : (110) = 66° 42 1/2'. Vollkommen spaltbar nach c. Ebene der optischen Achsen senkrecht zu {010}, nahezu parallel der c-Achse. b-Achse ist stumpfe Bisectrix. Achsenwinkel 28° bis 30° in Glas. e > v. WEIBULL (a. a. O., 118). Nach GROTH. Schm. bei 159°. Die Schmelze gibt beim Lösen in Chloroform β<sup>2</sup>) und γ). ENEBUSKE.

	Berechnet	ENEBUSKE.	
		Gefunden	
Pt	50.00	50.01	50.00
S	16.41	16.17	15.89
Cl	18.20	17.27	

δ) *Enebuske's γ-Chlorid*. — Ist [Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub> [S. 483]. L. TSCHUGAEFF u. W. SUBBOTIN (Ber. 43, (1910) 1201).

ε) *Mit Dichloromethylsulfonplatin*. [MCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S)Cl<sub>2</sub>]. — Ist [Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Cl]<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub> [S. 517]. J. PETRÉN (Om Platinaethylseleninföreningar, Dissert., Lund 1898, 47).

6. *Dibromo-Verbindung*. [MBr<sub>2</sub>]. *Trans-Verbindung*. — Bzw. *Platomethylsulfonbromid*. — Aus der Lsg. von [M(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] oder [M(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] durch KBr. ENEBUSKE (I, 27; II, 360). — 2. Aus [Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>4</sub>]PtBr<sub>4</sub> beim Stehen an der Luft oder, neben [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]PtBr<sub>4</sub>, bei Einw. von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Br<sub>2</sub>. L. TSCHUGAEFF u. D. FRÄNKEL (Compt. rend. 154, (1912) 35). — Gelbe [auch TSCHUGAEFF u. FRÄNKEL] monokline Kristalle. ENEBUSKE. Isomorph mit cis-[MCl<sub>2</sub>] und in entsprechenden Formen. a : b : c = 1.9711 : 1 : 1.4338. β = 120° 43'. WEIBULL (a. a. O., 119). Schmp. 160° bis 161°. TSCHUGAEFF u. FRÄNKEL.

7. *Dijodo-Verbindung*. [MJ<sub>2</sub>]. *Trans-Verbindung*. — Bzw. *Platomethylsulfonjodid*. — Darst. wie bei 6. — Rubinrote mit [MBr<sub>2</sub>] isomorphe Kristalle. ENEBUSKE (I, 29; II, 361). Isomorph mit cis-[MCl<sub>2</sub>] und in übereinstimmenden Formen. a : b : c = 2.1089 : 1 : 1.4806. β = 122° 41'. WEIBULL (a. a. O., 120). Bei 172° beginnende Zers. ENEBUSKE.

6.	ENEBUSKE.			7.	ENEBUSKE.		
	Berechnet	Gefunden			Berechnet	Gefunden	
Pt	40.71	40.88	40.79	Pt	34.03	34.13	34.39
S	13.36	13.13		S	11.17	11.00	
Br	33.40		33.33	J	44.33		43.21

8. *Phosphato-Verbindung*(?). — Aus der Lsg. von [M(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>].2H<sub>2</sub>O auf Zusatz von Natriumphosphat in konz. Lsg. — Nd.; II. bei Zusatz von mehr Wasser. ENEBUSKE (I, 33; II, 362).

9. *Borato-Verbindung*(?). — Wie 8. durch Natriumborot. ENEBUSKE (I, 33; II, 362).

10. *Carbonato-Verbindung* (?). — Aus trans-[M(OH)<sub>2</sub>] durch Aufnahme von CO<sub>2</sub>. — Nicht analysenrein erhalten. ENEBUSKE (I, 34; II, 362).

11. *Cyano-Verbindung* (?). — Selbst beim Arbeiten mit verd. Lsgg. von KCN und überschüssigem [M(SO<sub>4</sub>)], 2H<sub>2</sub>O läßt sich Zers. unter Entw. von (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S nicht vermeiden. — Weiße harzige Fällung. Unl. in Chloroform. ENEBUSKE (I, 33).

12. *Rhodano-Verbindung* (?). — Wie 11. durch KSCN. — Gelbrot. ENEBUSKE (I, 33).

13. *Chromato-Verbindung*. [M(CrO<sub>4</sub>)]. *Trans-Verbindung*. — Bzw. *Plato-methylsulfinchromat*. — Aus [M(SO<sub>4</sub>)], 2H<sub>2</sub>O durch K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>. — Rotbrauner Nd. Wl. in W.; unl. in A. und Chloroform. ENEBUSKE (I, 32; II, 361). [Analysen fehlen.]

14. *Nitroprussidato-Verbindung*. [M(Fe(CN)<sub>5</sub>NO)]. — Man versetzt h. WSS. [MCl<sub>2</sub>] [Angabe, welches Isomere gemeint ist, fehlt] mit Nitroprussidnatrium, filtriert, wäscht mit W., A. und Ae. und trocknet über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Die B. erfolgt wahrscheinlich nach: 1. [Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] + 2H<sub>2</sub>O = [Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>. 2. [Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> + Na<sub>2</sub>Fe(CN)<sub>5</sub>NO = [Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]Fe(CN)<sub>5</sub>NO + 2NaCl. 3. [Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]Fe(CN)<sub>5</sub>NO = [Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>(Fe(CN)<sub>5</sub>NO)] + 2H<sub>2</sub>O. — Rosagelb, mikrokristallinisch. Erhitzen zers. ohne Schmelzung. Unl. in den gewöhnlichen Mitteln. Starke Säuren greifen in der Kälte nicht an; zers. beim Kochen allmählich. L. TSCHUGAEFF u. W. CHLOPIN (*Z. anorg. Chem.* 86, (1914) 249).

	TSCHUGAEFF u. CHLOPIN.	
	Berechnet	Gefunden
Pt + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	51.36	51.58
Pt	36.45	36.41
Fe	10.44	10.61

a<sup>2</sup>) *Di-x-diaethylsulfynplatin*. [Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>X<sub>2</sub>]. Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub> = M. 1. *Di-hydroxo-Verbindung*. [M(OH)<sub>2</sub>]. *Trans-Verbindung*. — Bzw. *Platoethylsulfynhydrat*. — In Lsg. aus [M(SO<sub>4</sub>)], 7H<sub>2</sub>O und Ba(OH)<sub>2</sub> oder aus [MCl<sub>2</sub>] durch Ag<sub>2</sub>O. — Gelbliche stark alkal. reagierende Lsg. [Nähere Angaben fehlen.] CHR. BLOMSTRAND (*J. prakt. Chem.* [2] 38, (1888) 357 [II]).

2. *Dinitrito-Verbindung*. [M(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]. *Trans-Verbindung*. — Bzw. *Plato-ethylsulfynnitrit*. — Aus [M(SO<sub>4</sub>)], 7H<sub>2</sub>O durch KNO<sub>2</sub> oder auch HNO<sub>2</sub>. Beim Hinzutreten von Dämpfen rauchender HNO<sub>3</sub> an der Oberfläche der [M(SO<sub>4</sub>)]-Lsg. in kleinen glänzenden Kristallen. Oder unmittelbar aus K<sub>2</sub>Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>. Man krist. aus Chloroform um. BLOMSTRAND [II, 355]. — Schneeweiße kleine Kristalle. BLOMSTRAND (*J. prakt. Chem.* [2] 27, (1883) 191 [I]). — Weiße große rhombische Kristalle. BLOMSTRAND (II, 355). Rhombisch bipyramidal. a : b : c = 0.8884 : 1 : 2.641. Dicktafelig nach c[001], mit o{111}, v{113}, ω{115}, (111):(001) = 75° 53' 1/2'; (113):(001) = 52° 59'; (115):(001) = 38° 30' 1/2'; (111):(111) = 80° 12'; (111):(111) = 92° 57'; (113):(113) = 64° 3'; (113):(113) = 73° 18'. Vollkommen spaltbar nach c. Ebene der optischen Achsen [100]; erste Mittellinie ist die b-Achse. M. WEIBULL (*Z. Kryst.* 14, (1886) 125). S. a. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* 1908, II, 21). Kaum l. in k. Wasser. BLOMSTRAND (II).

	BLOMSTRAND.	
	Berechnet	Gefunden
Pt	41.75	41.77
S	13.71	13.60

3. *Dinitrato-Verbindung*. [M(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. α) *Trans-Verbindung*. — Bzw. *Plato-ethylsulfynnitrat*. — 1. Aus [M(SO<sub>4</sub>)], 7H<sub>2</sub>O und AgNO<sub>3</sub> beim Verdunsten über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sirupöse sehr dicke Fl. Aus alkoh. [MCl<sub>2</sub>] auch Kristalle. BLOMSTRAND (I). — 2. Läßt sich trotz seiner großen Löslichkeit in krist. Zustände erhalten, unter

gewissen nicht näher erforschten Umständen in sehr verschiedenen l. Kristallen. [Weitere Angaben fehlen.] BLOMSTRAND (II, 356). — 3. Aus β) durch alkoh. AgNO<sub>3</sub>. H. LÖNDAHL (*Lunds Årsskr.* 27, (1890/91) II, No. 3, 22). — Sechsseitige tafelförmige Kristalle, die rechtwinklige Auswüchse zeigen und kammförmige Aggregate bilden. Schmp. unscharf; wird bei etwa 50° weich und ist vollständig geschm. bei 65°. LÖNDAHL. [Analysen fehlen.]

β) *Cis-Verbindung*. — Bzw. *Platosemidiaethylsulfinitrat*. NO<sub>3</sub>.Pt.((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>.NO<sub>3</sub>(?). — Wohl identisch mit α). J. PETRÉN (*Om Platinaaethylseleninföreningar, Dissert., Lund 1898*, 36). — Aus [MJ<sub>2</sub>] durch alkoh. AgNO<sub>3</sub>. — Feine unter spitzen Winkeln zu sternförmigen oder baumartigen Aggregaten vereinigte Nadeln. Schmp. unscharf, etwas niedriger als bei α). — Gef. 5.79% N (ber. 5.61). LÖNDAHL.

4. *Sulfato-Verbindung*. [M(SO<sub>4</sub>)]<sub>2</sub>.7H<sub>2</sub>O. *Trans-Verbindung*. — Bzw. *Platoethylsulfinsulfat*. — Man reibt [MCl<sub>2</sub>] mit Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter W. zusammen und erwärmt nachher längere Zeit. Viel leichter zu gewinnen durch Anwendung der mit 2 Mol. (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S erhaltenen Lsg. von [MCl<sub>2</sub>]. Man läßt freiwillig verdunsten. In der Wärme erhält man eine schmierige M. — Große, kurze und dicke, flächenreiche, nicht glänzende Kristalle. Sll. in W.; l. (trocken) in Chloroform. HNO<sub>3</sub> liefert Verb. 2. Br fällt ein braunes Oel, aus dem beim Lösen in A. Kristalle von [Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>] erhalten werden. Halogenwasserstoffe und Halogenide liefern Ndd. der Halogen-Verbb. KCN gibt eine weiße im Ueberschuß unter völliger Zers. l. Fällung; K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> einen starken weißen Nd. Ammoniumoxalat fällt in nicht zu verd. Lsg. weiß, K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> rot. Ba(OH)<sub>2</sub> liefert eine gelbliche stark alkal. reagierende Lsg. von [M(OH)<sub>2</sub>]. BLOMSTRAND (II, 355; s. a. schon I).

	Berechnet	BLOMSTRAND.	
		Gefunden	
Pt	32.66	32.62	33.21
SO <sub>3</sub>	13.40	13.37	
H	5.69		5.56

5. *Dichloro-Verbindung*. [MCl<sub>2</sub>]. α) *Allein*. α<sup>1</sup>) *Allgemeines*. — Nach der Darst. von BLOMSTRAND ist die cis-Verb. (das „α-Chlorid“) sehr stark mit der trans-Verb. (dem „β-Chlorid“) verunreinigt. Zur Trennung ist konz. Aldehyd oder ein Gemisch gleicher Vol. von reinem Aldehyd und A. geeignet. Beim Digerieren des bei gewöhnlicher Temp. getrockneten und pulverisierten Rohmaterials (1 T.) mit Aldehydgemisch (etwa 2 T.) bei gelinder Wärme bleibt die cis-Verb. fast rein zurück, während ein Gemisch der cis- und der trans-Verb. in Lsg. geht. Trans-[MCl<sub>2</sub>] kann nach dem Verdunsten des Lösungsmittels durch Schütteln mit Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und W. in wasserlösliches [M(SO<sub>4</sub>)]<sub>2</sub> übergeführt werden, während cis-[MCl<sub>2</sub>] nur spurenweise angegriffen wird. Besser verarbeitet man das Gemisch auf reines trans-[MCl<sub>2</sub>], indem man mit der ber. Menge (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S und darauf mit etwa 80° w. W. versetzt, schüttelt und die Lsg. bei gewöhnlicher Temp. verdunsten läßt, wobei trans-[MCl<sub>2</sub>] allmählich rein auskrist. Durch (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S allein, ohne W., kann cis-[MCl<sub>2</sub>] nicht oder nur teilweise in trans-[MCl<sub>2</sub>] übergeführt werden. Beide Formen sind in völlig trockenem Zustande beständig. In Lsg. gehen sie leicht ineinander über. Sie sind bei etwa 60° ll. in Aldehyd-A. und kristallisieren beim Erhitzen zum größten Teil wieder aus. Sie bilden nach Versetzen ihrer alkoh. Lsg. mit (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S bei gewöhnlicher Temp. allmählich einen gelblichen schleimigen Nd., der nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temp. beim Erhitzen auf 100° etwa 5% (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S verliert und in Platinmercaptid übergeht. Unter den gleichen Umständen wird die Lsg. durch (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S zunächst gelb und bildet allmählich einen Nd. aus mkr. Nadeln von [Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>S)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. [Näheres im Original.] P. KLASON (*Ber.* 28, (1895) 1493, 1497).

α<sup>2</sup>) *Trans-Verbindung*. — Nach BLOMSTRAND *Platoethylsulfinchlorid*, nach KLASON *β-Chlorid*, beide mit der Formel Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S.Cl)<sub>2</sub>. — Aus der cis-Verb. (dem „α-Chlorid“) durch 2 Mol. (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S. BLOMSTRAND (II, 353; s. a. schon I, 190). [S. a. die Angaben KLASON's bei α<sup>1</sup>.] — Grünlichgelbe Tafeln. BLOMSTRAND. Monoklin prismatisch. a : b : c = 1.5567 : 1 : 1.2961. β = 97° 16'. Tafeln von c{001}, vierseitig begrenzt durch

o {111}, untergeordnet q {011}, b {010}, p {210}. (111):(111) = 85° 50'; (001):(012) = 32° 46'; (001):(111) = \*52° 2'; (001):(210) = \*84° 15'; (210):(210) = \*75° 20' 1/2'; (210):(111) = 35° 4'; (111):(012) = 30° 22' 1/2'; (210):(012) = 114° 33'; (012):(111) = 82° 52'. Vollkommen spaltbar nach c. Ebene der optischen Achsen ist {010}. Erste Mittellinie nahezu senkrecht zu c {001}. WEIBULL (*a. a. O.*, 121). Schmp. 106°. BLOMSTRAND; KLASON (*a. a. O.*, 1498). Die elektrische Molarleitfähigkeit der alkoh. Lsg. (0.1098 g in 50 ccm 97% ig. A.) beträgt bei 18° gleich nach dem Lösen 817 × 10<sup>-10</sup>, nach 4 Tagen 1630 × 10<sup>-10</sup>; in der mit gleich viel W. verd. Lsg. 3480 × 10<sup>-10</sup>. ARRHENIUS bei KLASON. Nach diesen Zahlen ist die Verb. als Leiter zu bezeichnen. KLASON. AgNO<sub>3</sub> fällt aus der alkoh. Lsg. (im Gegensatz zum Verhalten der cis-Verb.) fast ebenso schnell AgCl aus wie aus NaCl. KLASON.

Pt	Berechnet	BLOMSTRAND.	
		Gefunden	
C	43.72	43.82	21.02
H	21.52		4.74
S	4.49	13.91	14.56
	14.35		

α<sup>3</sup>) *Cis-Verbindung*. — Nach BLOMSTRAND *Platosemidiaethylsulfinchlorid*, mit der Formel Cl.Pt.(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S.(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S.Cl. Diese Formel ist nach K. A. HOFMANN u. W. O. RABE (*Z. anorg. Chem.* 14, (1897) 294) unmöglich. Nach KLASON α-Chlorid mit der Formel (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S.Pt.<sub>Cl</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S.Cl. — Aus PtCl<sub>2</sub> und (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S. BLOMSTRAND (II, 352).

[S. a. die Angaben KLASON's bei α<sup>1</sup>.] — Hochgelbe Kristalle. BLOMSTRAND. Monoklin prismatisch. a:b:c = 1.5876:1:1.2610. β = 93° 56'. Tafeln von b {010} mit a {100}, r {101} und q {10i} oder Prismen von a {100} und c {001} parallel der b-Achse, untergeordnet mit r und q, am Ende b {010}, schmal p {110}. (100):(101) = 54° 37' 1/2'; (001):(101) = \*33° 45'; (101):(100) = \*60° 11'; (110):(110) = \*115° 28'; (001):(110) = 87° 54'; (101):(110) = 105° 23' 1/2'. Vollkommen spaltbar nach c. Ebene der optischen Achsen senkrecht zu {010}. Erste Mittellinie fast parallel der c-Achse. 2 E in Luft = 92° 41' für Na, 92° 20' für Tl; in Glas 55° 50' für Na. WEIBULL (*a. a. O.*, 121). Schmp. 81°. BLOMSTRAND; KLASON (*a. a. O.*, 1496). Die elektrische Molarleitfähigkeit der alkoh. Lsg. (0.149 g in 50 ccm 97% ig. A.) beträgt bei 18° gleich nach dem Lösen 98.8 × 10<sup>-10</sup>, nach 4 Tagen 250 × 10<sup>-10</sup>; in derselben mit gleich viel W. verd. Lsg. 266 × 10<sup>-10</sup>. ARRHENIUS bei KLASON. Die alkoh. Lsg. bleibt nach dem Versetzen mit AgNO<sub>3</sub> einige Zeit lang klar (Gegensatz zum Verhalten der trans-Verb.) und trübt sich erst allmählich unter Ausscheidung von AgCl. Ueber die Einw. von NH<sub>3</sub> auf die Lsg. in Chloroform s. bei [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S)]Cl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O. KLASON. Amylsulfid bildet Pt(SC<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>. BLOMSTRAND (I, 196). Thioharnstoff verdrängt aus der Verb. das (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S unter B. von [Pt(CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]. Gemischte Pt-Verbb. werden nicht erhalten. N. KURNAKOFF (*J. prakt. Chem.* [2] 51, (1895) 240).

Pt	195	43.72	BLOMSTRAND.	
			43.71	43.76
8C	96	21.52		21.75
20H	20	4.49		4.73
2S	64	14.35		11.47
2Cl	71	15.92		
[Pt((C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]		446	100.00	

β) *Mit Platochlorid*. PtCl<sub>2</sub>[MCl<sub>2</sub>]. — *Bzw. Platoethylsulfinchlorid-Platinchlorür*. Pt[(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S.Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Pt. — Die Verb. hat vielleicht auch die Konstitution Cl.Pt.(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S.Cl. — Man erhitzt das aus K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> und 1 Mol. (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S erhaltene Prod. einige Zeit mit der Lsg. — Gelbes Pulver. Unl. in A. — Gef. 54.77% Pt, 8.87 S (ber. 54.78, 8.99). BLOMSTRAND (II).

6. *Dibromo-Verbindung*. [MBr<sub>2</sub>]. *Trans- oder Cis-Verbindung*. [?, s. unten die Angaben KLASON's.] α) *Allein*. — Nach BLOMSTRAND *Platoethylsulfidbromid* mit

der Formel  $\text{Pt}((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}\cdot\text{Br})_2$ . Nach KLASON [s. unten]  $\alpha$ -Bromid mit der Formel  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}\cdot\text{Pt}((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}\cdot\text{Br})_2$ . — 1. Aus der Lsg. von  $[\text{M}(\text{SO}_4)]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , BLOMSTRAND (II), von trans- oder cis- $[\text{MCl}_2]$ , KLASON (*a. a. O.*, 1494), durch KBr, wobei völlige oder fast völlige Umsetzung eintritt. Man krist. zur Reinigung um. KLASON. — 2. Läßt sich auch unmittelbar erhalten. BLOMSTRAND. — Rotgelbe große Kristalle. BLOMSTRAND. Monoklin prismatisch.  $a : b : c = 1.5072 : 1 : 0.9824$ .  $\beta = 92^\circ 57' \frac{1}{2}$ . Zeigt dieselben Formen wie das  $\alpha$ -Chlorid.  $(101) : (001) = *32^\circ 12'$ ;  $(110) : (110) = *112^\circ 48'$ ;  $(101) : (110) = *71^\circ 25'$ . Vollkommen spaltbar nach  $\rho\{101\}$ . Negative Doppelbrechung. Ebene der optischen Achsen senkrecht zu  $\{010\}$ . Erste Mittellinie etwa  $33^\circ$  gegen die  $c$ -Achse geneigt; Achsenwinkel in Glas etwa  $61^\circ$ . WEIBULL (*a. a. O.*, 122). Schmp.  $118^\circ$ , BLOMSTRAND,  $124^\circ$ . KLASON. Die Best. des Mol.-Gew. durch die Gefrierpunktserniedrigung in Eisessig ergibt für die aus trans- $[\text{MCl}_2]$  dargestellte Verb., daß eine polymere Form nicht vorliegt, für die aus cis- $[\text{MCl}_2]$  erhaltene 461 (ber. 448). KLASON. Molarleitfähigkeit der alkoh. Lsg. (50 ccm A. mit 0.1233 g Salz) bei  $18^\circ$  für die cis-Verb.  $200 \times 10^{-10}$ , nach 4 Tagen  $703 \times 10^{-10}$ , für die trans-Verb.  $114 \times 10^{-10}$  und  $397 \times 10^{-10}$ . ARRHENIUS bei KLASON.  $\text{AgNO}_3$  gibt in der alkoh. Lsg. fast sofort eine schwache allmählich stärker werdende Trübung.  $\text{AgCl}$  führt beide Dibromo-Prodd. in fast reines cis- $[\text{MCl}_2]$  über, sodaß die Verb. der  $\alpha$ -[cis]-Reihe angehört. KLASON. — Gef. 36.33% Pt (ber. 36.45). BLOMSTRAND.

$\beta$ ) *Mischkristalle mit  $[\text{MCl}_2]$ .* — S. unter 8.

7. *Dijodo-Verbindung.  $[\text{MJ}_2]$ . Trans-Verbindung.  $\alpha$ ) Allein.* — Nach BLOMSTRAND *Platoaethylsulfinjodid* mit der Formel  $\text{Pt}((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}\cdot\text{Cl})_2$ . — 1. Darst. entsprechend  $[\text{MBr}_2]$ . BLOMSTRAND (II); KLASON. — 2. Man erhitzt aus orangefarbigem  $\text{Pt}(\text{SC}_2\text{H}_5)_4$  (aus  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  und Aethylmercaptan) in der Leere bei  $100^\circ$  erhaltenes hellgelbes Platomercaptid in einer Druckflasche mit Aethyljodid etwa 2 Tage auf  $70^\circ$  bis  $80^\circ$ , zieht mit Chloroform oder Bzl. aus und läßt die Lsg. kristallisieren. K. A. HOFMANN u. W. O. RABE (*Z. anorg. Chem.* 14, (1897) 294). — Nach (1) dunkelrote, BLOMSTRAND, nach (2) rote, HOFMANN u. RABE, große Kristalle. Monoklin prismatisch.  $a : b : c = 1.4714 : 1 : 0.9885$ .  $\beta = 90^\circ 17'$ . Dieselben Formen wie beim  $\alpha$ -Chlorid und Bromid.  $(100) : (101) = *56^\circ 18'$ ;  $(101) : (101) = *67^\circ 47'$ ;  $(110) : (110) = *111^\circ 36'$ . Ohne deutliche Spaltbarkeit. Negative Doppelbrechung. Ebene der optischen Achsen senkrecht zu  $\{010\}$ . Erste Mittellinie beinahe senkrecht zu  $\{101\}$ . Achsenwinkel in Glas etwa  $81^\circ$ .  $\rho < \nu$ . WEIBULL (*a. a. O.*, 123). Völlig übereinstimmende Resultate erhielt HAMBERG (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 1895, 312; *Z. Kryst.* 28, (1897) 514). Schmp.  $137^\circ$ . Unl. in W.; wl. in A., Spirit, Ae. und Ligroin. HOFMANN u. RABE.

	Berechnet	BLOMSTRAND.		HOFMANN u. RABE.
		nach	(1)	Gefunden (2)
Pt	31.00		30.73	30.92
C	15.25			14.95
H	3.18			3.2

$\beta$ ) *Mischkristalle mit  $[\text{MBr}_2]$ .* — S. unter 8.

8. *Mischkristalle der Halogeno-Verbindungen.* — Cis- $[\text{MCl}_2]$ ,  $-\text{[MBr}_2]$  und  $-\text{[MJ}_2]$  bilden miteinander Mischkristalle. Näher untersuchte WEIBULL: 1)  $10[\text{MBr}_2] + 1[\text{MJ}_2]$ ; 2)  $1[\text{MBr}_2] + 3[\text{MJ}_2]$ ; 3)  $1[\text{MCl}_2] + 1[\text{MBr}_2]$ . Die ersten Kristalle zeigen Form und Spaltbarkeit des reinen  $[\text{MJ}_2]$ ;  $a : b : c = 1.5067 : 1 : 0.9852$ ;  $\beta = 92^\circ 33'$ . Die zweiten haben den Habitus des  $[\text{MJ}_2]$ , sind meist tafelförmig nach  $\{101\}$ , und spalten ziemlich gut nach derselben Fläche. Die dritten weisen die Ausbildung des reinen  $[\text{MBr}_2]$  auf und spalten nach  $\{101\}$ . — Auch eine Mischung gleicher Teile cis- $[\text{MCl}_2]$ ,  $-\text{[MBr}_2]$  und  $-\text{[MJ}_2]$  zeigt den Habitus, die Flächen und die Spaltbarkeit des  $[\text{MBr}_2]$ .

9. *Diphosphatohexaethylsulfintriplatin*. [M<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>], 4H<sub>2</sub>O. *Trans-Verbindung*. — Bzw. *Platoethylsulfiphosphat*. Wasserfrei oder mit 4 Mol. H<sub>2</sub>O. — Aus [MCl<sub>2</sub>] und Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> nach wochenlangem Eintrocknen über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — Gelblicher dicker Sirup. Krist. nicht zu erhalten. — Gef. 42.10% Pt, 9.65 Cl (ber. 42.18, 10.24). BLOMSTRAND (II, 356; auch schon I, 191 erwähnt).

10. *Oxalato-Verbindung*. [M(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)]. *Trans-Verbindung*. — Bzw. *Platoethylsulfinoxalat*. — Durch direkte Fällung [vgl. bei [M(SO<sub>4</sub>)], 7H<sub>2</sub>O]. — Weißes kristallinisches Pulver. [Nähere Angaben fehlen.] BLOMSTRAND (II).

11. *Chromato-Verbindung*. [M(CrO<sub>4</sub>)]. *Trans-Verbindung*. — Bzw. *Platoethylsulfinchromat*. — Durch direkte Fällung [vgl. bei [M(SO<sub>4</sub>)], 7H<sub>2</sub>O]. — Aus Chloroform rote kleine glänzende Kristalle. [Nähere Angaben fehlen.] BLOMSTRAND (II).

a<sup>9</sup>) *Dijododimethyläthylsulfplat*. [Pt((CH<sub>3</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>J<sub>2</sub>]. — Man erhitzt Platomercurid mit Methyljodid 12 Stunden im Druckrohr auf 70° bis 80° und krist. aus Bzl. um. — Rote Kristalle. HOFMANN u. RABE. Monoklin prismatisch. a : b : c = 1.7733 : 1 : 1.9788. β = 123° 58'. Oft oktaederähnliche Kombination von c{001}, m{110}, r{101} mit a{100}. (100) : (001) = \*56° 8'; (110) : (100) = \*55° 49'; (101) : (001) = \*67° 48'; (110) : (001) = 71° 45'; (110) : (101) = 71° 43'. Vollkommen spaltbar nach c. Negative Doppelbrechung. Ebene der optischen Achsen senkrecht zu {010}. Erste Mittellinie nahezu senkrecht zur c-Achse. Achsenwinkel in Glas für Na-Licht 83 1/4°. ρ < ν. Starker Pleochroismus. Bei 1 mm Schichtdicke sind die Schwingungen der größten Lichtgeschwindigkeit 3 m, die der mittleren 1 n, die der kleinsten 1 l der Raddleschen Skala. STRANDMARK bei GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig 1906, I, 272). Schmp. 98°. Entspricht in den Eigenschaften [Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>J<sub>2</sub>]. AgNO<sub>3</sub> fällt aus der alkoh. Lsg. schon bei gewöhnlicher Temp. in wenigen Augenblicken J quantitativ. HOFMANN u. RABE.

	Berechnet	HOFMANN u. RABE. Gefunden
Pt	32.44	32.35
C	11.97	11.4
H	2.66	2.5

a<sup>4</sup>) *Di-x-dipropylsulfplat*. [Pt((C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>X<sub>2</sub>]. Pt((C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub> = M. a<sup>4, a</sup>) *Mit Normal-Propylsulf*. 1. *Dihydroxo-Verbindung*. *Trans*-[M(OH)<sub>2</sub>]. — Durch Fällung von *trans*-[M(SO<sub>4</sub>)] mit Ba(OH)<sub>2</sub> erhält man eine alkal. reagierende, nach starkem Konz. zu einer dickflüssigen nicht kristallisierenden M. gestehende Fl. Beim Einleiten von CO<sub>2</sub> in ihre wss. Lsg. wird die Karbonato-Verb. gebildet, die beim Verdunsten der Lsg. ebenfalls dickflüssig und unkristallisierbar wird und sich durch HCl unter Entw. von CO<sub>2</sub> in die Dichloro-Verb. überführen läßt. C. RUDELIUS (*Lunds Årsskr.* [II] 22, (1886/87) 19 [I]).

2. *Dinitrito-Verbindung*. [M(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]. α) *Trans-Verbindung*. — Bzw. β-Nitrit. *Bzw. Platopropylsulfnitrit*. Pt((C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>SNO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. — Aus der Lsg. von *trans*-[M(SO<sub>4</sub>)] durch KNO<sub>2</sub> oder die Dämpfe von rauchender HNO<sub>3</sub>. — Weiße große vierseitige monokline Tafeln. RUDELIUS (I, 20) und bei C. W. BLOMSTRAND (*J. prakt. Chem.* [2] 38, (1888) 504 [II]). a : b : c = 0.7463 : 1 : ? β = 108° 57'. Vierseitige Tafeln nach c{001}, begrenzt von p{110}. (001) : (110) = 74° 37'; (110) : (110) = 70° 26'. Vollkommen spaltbar nach c. Ebene der optischen Achsen ist b{010}. M. WEBULL (*Z. Kryst.* 14, (1888) 129). S. a. GROTH (*a. a. O.*, 1908, II, 22). Schmp. etwa 195°. Unl. in Ae.; ll. in A. und Chloroform. RUDELIUS.

β) *Cis-Verbindung*. — Bzw. α-Nitrit. *Bzw. Platosemidipropylsulfnitrit*. NO<sub>2</sub>. Pt((C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>. — Aus der Lsg. von K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> in 2 Mol. (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>S. — Weiße kleine sechsstellige Prismen. RUDELIUS (I, 14; II, 504). Rhombisch? a : b : c = 0.453 : 1 : ? Sechsstellige nach der c-Achse prismatische Kristalle von b{010}, p{110}, selten c{001}. (010) : (110) = 65° 39', (010) : (001) = 89° 52'. WEBULL. Schm. bei 210° unter Zers. Wl. in A. und Ae.; ll. in Chloroform. RUDELIUS.

α)	Berechnet	RUDELIIUS.		β)	Berechnet	RUDELIIUS.	
		Gefunden				Gefunden	
Pt	37.29	37.44		Pt	37.29	37.20	
S	12.24	11.63		S	12.24	11.78	
N	5.35		5.52	N	5.35		5.73

3. Nitrate-Verbindungen. 3<sup>a</sup>. Dinitrate-Verbindung. [M(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. α) Trans-Verbindung. — Bzw. β-Nitrat. Bzw. Platopropylsulfinitrat. Pt((C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>S.NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. — Aus der Lsg. von trans-[M(SO<sub>4</sub>)] und Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> durch freiwilliges Verdunsten. — Bräunliche dicke Fl. l. in A., Ae. und Chloroform. — Wurde nicht analysiert. RUDELIIUS (I, 19; II, 506).

β) Cis-Verbindung. — Bzw. α-Nitrat. Bzw. Platosemidipropylsulfinitrat. NO<sub>3</sub>. Pt((C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>. — Aus cis-[MCl<sub>2</sub>] und AgNO<sub>3</sub>, am besten in alkoh. Lsg. Man läßt freiwillig verdunsten und krist. aus Chloroform um. — Schmp. etwa 70°. Scheint in W. fast unl. zu sein. RUDELIIUS (I, 11; II, 505).

	Berechnet		RUDELIIUS.	
			Gefunden	
Pt	35.14	35.32		
S	11.53	11.28		
N	5.04		4.89	5.23

3<sup>b</sup>. Hydroxonitrate-Verbindung. [M(OH)(NO<sub>3</sub>)]. Cis-Verbindung. — Bzw. Platosemidipropylsulfinoxymitrat. OH.Pt((C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>. — Man erwärmt cis-[M(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] längere Zeit gelinde auf dem Wasserbade, wobei die zuerst schm. M. nach und nach in Lsg. geht und läßt die stark sauer reagierende Lsg. abkühlen. — Blaßgelbe asymmetrische Kristalle. α = 89° 24 1/2', β = 82° 38 1/2', γ = 85°. a : b : c = 0.66809 : 1 : 0.51670. Schmp. 145°. RUDELIIUS (I, 12; II, 505).

	Berechnet		RUDELIIUS.	
			Gefunden	
Pt	38.23	38.22	38.23	
S	12.55	12.30	12.10	
N	2.74			3.13

4. Thiosulfato-Verbindung. — Aus 5. durch Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. — Krist. nicht. Außenst. ll. RUDELIIUS.

5. Sulfato-Verbindung. [M(SO<sub>4</sub>)]. Trans-Verbindung. — Bzw. Platopropylsulfinsulfat. Pt((C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — Man behandelt cis-[MCl<sub>2</sub>] mit Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nach vorherigem Zusatz von 2 Mol. (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>S (sonst geht die Rk. nur äußerst schwierig vor sich), erhitzt die Lsg. einige Zeit und läßt stark eindunsten. — Lichtgelbe schiefe abgestumpfte ll. Prismen. Sulfite fällen die Lsg. weiß; KFl, Phosphate, Borate, Acetate nicht; K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> gelb. RUDELIIUS (I, 19; II, 506, 507).

	Berechnet	RUDELIIUS.	
		Gefunden	
Pt	37.00	36.79	
S	18.22	17.60	

6. Chloro-Verbindungen. 6<sup>a</sup>. Dichloro-Verbindung. [MCl<sub>2</sub>]. α) Allein. α<sup>1</sup>) Allgemeines. — Es wurde entsprechend wie bei der Verb. mit (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S drei Isomere dieser Formel erhalten. Die Berechtigung der angenommenen Formeln wurde durch Darst. von Cl-Verbb. mit verschiedenen A.-Radikalen [s. bei diesen] geprüft. C. W. BLOMSTRAND (J. prakt. Chem. [2] 38, (1888) 497).

α<sup>2</sup>) Trans-Verbindung. — Bzw. β-Chlorid. Bzw. Platopropylsulfinchlorid. Pt((C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>S.Cl)<sub>2</sub>. — Aus der cis-Verb. mit 2 Mol. (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>S ähnlich wie bei der Verb. mit (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S. Nur bleibt hier das entstehende ölige Prod. zum größeren Teile ungelöst. Zweckmäßig wird zunächst alles mit Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> behandelt, und dann aus der Lsg. von [Pt((C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>4</sub>]SO<sub>4</sub> mit KCl das End-Prod. mit 2 Mol. (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>S

abgeschieden. — Lichtgelbe prismatische Kristalle. RUDELIIUS. Monoklin prismatisch.  $a : b : c = 1.3733 : 1 : 0.6911$ ;  $\beta = 90^\circ 7 \frac{1}{2}'$ . Dicke Tafeln nach  $a\{100\}$ , mit  $p\{110\}$ ,  $r\{101\}$ ,  $\varrho\{101\}$ .  $(100) : (110) = *53^\circ 56'$ ;  $(\bar{1}00) : (\bar{1}01) = *63^\circ 23'$ ;  $(101) : (\bar{1}01) = *53^\circ 26'$ ;  $(101) : (110) = 72^\circ 42'$ ;  $(\bar{1}01) : (\bar{1}10) = 74^\circ 36'$ . Vollkommen spaltbar nach  $a$ . Ebene der optischen Achsen ist  $\{010\}$ . WEIBULL (*a. a. O.*, 126). Schmp.  $86^\circ$ . Ll. in w. Alkohol. RUDELIIUS (I, 15; II, 498).

Pt	Berechnet		RUDELIIUS.	
	Gefunden			
Pt	38.84		38.81	38.80
S	12.75			12.77

$\alpha^3$ ) *Cis-Verbindung*. — Bzw.  $\alpha$ -Chlorid. Nach WEIBULL  $\gamma$ -Chlorid. Bzw. Platosemidipropylsulfchlorid. Cl.Pt.((C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>.Cl. — Unmittelbar aus 2 Mol. (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>S und K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>-Lsgg. — Aus A. rotgelbe große asymmetrische Kristalle. RUDELIIUS (I, 5; II, 498). Triklin pinakoidal.  $a : b : c = 1.4425 : 1 : 0.9989$ .  $\alpha = 92^\circ 25'$ ;  $\beta = 106^\circ 40'$ ;  $\gamma = 92^\circ 1'$ . Meist sechseckige Tafeln von  $\varrho\{\bar{1}01\}$ , begrenzt von  $m\{110\}$ ,  $p\{110\}$ ,  $r\{101\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ .  $(100) : (110) = *52^\circ 17'$ ;  $(100) : (\bar{1}10) = *56^\circ 0'$ ;  $(100) : (010) = 87^\circ 10'$ ;  $(100) : (101) = *44^\circ 18'$ ;  $(101) : (\bar{1}01) = *67^\circ 56'$ ;  $(101) : (110) = 62^\circ 32 \frac{1}{2}'$ ;  $(101) : (\bar{1}10) = 67^\circ 56'$ ;  $(\bar{1}01) : (110) = *101^\circ 34'$ ;  $(\bar{1}01) : (\bar{1}10) = 104^\circ 7 \frac{1}{2}'$ . Vollkommen spaltbar nach  $\varrho$ , ziemlich gut nach  $r$ . Auslöschungsschiefe auf  $\varrho(\bar{1}01) 1 \frac{1}{2}^\circ$  rechts, auf  $(\bar{1}01) 14^\circ$  links,  $(100) 16^\circ$  rechts. Achsenwinkel in Glas etwa  $88^\circ$  für Rot, etwa  $90^\circ$  für Violett. WEIBULL (*a. a. O.*, 127). Schm. bei  $46^\circ$  ohne Zers. Ll. in abs. A. (in 6.5 T. bei  $15^\circ$ ) und in Ae. Außerst ll. in Chloroform. RUDELIIUS.

Pt	195		RUDELIIUS.		26.25
	Gefunden				
12C	144	28.69	38.92	38.81	5.62
28H	28	5.58			
2S	64	12.75		12.52	
2Cl	71	14.14		13.89	

[Pt((C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] 502 100.00

$\alpha^4$ ) *Rudelius'  $\gamma$ -Chlorid*. — S. die Angaben bei [Pt((C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub>.

$\beta$ ) *Mit Metallchloriden*.  $\beta^1$ ) *Mit Stannochlorid*. SnCl<sub>2</sub>[MCl<sub>2</sub>]. — Rote ölige allmählich erstarrende Fl. Ll. in Chloroform; wl. in Ae. und Alkohol. RUDELIIUS (I, 34; II, 503).

$\beta^2$ ) *Mit Mercurichlorid*. HgCl<sub>2</sub>[MCl<sub>2</sub>]. — Aus alkoh. Lsgg. von PtCl<sub>2</sub>, [MCl<sub>2</sub>] und HgCl<sub>2</sub> in aeq. Mengen. — Hellgelbe rhombische Kristalle.  $a : b : c = 0.55431 : 1 : 0.59096$ . Schmp.  $82^\circ$ . RUDELIIUS (I, 33; II, 508).

$\beta^3$ ) *Mit Platochlorid*. PtCl<sub>2</sub>[MCl<sub>2</sub>]. — Bzw. Platopropylsulfchloroplatin. — Aus trans- oder cis-[MCl<sub>2</sub>] in alkoh. Lsg. oder besser aus der wss. Lsg. von trans-[M(SO<sub>4</sub>)] durch K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>. — Aus Chloroform dünne glänzende fast quadratische rhombische Tafeln. Schmp.  $185^\circ$ . Unl. in Alkohol. RUDELIIUS (I, 30; II, 507).

$\beta^2$	Berechnet		RUDELIIUS.		$\beta^3$	Berechnet		RUDELIIUS.	
	Gefunden		Gefunden			Gefunden		Gefunden	
Pt	25.23	25.00	25.10		Pt	50.78	50.65	50.95	
Hg	25.87	26.03			S	8.33	8.43		
					Cl	18.49	18.40		

$6^b$ ) *Hydroxochloro-Verbindung*. [M(OH)Cl]. *Cis-Verbindung*. — Bzw. Platosemidipropylsulfchlorid. Cl.Pt.((C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>.OH. — Aus cis-[MCl<sub>2</sub>] und 1 Mol. KOH in alkoh. Lsg. KCl scheidet sich leicht ab. Nach dem freiwilligen Verdunsten verbleibt eine halbfüssige M., die nach dem Waschen mit W. und nochmaligem Lösen in A. einen ähnlichen Rückstand gibt, der allmählich kristallinisch erstarrt. RUDELIIUS (I, 10; II, 502).



7. Dibromo-Verbindung. [MBr<sub>2</sub>]. α) Trans-Verbindung allein. — Bzw.

Platopropylsulfinchlorid. Pt((C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>S.Br)<sub>2</sub>. — 1. Aus der Lsg. von trans-[M(SO<sub>4</sub>)] durch KBr. — 2. Aus K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> durch (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>S. — Braungelbe lange rhombische Prismen. RUDELIUS (I, 16; II, 503). Rhombisch bipyramidal. a : b : c = 1.292 : 1 : 0.9222. Lange Prismen parallel der c-Achse von a{100} (vorwaltend), b{010}, p{110}; am Ende c{001}, q{011} (klein). (100) : (110) = \*52° 15'; (011) : (010) = \*47° 19'. Spaltbar nach den drei Pinakoiden. Ebene der optischen Achsen b{010}; erste Mittellinie a-Achse; Achsenwinkel in Glas etwa 87°. WEIBULL (a. a. O., 127). Schmp. 105°. Ll. in Ae. und Chloroform; schwieriger l. in Alkohol. RUDELIUS.

6 <sup>b</sup> .		RUDELIUS.		7.		RUDELIUS.	
	Berechnet	Gefunden			Berechnet	Gefunden	
Pt	40.33	40.54	40.81	Pt	32.99	33.00	
S	13.24		12.80	S	10.83	10.67	
Cl	7.34		7.36	Br	27.07	25.52	

β) Mischkristalle mit [MCl<sub>2</sub>]. — S. unter 10.

8. Dijodo-Verbindung. [MJ<sub>2</sub>]. Trans-Verbindung. α) Allein. — Bzw.

Platopropylsulfinjodid. Pt((C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>S.J)<sub>2</sub>. — Darst. wie bei trans-[MJ<sub>2</sub>]. — Rote lange rhombische Prismen. RUDELIUS (I, 17; II, 503). Rhombisch bipyramidal. a : b : c = 1.7443 : 1 : 2.0686. Langprismatisch parallel der b-Achse, a{100}, c{001}, am Ende selten o{111}. (111) : (1̄1̄1) = \*106° 17'; (001) : (111) = 67° 15'; (100) : (111) = \*62° 42'. Nach c vollkommen spaltbar, weniger nach a. Ebene der optischen Achsen ist a, erste Mittellinie die c-Achse. Achsenwinkel in Glas etwa 84°. WEIBULL (a. a. O., 128). Schmp. 133°. RUDELIUS.

β) Mit Platjodid. PtJ<sub>2</sub>[MJ<sub>2</sub>]. — Aus der alkoh. Lsg. von [MJ<sub>2</sub>] und der aeq. Menge von K<sub>2</sub>PtJ<sub>4</sub> in wss. Lsg. — Aus Chloroform dunkelrote kleine prismatische Kristalle. Schmp. 161°. RUDELIUS (I, 32; II, 508).

α)		RUDELIUS.		β)		RUDELIUS.	
	Berechnet	Gefunden			Berechnet	Gefunden	
Pt	28.47	28.68	28.44	28.55	Pt	34.39	34.41
S	9.34	9.10			J	44.80	44.77
J	37.08		37.37				

γ) Mischkristalle mit [MBr<sub>2</sub>]. — S. unter 10.

9. Chlorojodo-Verbindung. [MClJ]. Cis-Verbindung. — Bzw. Platosemidipropylsulfinjodochlorid. Cl.Pt((C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>J. — Aus cis-[MCl<sub>2</sub>] und 1 Mol. KJ in wss. Lsg. bei gelindem Erwärmen. — Lange prismatische Kristalle. Schmp. 111°. Wl. in A.; ll. in Chloroform. — Gef. 32.55% Pt, 10.43 S (ber. 32.86, 10.78). RUDELIUS (I, 10; II, 503).

10. Mischkristalle der Halogeno-Verbindungen. — WEIBULL erhielt Mischkristalle von „α-Chlorid“ [wohl cis-[MCl<sub>2</sub>] gemeint] mit [MBr<sub>2</sub>], und zwar rhombische Tafeln von der optischen Orientierung des [MJ<sub>2</sub>] und Kombination der 3 Pinakoide; ebenso auch Kristalle von [MBr<sub>2</sub>] mit [MJ<sub>2</sub>]. Trans-[MCl<sub>2</sub>] krist. nicht mit [MBr<sub>2</sub>] oder [MJ<sub>2</sub>] zusammen.

11. Oxalato-Verbindung. [M(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)]. Trans-Verbindung. — Bzw. β-Oxalat. — Aus konz. Lsg. von trans-[M(SO<sub>4</sub>)] durch (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. — Kristallinischer Nd. l. in W., A. und Chloroform. — Gef. 37.63% Pt, 12.12 S (ber. 37.57, 12.33). RUDELIUS (I, 21; II, 507).

12. Dicyano-Verbindung. [M(CN)<sub>2</sub>]. Trans-Verbindung.(?) — Konnte nicht erhalten werden. — Gibt man zu trans-[M(SO<sub>4</sub>)] überschüssiges KCN, so löst sich der zunächst entstandene Nd. wieder leicht. Es wird aber (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>S frei und aus der Lsg. krist. K<sub>2</sub>Pt(CN)<sub>4</sub>. Bei Anwendung einer aeq. Menge von KCN entsteht, doch auch unter Entw. von (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>S, eine bleibende Fällung, die außerordentlich wl. in A., Ae., und Chloroform ist und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als weißer Firnis gesteht. — Gef. 57.08% Pt, 6.79 S (ber. für [Pt((C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>] 40.37, 13.25). — Auch durch Einw. von (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>S auf K<sub>2</sub>Pt(CN)<sub>4</sub> konnte die Verb. nicht erhalten werden. RUDELIUS (I, 18).

13. *Dirhodano-Verbindung*. [M(SCN)<sub>2</sub>]. *Trans-Verbindung*. — *Bzw. β-Rhodanid*. — Aus trans-[M(SO<sub>4</sub>)] mit KSCN. — Gelber Nd.; aus Chloroform dicke schiefe undeutliche Kristalle. RUDELIUS (I, 22; II, 507).

14. *Chromato-Verbindung*. [M(CrO<sub>4</sub>)]. *Trans-Verbindung*. — *Bzw. β-Chromat*. — Man fällt die Lsg. von trans-[M(SO<sub>4</sub>)] mit K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> oder besser K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>. — Aus Chloroform rote kurz prismatische Kristalle mit lamellenförmig gestreiften Flächen. RUDELIUS (I, 21; II, 507).

		RUDELIUS.				RUDELIUS.	
13.	Berechnet	Gefunden		14.	Berechnet	Gefunden	
Pt	35.64	36.17	35.26	Pt + Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	49.53	50.28	
S	23.40		22.26	S	11.70	11.18	

a<sup>4, b</sup> *Mit Iso-Propylsulfen*. 1. *Allgemeines*. — Andere O-Salze als [M(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] sind kaum darstellbar, weil das [MCl<sub>2</sub>] sogar bei Zusatz von 2 Mol. iso-(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>S weder von Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> noch von AgNO<sub>3</sub> zers. wird. Verss., [M(SO<sub>4</sub>)] aus [MCl<sub>2</sub>] mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und [M(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] aus Platinitrat mit iso-(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>S darzustellen, führten bei der Analyse zu keinen annehmbaren Formeln. RUDELIUS (I; II, 511).

2. *Dinitrito-Verbindung*. [M(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]. *Trans-Verbindung*. — Aus K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> und iso-(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>S. — Farblose kurze trikline Prismen. RUDELIUS (I, 43; II, 511). Triklin pinakoidal. a : b : c = 1.6924 : 1 : ? α = 96° 5'; β = 96° 40' 1/2'; γ = 90° 38' 1/2'. Sechseckige Prismen von a {100}, m {110} und p {110}, am Ende c {001}. (110) : (100) = \*58° 23'; (110) : (100) = \*60° 24'; (100) : (001) = \*83° 13'; (110) : (001) = 81° 17'; (110) : (001) = 91° 54' 1/2'. Gute Spaltbarkeit nach c. WEIBULL (*Z. Kryst.* 14, (1888) 134). S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig 1908, II, 22). Bei 210° zers., ohne zu schmelzen. RUDELIUS.

		RUDELIUS.	
		Berechnet	Gefunden
Pt		37.29	37.38
S		12.24	12.42
N		5.35	5.68

3. *Dinitrato-Verbindung*. [M(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. *Trans-Verbindung*. (?) — Konnte nicht erhalten werden. — Gibt man zu dem aus [M(SO<sub>4</sub>)] mit Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> dargestellten Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [im Original „Platininitrat“] iso-(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>S, schüttelt, filtriert von dem zuerst ausgeschiedenen dunkelbraunen amorphen Nd. ab und läßt kristallisieren, so erhält man einen gelben voluminösen, in A. und Chloroform ll. Nd., der 43.60% Pt, 9.55 S (ber. 35.14, 11.53) enthält. RUDELIUS (I, 42).

4. *Sulfato-Verbindung*. [M(SO<sub>4</sub>)]. *Trans-Verbindung*. (?) — Konnte nicht erhalten werden. — Behandelt man [MCl<sub>2</sub>] mit überschüssiger konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, erwärmt die unter Entw. von HCl erhaltene Lsg. auf dem Wasserbade, solange noch Geruch nach HCl bemerkbar ist und verd. sie dann mit W., so erhält man einen dunkelbraunen Nd. (gef. nach dem Waschen und Umkristallisieren aus A. 51.80% Pt), aus dessen Filtrat sich ein Brei hellgelber feiner Nadeln abscheidet, mit 39.53% Pt und 13.17 S (woraus Pt : S ungefähr 1 : 2, statt 1 : 3). Bei Einw. von iso-(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>S auf „Platinasulfat“ entsteht eine dunkelbraune ölige Fällung, aus der sich keine einheitlichen Prodd. abscheiden lassen. RUDELIUS (I, 42).

5. *Dichloro-Verbindung*. [MCl<sub>2</sub>]. *Trans-Verbindung*. — Aus K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> und iso-(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>S. — Gelbe trikline Kristalle. RUDELIUS (I, 35; II, 510). Triklin pinakoidal. a : b : c = 1.4173 : 1 : ? α = 93° 9'; β = 95° 29' 1/2'; γ = 90° 2'. Tafeln von c {001}, mit a {100}, b {010}, m {110}, p {110}. (100) : (110) = 54° 29'; (100) : (110) = \*54° 56'; (110) : (010) = 35° 24'; (110) : (110) = \*70° 35'; (001) : (100) = 84° 30'; (001) : (010) = 86° 50'; (001) : (110) = \*84° 15'; (001) : (110) = \*89° 24'. Vollkommen spaltbar nach c. Auf c ein Achsenbild mit asymmetrischer Dispersion sichtbar. WEIBULL (*a. a. O.*, 130). Schmp. 163°. Wl. in Ae. und A. (264 T. bei 15°); ll. in Chloroform. RUDELIUS.

	Berechnet	RUDELIUS. Gefunden			
Pt	38.84	38.93	38.71	38.75	38.48
C	28.69				28.62
H	5.58				5.48
S	12.75			12.63	12.28

6. *Dibromo-Verbindung*. [MBr<sub>2</sub>]. *Trans-Verbindung*. — Aus K<sub>2</sub>PtBr<sub>4</sub> und iso-(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>S. — Rotgelbe monokline Kristalle. RUDELIUS (I, 40; II, 510). Monoklin prismatisch. a : b : c = 1.6543 : 1 : 0.9004. β = 98° 44' 1/2'. Sechsseitige nach der b-Achse verlängerte Prismen von a{100}, r{101}, ρ{101}, am Ende p{110}. (001) : (110) = \*58° 33'; (100) : (101) = \*54° 50'; (101) : (101) = 56° 49'; (101) : (100) = \*68° 21'; (101) : (110) = 72° 30' 1/2'; (101) : (110) = 78° 52'. Spaltbar nach a. Starke negative Doppelbrechung. Die Ebene der optischen Achsen ist senkrecht zu {010} und bildet 4° mit der a-Achse im stumpfen Winkel β. Achsenwinkel 66° 25' in Glas. ρ > v. WEIBULL. Schmp. 174°. RUDELIUS.

7. *Dijodo-Verbindung*. [MJ<sub>2</sub>]. *Trans-Verbindung*. — Aus K<sub>2</sub>PtJ<sub>4</sub> und iso-(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>S. — Rote kurze dicke Kristalle. RUDELIUS (I, 41; II, 511). Triklin pinakoidal. a : b : c = 1.5826 : 1 : 1.8507. α = 90° 54'; β = 98° 13' 1/2'; γ = 96° 31'. Nach der c-Achse verlängerte Prismen von a{100}, m{110}, p{110}, c{001}, r{101}. (100) : (110) = \*52° 45'; (100) : (110) = \*62° 18'; (100) : (101) = \*43° 40'; (101) : (001) = \*54° 43'; (001) : (100) = 81° 37'; (001) : (110) = \*84° 15'; (001) : (110) = 86° 54'; (101) : (110) = 64° 35'; (101) : (110) = 69° 46'. Vollkommen spaltbar nach c, ziemlich gut nach a. WEIBULL (a. a. C., 131). Schmp. 176°. RUDELIUS.

	Berechnet	RUDELIUS. Gefunden		Berechnet	RUDELIUS. Gefunden
6. Pt	32.99	32.72	7. Pt	28.47	28.49
Br	27.07	27.10	J	37.08	36.90

8. *Mischkristalle der Dihalogeno-Verbindungen*. — Eine Mischung der Zus. 2[MCl<sub>2</sub>] + 1[MBr<sub>2</sub>] krist. in der Form des reinen [MBr<sub>2</sub>]. a : b : c = 1.6588 : 1 : 0.886. β = 98° 1' 1/2'. Ebene der optischen Achsen senkrecht zu {010}; die erste Mittellinie fällt nahezu mit der a-Achse zusammen. Achsenwinkel in Glas 65° 30'. Mischkristalle aus gleichen Gewichtsmengen [MBr<sub>2</sub>] und [MJ<sub>2</sub>] sowie aus [MBr<sub>2</sub>] mit der doppelten Menge [MJ<sub>2</sub>] sind monoklin mit dem Habitus des [MBr<sub>2</sub>], manchmal aber sehr unsymmetrisch ausgebildet. a : b : c = 1.6125 : 1 : 0.9149, β = 98° 24'; sowie 1.6005 : 1 : 0.9159, β = 98° 22'. Beide spaltbar nach a{100}. — Aus Gemengen von [MBr<sub>2</sub>] mit der achtfachen Menge [MJ<sub>2</sub>] entsteht ein Gemenge monokliner und trikliner Kristalle mit a : b : c = 1.6046 : 1 : 0.9002, β = 98° 6', spaltbar nach a{100} und unvollkommen nach ρ{101}, teils vom Habitus des [MBr<sub>2</sub>], teils unsymmetrisch ausgebildet. Der triklone Bestandteil zeigt den Habitus des monoklinen [MBr<sub>2</sub>] mit a : b : c = 1.623 : 1 : 1.881, α = 91° 13' 1/2', β = 97° 37', γ = 95° 20'. Ebene der optischen Achsen fast senkrecht zu a{100}. — Eine Mischung von [MCl<sub>2</sub>] mit den (ersten) Mischkristallen von [MBr<sub>2</sub>] und [MJ<sub>2</sub>] liefert Kristalle, die in Habitus, Formen und Spaltbarkeit mit denen des reinen triklinen [MCl<sub>2</sub>] nahe übereinstimmen. Mischt man diese Kristalle noch mit der gleichen Menge von [MBr<sub>2</sub>] + [MJ<sub>2</sub>], so entstehen hellrote triklone Kristalle, aber in Habitus und Flächenausbildung dem monoklinen [MBr<sub>2</sub>] ziemlich ähnlich; a : b : c = 1.6765 : 1 : 0.9410, α = 90° 19', β = 99° 36', γ = 91° 5' 1/2'; ohne vollkommene Spaltbarkeit; Ebene der optischen Achsen fast normal zu a{100} und fast parallel der Kante a : r. Sehr häufig zeigen alle diese Mischkristalle untereinander große Winkelschwankungen. WEIBULL.

9. *Dirhodano-Verbindung*. [M(SCN)<sub>2</sub>]. *Trans-Verbindung*. — Aus K<sub>2</sub>Pt(SCN)<sub>4</sub> und iso-(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>S. — Wahrscheinlich triklone Kristalle. Schmp. 102°. Ll. in A. und Chloroform. — Gef. 36.01% Pt, 23.09 S (ber. 35.64, 23.40). RUDELIUS (I, 44; II, 511).

a<sup>b</sup> *Di-x-dibutylsulfimlatin*. [Pt((C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>X<sub>2</sub>]. Pt((C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub> = M. a<sup>5.a</sup> *Mit Normal-Butylsulfim*. 1. *Dinitrito-Verbindung*. [M(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]. *Trans-Verbindung*. — Bzw. *Platobutylsulfimnitrit*. — Aus K<sub>2</sub>Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub> und (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>S oder auch auf

anderem Wege bildet sich nur diese Verb. — Farblose dicke rhombische Kristalle. HJ. LÖNDAHL (*Lunds Årsskr.* 24, (1887/88) 4); bei C. W. BLOMSTRAND (*J. prakt. Chem.* [2] 38, (1888) 514). Rhombisch bipyramidal.  $a:b:c = 0.898:1:2.067$ . Tafeln von  $c\{001\}$ , am Rande  $o\{111\}$ ,  $w\{112\}$ ,  $p\{110\}$ .  $(001):(111) = 72^\circ 5'$ ;  $(111):(\bar{1}\bar{1}1) = 78^\circ 58'$ ;  $(110):(\bar{1}\bar{1}0) = 83^\circ 52'$ ;  $(111):(\bar{1}\bar{1}0) = 84^\circ 10'$ ;  $(112):(001) = 57^\circ 6\frac{1}{2}'$ . Ebene der optischen Achsen ist  $c$ . WEIBULL (*a. a. O.*, 136). S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* 1908, II, 23). Schmp. 193°. LÖNDAHL.

2. *Dinitrato-Verbindung.* [M(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. *Cis-Verbindung.* — Bzw. *Platosemidibutylsulfinitrat.* NO<sub>3</sub>.Pt((C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>.NO<sub>3</sub>. — Aus cis-[MCl<sub>2</sub>] und AgNO<sub>3</sub>. Trotz Anwendung alkoh. Lsgg. erfolgt die Rk. augenscheinlich in zwei Absätzen: zunächst starke Fällung, dann sehr langsame und erst nach 2 Tagen einigermaßen vollständige. — Sirupdicke Flüssigkeit. LÖNDAHL (*a. a. O.*, 515).

		LÖNDAHL.				LÖNDAHL.	
1.	Berechnet	Gefunden		2.	Berechnet	Gefunden	
Pt	33.68	33.80		Pt	31.92	32.54	
S	11.05	11.37		N	4.58	3.98	
N	4.83	5.52		(Cl)	0	1.29	

3. *Dichloro-Verbindung.* [MCl<sub>2</sub>]. *α) Trans-Verbindung.* — Bzw. *Platobutylsulfinchlorid.* Pt((C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>S.Cl)<sub>2</sub>. — Unmittelbar bei Ggw. von A. oder entsprechend den sonstigen Verbb. des Typus trans-[PtA<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. — Heller gelb als cis-[MCl<sub>2</sub>], etwas grünlich. Vierseitige asymmetrische Tafeln. LÖNDAHL. Triklin pinakoidal.  $\alpha = 111^\circ 31'$ ;  $\beta = 136^\circ 19\frac{1}{2}'$ ;  $\gamma = 88^\circ 6'$ . Vierseitige Tafeln von  $c\{001\}$ , begrenzt von  $b\{010\}$  und  $a\{100\}$ .  $(001):(010) = 60^\circ 14'$ ;  $(001):(100) = 40^\circ 7'$ ;  $(100):(010) = 68^\circ 50'$ . Spaltbar nach  $c$ . Auslöschung auf  $c$  etwa 20° gegen die Kante  $c:c$ . WEIBULL (*a. a. O.*, 135). Schmp. 77°. LÖNDAHL.

*β) Cis-Verbindung.* — Bzw. *Platosemidibutylsulfinchlorid.* Cl.Pt((C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>.Cl. — Aus (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>S und K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> als Hauptprod. — Orangegelbe große asymmetrische Kristalle. LÖNDAHL (*a. a. O.*, 513). Triklin pinakoidal.  $\alpha = 102^\circ 44'$ ;  $\beta = 87^\circ 3'$ ;  $\gamma = 114^\circ 25'$ . Kombination von  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $c\{001\}$ . Häufig Zwillinge nach  $b$ .  $(010):(001) = 77^\circ 21'$ ;  $(010):(100) = 65^\circ 38'$ ;  $(100):(001) = 87^\circ 27'$ . Vollkommen spaltbar nach  $c$ . Ebene der optischen Achsen senkrecht zu  $b$  und  $c$ . Die erste Mittellinie bildet 10° mit der Normalen zu  $c$ . WEIBULL. Schmp. 40°. Zll. in A. und Ae. Das Verhalten gegen AgNO<sub>3</sub> [s. bei [M(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]] beweist die Konstitutionsformel. LÖNDAHL.

		LÖNDAHL.				LÖNDAHL.	
α)	Berechnet	Gefunden		β)	Berechnet	Gefunden	
Pt	34.95	35.16		Pt	34.92	34.89	
S	11.47	10.98		S	11.47	10.53	
Cl	12.72	12.92		Cl	12.72	12.39	

*γ) Löndahl's γ-Chlorid.* — S. [Pt((C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub>.

4. *Dibromo-Verbindung.* [MBr<sub>2</sub>]. *Trans-Verbindung.* — Bzw. *Platobutylsulfimbromid.* — Aus der Lsg. von [M(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] [über das im Original nähere Angaben fehlen] durch KBr oder unmittelbar aus K<sub>2</sub>PtBr<sub>4</sub>. — Braungelbe rhombische Tafeln. LÖNDAHL. Ebene der optischen Achsen senkrecht zur Tafelfläche und parallel der längeren Begrenzungskante. Bisectrix normal zur Tafelfläche. WEIBULL (*a. a. O.*, 136). Schmp. 65°. LÖNDAHL.

5. *Dijodo-Verbindung.* [MJ<sub>2</sub>]. *Trans-Verbindung.* — Bzw. *Platobutylsulfinjodid.* — Darst. entsprechend der von [MBr<sub>2</sub>]. — Dunkelrote rhombische Tafeln. LÖNDAHL.  $a:b:c = 1.256:1:p$   $b\{010\}$  mit  $p\{110\}$  und  $c\{001\}$ . Vollkommen spaltbar nach  $b$ . Ebene der optischen Achsen ist  $a\{100\}$ , erste Mittellinie die  $b$ -Achse. Achsenwinkel in Glas etwa 70°. WEIBULL. Schmp. 67°. LÖNDAHL.

4.	LÖNDAHL.		5.	LÖNDAHL.	
	Berechnet	Gefunden		Berechnet	Gefunden
Pt	30.14	30.20	Pt	26.31	26.40
S	9.89	8.78	S	8.64	8.83
Br	24.73	24.83	J	34.28	34.56
		30.24			26.36
		9.90			8.52
		24.85			34.24

a<sup>5, b</sup>) Mit Iso-Butylsulfid. 1. Dihydroxo-Verbindung. [M(OH)<sub>2</sub>]. Trans-Verbindung. — Bzw. Platobutylsulfidhydrat. — Scheidet man aus trans-[M(SO<sub>4</sub>)] in nicht zu verd. Lsg. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit Ba(OH)<sub>2</sub> ab, so fällt auch ein Teil der Verb. als klebrige M., die man bei 70° trocknet. — Die Lsg. reagiert alkal., scheint jedoch CO<sub>2</sub> nicht aufzunehmen. HCl fällt [MCl<sub>2</sub>]. — Gef. 38.08% Pt (ber. 37.43). H. LÖNDAHL (*Lunds Årsskr.* 24); bei C. W. BLOMSTRAND (*J. prakt. Chem.* [2] 38, (1888) 519).

2. Dinitrito-Verbindung. [M(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]. α) Trans-Verbindung. — Bzw. Platobutylsulfidnitrit. Pt((C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>SNO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. — Aus trans-[M(SO<sub>4</sub>)] und KNO<sub>2</sub>. — Farblose rhombische Tafeln. LÖNDAHL (*a. a. O.*, 517). Monoklin. a : b : c = 1.5807 : 1 : ? β = 132° 12'. Tafeln von c {001}, begrenzt von p {110}. (001) : (110) = 64° 8'; (110) : (110) = 99° 0'. Unvollkommen spaltbar nach c. Auslöschung auf c diagonal, kein Achsenbild sichtbar. M. WEIBULL (*Z. Kryst.* 14, (1888) 139). S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig 1908, II, 23). Schm. unter Zers. bei 195°. LÖNDAHL.

β) Cis-Verbindung. — Bzw. Platosemidibutylsulfidnitrit. NO<sub>2</sub>Pt((C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>.NO<sub>2</sub>. — Aus K<sub>2</sub>Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub> und dem Sulfid. — Sehr kleine vierseitige, LÖNDAHL (*a. a. O.*, 517), wahrscheinlich rhombische dünne, WEIBULL, Tafeln. Schm. unter Zers. bei 183°. LÖNDAHL.

α)	LÖNDAHL.		β)	LÖNDAHL.	
	Berechnet	Gefunden		Berechnet	Gefunden
Pt	33.68	33.69	Pt	33.68	33.25
N	4.84	4.53	S	11.05	10.75
			N	4.84	4.94

3. Dinitrato-Verbindung. [M(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. α) Trans-Verbindung. — Bzw. Platobutylsulfidnitrat. Pt((C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>SNO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. — Man zers. trans-[MCl<sub>2</sub>] mit AgNO<sub>3</sub> in alkoh. Lsg. Sehr leicht vollständig. — Farblose schiefe abgestumpfte Prismen. LÖNDAHL (*a. a. O.*, 518). Rhombisch. a : b : c = 0.8054 : 1 : 0.9386. Kurze Prismen von p {110} mit r {101}. (110) : (110) = \*77° 42'; (101) : (101) = \*98° 44'; (101) : (110) = 53° 46'. Ohne deutliche Spaltbarkeit. Ebene der optischen Achsen ist {001}; erste Mittellinie die a-Achse. WEIBULL. S. a. GROTH (*a. a. O.*, 125). Unl. in W.; wl. in A.; ll. in Ae. und Chloroform. LÖNDAHL.

β) Cis-Verbindung. — Bzw. Platosemidibutylsulfidnitrat. NO<sub>3</sub>Pt((C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>.NO<sub>3</sub>. — Aus cis-[MBr<sub>2</sub>] oder -[MJ<sub>2</sub>] (hiernach die Analysen) und alkoh. AgNO<sub>3</sub>. Die Einw. erfolgt ziemlich träge, besonders bei [MBr<sub>2</sub>]. Ein völlig von Br oder J freies Prod. konnte auch in einigen Tagen nicht erhalten werden. — Aus A. — Chloroform-Gemisch schiefe vierseitige monokline Kristalle. H. LÖNDAHL (*Lunds Årsskr.* 27, (1890/91) II, No. 3, 21).

α)	LÖNDAHL.		β)	LÖNDAHL.	
	Berechnet	Gefunden		Berechnet	Gefunden
Pt	31.91	31.48	Pt	31.92	32.12
S	10.47	10.27	N	4.48	4.65

Das analysierte Prod. β) enthielt eine Spur J; das aus [MBr<sub>2</sub>] gewonnene 3.29% Br, nicht als Dibromo- sondern als Nitratobromo-Verbindung. LÖNDAHL.

4. Sulfo-Verbindung. [MS](?). — Aus der Lsg. von trans-[M(SO<sub>4</sub>)] durch K<sub>2</sub>S als braune ölige, allmählich erhärtende Fällung. LÖNDAHL bei BLOMSTRAND (*a. a. O.*, 519).

5. *Sulfato-Verbindung*. [M(SO<sub>4</sub>)]<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O. *Trans-Verbindung*. — Bzw. *Platobutylsulfinsulfat*. — Man läßt die wss. Lsg. von trans-[MCl<sub>2</sub>] und Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> freiwillig verdunsten, entfernt beigemengtes zähes Prod. mit Ae. und krist. aus A. um. — Farblose kleine Prismen mit schief abgestumpften Enden. Ll. in A. und Chloroform. — Gef. 31.75% Pt, 15.55 S (ber. 31.50, 15.51). LÖNDAHL (a. a. O., 518).

6. *Dichloro-Verbindung*. [MCl<sub>2</sub>]. α) *Trans-Verbindung*. — Bzw. β-*Chlorid*. Bzw. *Platobutylsulfinchlorid*. Pt((C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>S.Cl)<sub>2</sub>. — α<sup>1</sup>) *Allein*. — Darst. wie gewöhnlich; in alkoh. Lsg. auch unmittelbar, dann aber zusammen mit cis-[MCl<sub>2</sub>]. — Grünlichgelbe schiefe vierseitige monokline Tafeln. LÖNDAHL (a. a. O., 516). a : b : c = 1.5582 : 1 : ? β = 131° 51'. Tafeln von c{001}, begrenzt von p{110}. (001):(110) = 64° 11'; (110):(110) = 98° 30' 1/2'. Spaltbar nach c. Ebene der optischen Achsen {010}. WEIBULL (a. a. O., 137). Schmp. 139°. Schwerer l. in A. und Ae. als cis-[MCl<sub>2</sub>]. LÖNDAHL.

	Pt	C	H	S	Cl	LÖNDAHL.
	34.95	34.41	6.45	11.47	12.72	34.87
						33.73
						6.44
						11.36
						11.59
[Pt((C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]						100.00

α<sup>2</sup>) *Mit Jod*. [MCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>J<sub>2</sub>(?) — Ist *Diplatinibutylsulfinjodochlorid*, [J.Pt((C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>S.Cl)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, mit einer Bindung zwischen den beiden vierwertigen Pt-At. — Die Lsg. von α<sup>1</sup>) mit J in Chloroform, woraus sich [Pt((C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>J<sub>2</sub>]<sub>2</sub> abgeschieden hat, dampft man weiter ein und krist. das rotgelbe Kristallpulver aus einem Gemisch von Chloroform und A. um. — Große sechsseitige Tafeln. Gelindes Erhitzen zers. nicht. Unl. in Aether. LÖNDAHL (a. a. O., 521).

	Berechnet	LÖNDAHL. Gefunden
Pt	28.47	28.27
S	9.34	9.67
Cl	10.36	} 28.28
J	18.54	
	} 28.90	

α<sup>3</sup>) *Mit Schwefelkohlenstoff*. [MCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>CS<sub>2</sub>. — Aus der Lsg. von α<sup>1</sup>) in CS<sub>2</sub>. — Die Kristalle werden bald matt und undurchsichtig. LÖNDAHL (a. a. O., 516). Monoklin prismatisch. a : b : c = 1.3811 : 1 : 1.7265; β = 110° 36'. Tafeln nach c{001}, am Rande p{110}, q{011}. (110):(110) = \*104° 33'; (001):(110) = \*77° 34'; (001):(011) = \*58° 15'; (110):(011) = 38° 11' 1/2'; (110):(011) = 56° 0'. Unvollkommen spaltbar nach c. Ebene der optischen Achsen {010}. WEIBULL (a. a. O., 138).

α<sup>4</sup>) *Mit Chloroform*. [MCl<sub>2</sub>]<sub>x</sub>CHCl<sub>3</sub>. α<sup>4, a</sup>) *Mit 1 Mol. CHCl<sub>3</sub>*. — Aus der Lsg. von α<sup>1</sup>) in Chloroform. — Die Kristalle werden bald matt und undurchsichtig. — Gef. 17.64% CHCl<sub>3</sub> (ber. 17.23). LÖNDAHL.

α<sup>4, b</sup>) *Mit 2 Mol. CHCl<sub>3</sub>*. — Wie α<sup>4, a</sup>). — Gef. 29.99% CHCl<sub>3</sub> (ber. 29.77). LÖNDAHL.

β) *Cis-Verbindung*. — Bzw. α-*Chlorid*. Bzw. *Platosemidibutylsulfinchlorid*. Cl.Pt((C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>.Cl. — Entsteht unmittelbar in wss. Lsg.; in alkoh., mit trans-[MCl<sub>2</sub>] zusammen. — Dünne vierseitige rhombische Tafeln. Schmp. 83°. LÖNDAHL.

	Pt	C	H	S	Cl	LÖNDAHL.
	34.95	34.41	6.45	11.47	12.72	34.48
						33.99
						35.04
						6.97
						11.61
						12.54
[Pt((C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]						100.00

γ) Weibull's α-Chlorid. — S. [Pt((C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>S<sub>4</sub>)PtCl<sub>4</sub>.

7. Nitratochloro-Verbindung. [M(NO<sub>3</sub>)Cl]. *Cis-Verbindung.* — Bzw. Platosemidibutylsulfinchloronitrat. ClPt.((C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>.NO<sub>3</sub>. — Man verdampft cis-[MCl<sub>2</sub>] mit 2 Mol. AgNO<sub>3</sub> in alkoh. Lsg. und entfernt etwas beigemengte zähe M. mit A. — Kleine schiefe vierseitige Tafeln. Ll. in Ae. und Chloroform. LÖNDAHL (a. a. O., 518). [Analysen fehlen.]

8. Dibromo-Verbindung. [MBr<sub>2</sub>]. *Trans-Verbindung.* — Bzw. Platobutylsulfimbromid. Pt((C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>S.Br)<sub>2</sub>. — Aus trans-[Pt(SO<sub>4</sub>)] und KBr; oder unmittelbar. — Dünne sechsseitige Tafeln. LÖNDAHL (a. a. O., 517). Wahrscheinlich rhombisch; mit trans-[MCl<sub>2</sub>] und -[MJ<sub>2</sub>] isomorph. WEIBULL (a. a. O., 138). Schmp. 143° bis 144°. — Gef. 30.00% Pt, 9.35 S, 25.30 Br (ber. 30.14, 9.89, 24.73). LÖNDAHL.

9. Dijodo-Verbindung. [MJ<sub>2</sub>]. *Trans-Verbindung.* — Bzw. Platobutylsulfinjodid. Pt((C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>S.J)<sub>2</sub>. — Wie [MBr<sub>2</sub>]. — Rote sechsseitige rhombische Tafeln. LÖNDAHL. Rhombisch bipyramidal. a : b : c = 1.7366 : 1 : 2.233. Tafeln von c {001}, begrenzt von a {100} und o {111}. (001) : (111) = 68° 47' 1/2'; (111) : (111) = \*107° 46'; (100) : (111) = \*62° 16'. Vollkommen spaltbar nach c. Ebene der optischen Achsen ist a, erste Mittellinie die c-Achse. WEIBULL. Schmp. 187°. LÖNDAHL.

10. Chromato-Verbindung. [M(CrO<sub>4</sub>)]. *Trans-Verbindung.* — Bzw. Platobutylsulfinchromat. Pt((C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>.CrO<sub>4</sub>. — Man fällt [M(SO<sub>4</sub>)]-Lsg. mit K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>. — Rote gut ausgebildete Prismen. Schmp. 154°. Ll. in A. und Chloroform. LÖNDAHL (a. a. O., 518).

		LÖNDAHL.				LÖNDAHL.	
		Gefunden				Gefunden	
9.	Berechnet			10.	Berechnet		
Pt	26.31	26.34	26.33	Pt	32.24		31.87
S	8.64	8.79		S	10.61		10.34
J	34.28		34.52	Cr	8.62		8.50

α<sup>5, c</sup>) Mit Sekundär-Butylsulf. 1. Dichloro-Verbindung. [MCl<sub>2</sub>]. *Cis-Verbindung.* — Bzw. ClPt.((C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>.Cl. — Man schüttelt wss. K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> mit sekundär-(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>S, behandelt die zuerst butterartige, dann allmählich hart werdende M. mit Ae. (aus der äth. Lsg. erhält man beim Verdunsten ein öliges nicht näher untersuchtes Prod.), filtriert, löst in Chloroform und läßt verdunsten. — Rote kleine, aber deutliche vierseitige fast rechtwinklige Tafeln. Unl. in Ae.; wl. in A. Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bildet langsam ein in W. unl. unkristallisierbares Prod. Sekundär-(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>S verändert nicht. — Gef. 34.52% Pt (ber. 34.95). H. LÖNDAHL (Lunds Årsskr. 27, (1890/91) II, No. 3, 27).

2. Dibromo-Verbindung. [MBr<sub>2</sub>]. *Cis-Verbindung.* — Bzw. BrPt.((C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>.Br. — Aus K<sub>2</sub>PtBr<sub>4</sub> und dem Sulf. — Aus Chloroform goldgelbe vierseitige Tafeln, heller als [MCl<sub>2</sub>]. — Gef. 31.07% Pt (ber. 30.14). LÖNDAHL (a. a. O., 28).

3. Dijodo-Verbindung. [MJ<sub>2</sub>]. *Cis-Verbindung.* — Bzw. JPt.((C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>.J. — Aus wss. K<sub>2</sub>PtJ<sub>4</sub> und dem Sulf. — Rote vierseitige unbedeutend schiefe Tafeln. — Gef. 26.84% Pt (ber. 26.31). LÖNDAHL.

a<sup>6</sup>) Di-x-diisoamylsulfmplat. [Pt((C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>X<sub>2</sub>]. Pt((C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub> = M. 1. Dichloro-Verbindung. [MCl<sub>2</sub>]. *Cis-Verbindung.* — Bzw. Platosemidiamylsulfinchlorid. ClPt.((C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>.Cl. — Auf K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> wirkt iso-(C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>S nur sehr träge und kaum nach Tagen vollständig ein. Das halbflüssige, zuletzt erhärtende Prod. ist ll. in A. und gibt daraus rotgelbe wohl ausgebildete Kristalle. — Gef. 31.65% Pt (ber. 31.76). C. W. BLOMSTRAND mit RUDELIUS (J. prakt. Chem. [2] 38, (1888) 525).

2. *Dijodo-Verbindung*. [M<sub>2</sub>]. *Trans-Verbindung*. — *Bzw. Platoomydisulfinjodid*. Pt((C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>. — Aus K<sub>2</sub>PtJ<sub>4</sub>-Lsg. und 2 Mol. iso-(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>S. — Rote Kristalle. Schwer l. in A.; ll. in Chloroform. — Gef. 24.00% Pt (ber. 24.46). BLOMSTRAND mit RUDELIIUS.

b) *Di-x-dibenzylsulfonplatin*. [Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>X<sub>2</sub>]. Pt((C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub> = M. 1. *Dinitrito-Verbindung*. α) *Allein*. [M(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]. — *Bzw. Platobenzylsulfonnitrit*. Pt((C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S.NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. — Unmittelbar durch K<sub>2</sub>Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub> auch bei Ggw. von A. sehr träge. — Schmp. 126°. H. LÖNDAHL (*Lunds Årsskr.* 24); bei C. W. BLOMSTRAND (*J. prakt. Chem.* [2] 38, (1888) 522).

β) *Mit Chloroform*. [M(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], 2CHCl<sub>3</sub>. — Aus α) in Chloroform-Lsg. — Verwittert schnell. LÖNDAHL.

2. *Hydroxonitrato-Verbindung*. [M(OH)(NO<sub>3</sub>)]. *Trans-Verbindung*. — *Bzw. basisches Platobenzylsulfonnitrat*. OH.(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S.Pt.(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S.NO<sub>3</sub>. — Durch Zers. des aus trans-[MCl<sub>2</sub>] mit AgNO<sub>3</sub> gebildeten [M(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. — Sirup. Wl. in A. und Ae.; ll. in Chloroform. LÖNDAHL.

		LÖNDAHL.				LÖNDAHL.	
1, α)	Berechnet	Gefunden		2.	Berechnet	Gefunden	
Pt	27.27	26.56		Pt	27.78	27.69	
N	3.92	4.09		S	9.12	8.36	

3. *Sulfato-Verbindung*. [M(SO<sub>4</sub>)]. (?) — Konnte aus [MCl<sub>2</sub>] durch Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nicht erhalten werden. Es fand entweder keine Einw. statt oder trat beim Erhitzen Zers. ein. LÖNDAHL (*a. a. O.*, 523).

4. *Dichloro-Verbindung*. [MCl<sub>2</sub>]. *Trans-Verbindung*. — *Bzw. Platobenzylsulfinchlorid*. Pt((C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S.Cl)<sub>2</sub>. — α) *Allein*. — Die Rk. zwischen dem Sulfid und einer Lsg. von K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> geht ohne Zusatz von A. sehr schwierig von statten. Man krist. aus Chloroform oder aus einem Gemisch von A. und Chloroform um. — Grünlichgelbe Kristalle. Schmp. 159°. LÖNDAHL (*a. a. O.*, 521).

		LÖNDAHL.			
Pt	28.10	28.02	27.87		
C	48.42				47.29
H	4.03				4.24
S	9.22	9.51	8.56		
Cl	10.23		10.12		

[Pt((C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] 100.00

β) *Mit Chloroform*. [MCl<sub>2</sub>], CHCl<sub>3</sub>. — *Monoklin prismatisch*. a : b : c = 0.7085 : 1 : 1.906; β = 94° 53'. Nach der a-Achse verlängerte Tafeln von c{001}, mit a{100}, b{010}, q{012}, o{111}. (001) : (100) = 85° 7'; (001) : (111) = \*76° 47'; (111) : (111) = \*68° 36'; (111) : (100) = \*39° 28'; (001) : (012) = 42° 30' 1/2'. Ebene der optischen Achsen senkrecht zu {010}. WEIBULL (*Z. Kryst.* 14, (1888) 139). Wird an der Luft bald matt. — Gef. 14.95% CHCl<sub>3</sub> (ber. 14.83). WEIBULL bei LÖNDAHL.

5. *Dibromo-Verbindung*. [MBr<sub>2</sub>]. *Trans-Verbindung*. — *Bzw. Platobenzylsulfonbromid*. Pt((C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S.Br)<sub>2</sub>. — α) *Allein*. — Aus K<sub>2</sub>PtBr<sub>4</sub> und dem Sulfid viel leichter als [MCl<sub>2</sub>]. — Aus einem Gemisch von A. und Chloroform erhält man nebeneinander Kristalle mit 1 Mol. Kristallalkohol und 1 Mol. Kristallchloroform. — Schmp. 139°. LÖNDAHL (*a. a. O.*, 522). [Analyse S. 583].

β) *Mit Alkohol*. [MBr<sub>2</sub>], C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. — *Triklin pinakoidal*. a : b : c = 0.7381 : 1 : 0.5149. α = 100° 40'; β = 110° 12'; γ = 86° 23' 1/2'. Kurze Prismen von b{010} vorherrschend, p{110}, a{100}, m{110}, am Ende c{001} groß, kleiner: r{101}, o{111}, ω{111}



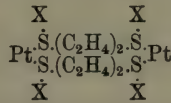
(010) : (110) = \*54°40'; (010) : (110) = \*54°58'; (110) : (100) = 35°6½'; (110) : (100) = 35°15½'; (001) : (010) = \*79°54'; (001) : (100) = 70°5½'; (001) : (110) = \*79°46'; (001) : (101) = \*40°9'; (001) : (110) = 67°45½'; (001) : (111) = 44°7'; (010) : (101) = 80°5'; (101) : (111) = 23°43'. Ohne deutliche Spaltbarkeit. WEIBULL (a. a. O., 141).

γ) Mit Chloroform. [MBr<sub>2</sub>], CHCl<sub>3</sub>. — Isomorph und in Formen, Habitus und optischer Orientierung ähnlich [MCl<sub>2</sub>]. a : b : c = 0.7382 : 1 : 1.9242; β = 92°9½'. WEIBULL (a. a. O., 140).

6. *Dijodo-Verbindung*. [MJ<sub>2</sub>]. *Trans-Verbindung*. — Bzw. Platobenzylsulfinjodid. Pt((C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S.J)<sub>2</sub>. — Aus dem Sulfid und K<sub>2</sub>PtJ<sub>4</sub>. — Rote schiefe vierseitige Prismen. Schmp. 129°. LÖNDAHL.

LÖNDAHL.			LÖNDAHL.		
5, α)	Berechnet	Gefunden	6.	Berechnet	Gefunden
Pt	24.90	25.04	Pt	22.23	21.75
S	8.17	8.06	S	7.30	7.59
Br	20.43	18.11	J	28.96	28.48

c) *Di-x-aethylensulfidplatin*. [Pt(S(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S)X<sub>2</sub>]. Pt(S(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S) = M. — [1 Mol. Aethylensulfid koordinativ zweiwertig.] — 1. *Allgemeines*. — Der Entdecker der Reihe, H. LÖNDAHL (*Lunds Årsskr.* 27, (1890/91) II, No. 3, 29) gibt die Formel



und nimmt an, daß (bei der Dichloro-Verb.) mindestens zwei isomere Prodd. existieren. Von den Verb. konnten [M(SO<sub>2</sub>)], [M(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] und die Phosphato-Verb. wegen ihrer leichten Löslichkeit in W. aus der Sulfato-Verb. und dem entsprechenden Alkalisalz nicht erhalten werden. LÖNDAHL (a. a. O., 32).

2. *Dihydroxo-Verbindung*. — Durch Versetzen der Sulfato-Verb. mit NaOH. — Hellbrauner Nd. Teilweise l. in Wasser. LÖNDAHL.

3. *Dinitrito-Verbindung*. — Weißgelber in W. unl. Niederschlag. LÖNDAHL.

4. *Dinitrato-Verbindung*. — Durch Verreiben von [MCl<sub>2</sub>] in W. mit AgNO<sub>3</sub>. — l. in W. Aus dieser Lsg. warzenförmige aus Nadeln gebildete Aggregate. LÖNDAHL.

5. *Sulfato-Verbindung*. x[M(HSO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>](I) und y[M(SO<sub>4</sub>)](II). — Beim Zusammenreiben von [MCl<sub>2</sub>] mit wss. Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhält man eine Lsg., aus der sich in quantitativer Ausbeute eine in W. l. kristallinische M. abscheidet. — Das Prod. enthielt eine Spur Cl, war aber völlig frei von Ag und bestand zufolge der Analyse hauptsächlich aus I. LÖNDAHL (a. a. O., 31). [Analyse S. 584.]

6. *Dichloro-Verbindung*. [MCl<sub>2</sub>]. — Gehört wohl größtenteils der β-[trans]-Reihe an. — Aus wss. K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> und Aethylensulfid. — Braungelbes Pulver. Schm. nicht. Wird bei höheren Temp. zers. unter Abgabe eines Oeles und B. eines Rückstands von PtS<sub>2</sub>. Unl. in W., Methylalkohol, A., Ae., Chloroform, CS<sub>2</sub>, Bzl. und Phenol. Nicht einheitlich, da es sich beim Behandeln mit mehr Aethylensulfid zwar zum größten Teil löst, zum Teil aber ungel. bleibt. Der ungel. Teil hat jedoch dieselbe quantitative Zus. wie der ursprüngliche Nd., sodaß es sich um verschiedene isomere Prodd. handeln muß. Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bildet beim Verreiben unter W. ziemlich leicht eine gelbe Lsg. Sie gibt mit KCl einen Nd., der ebenso wl. ist wie das ursprüngliche Salz. LÖNDAHL (a. a. O., 29).

5.	Berechnet für		LÖNDAHL.	6.	Berechnet		LÖNDAHL.
	I	II	Gefunden		Gefunden	Gefunden	Gefunden
Pt	38.31	47.45	40.27	Pt	50.52		50.93
S	25.15	23.36	23.62	S	16.58		15.93
				Cl	18.39		17.99

7. *Dibromo-Verbindung*. [MBr<sub>2</sub>]. — Gehört wahrscheinlich zur α-[trans]-Reihe. — Man gibt KBr zur Sulfato-Verb., oder behandelt besser K<sub>2</sub>PtBr<sub>4</sub> unmittelbar mit Aethylensulfid. — Gelbes unschmelzbares unl. Pulver. LÖNDAHL (*a. a. O.*, 30).

8. *Dijodo-Verbindung*. [MJ<sub>2</sub>]. — 1. Aus der Sulfato-Verb. und KJ. — 2. Aus K<sub>2</sub>PtJ<sub>4</sub> und Aethylensulfid. Besser als nach (1). — Schwarzbraunes unschmelzbares unl. Pulver. LÖNDAHL (*a. a. O.*, 31).

7.	Berechnet		LÖNDAHL.	8.	Berechnet		LÖNDAHL.
			Gefunden		nach (2)	Gefunden	Gefunden
Pt	41.05		42.04	Pt	34.27		35.48
S	13.47		12.43	S	11.25		10.33
Br	33.68		33.87	J	44.64		45.12

9. *Oxalato-Verbindung*. — Aus der Sulfato-Verb. und Oxalsäure oder Oxalaten. — Voluminöser, aus mkr. Nadeln bestehender, in W. nicht völlig unl. Niederschlag. LÖNDAHL (*a. a. O.*, 32).

10. *Dicyano-Verbindung*. — Weißer in W. unl. Nd. Wird durch Ueberschuß des Fällungsmittels unter Abgabe von Aethylensulfid zersetzt. LÖNDAHL.

11. *Dirhodano-Verbindung*. — Entsprechend 10. LÖNDAHL.

12. *Chromato-Verbindung*. — Hochgelbes in W. unl. Pulver. LÖNDAHL.

13. *Dipermanganato-Verbindung*. — Bräunliches in W. unl. Pulver. LÖNDAHL.

#### d) Di-x-dialkydithioalkylenglykolätherplatin.

[Pt(C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>.S.C<sub>m</sub>H<sub>2m</sub>.S.C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)X<sub>2</sub>]. d<sup>1</sup>) *Allgemeines*. — Die Verb. und e<sup>1</sup>) [S. 587] werden aus den dimeren Verb. [Pt(S'')<sub>2</sub>]PtCl<sub>4</sub> (1 Mol. S'' koordinativ zweiwertig) durch Erwärmen erhalten. Sie leiten in Methylalkoh. Lsg. den elektrischen Strom fast gar nicht, sind also nicht ionisiert. Bei Zusatz von S'' zur Lsg. aber steigt die Leitfähigkeit an, indem der Uebergang zum Typus [PtS''<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> stattfindet. Aus der Diskussion der Leitfähigkeitskurven läßt sich schließen, daß die Derivate der 1.2-Dithioäther am stabilsten, die der 1.3- und 1.5-Dithioäther weniger stabil sind. Die 1.1-Dithioäther, besonders aber die Disulfide R.S.S.R. haben die geringste Fähigkeit zur B. der komplexen Salze. [Einzelheiten im Original und bei den einzelnen Verb.] L. TSCHUGAEFF u. A. KOBJANSKI (*Z. anorg. Chem.* 83, (1913) 26). [Wegen der Konfiguration s. die Angaben bei der Dichloro-normal-propyl-Verb.]

d<sup>2</sup>) *Di-x-dimethyldithioäthylenglykolätherplatin*. [Pt(CH<sub>3</sub>.S.C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.S.CH<sub>3</sub>)X<sub>2</sub>]. Pt(CH<sub>3</sub>.S.C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.S.CH<sub>3</sub>) = M. — S'' = CH<sub>3</sub>.S.C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.S.CH<sub>3</sub>. — 1. *Dinitrito-Verbindung*. [M(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]. — 1. Man läßt bei Siedehitze überschüssiges NaNO<sub>2</sub> auf [MCl<sub>2</sub>] einwirken und wiederholt die Behandlung des Prod. mit NaNO<sub>2</sub> noch zweimal. — 2. Bei mehrstündigem Schütteln von [PtS<sub>2</sub>'' ]Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub> mit überschüssigem Dithioäther und Eindampfen der Lsg. — Nach (1) farblose feine Nadelchen. Schm. unter starker Zers. bei 210.5° bis 211°. 100 g der Lsg. in Methylalkohol enthalten bei 25° im Mittel 0.078 g der Verb. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> zeigt keine merkliche Rk. — Gef. 47.51% Pt (ber. 47.65). L. TSCHUGAEFF u. W. CHLOPIN (*Z. anorg. Chem.* 82, (1913) 409).

2. *Dichloro-Verbindung*. [MCl<sub>2</sub>]. — Durch Erwärmen von [PtS''<sub>2</sub>]PtCl<sub>4</sub>. — Gelb. Schmp. 226°. L. in W., Methylalkohol, A. und in Chloroform,

wenn auch recht schwer. Die elektrische Leitfähigkeit der methylalkoh. Lsg. nimmt beim Zusatz von  $\text{S}''$  infolge B. von  $[\text{PtS}''_2]\text{Cl}_2$  zu. Sie beträgt für eine Lsg. der Verd.  $v = 1500$  (1 auf 1 g-Mol.) bei Zusatz von  $x$  Mol. Dithioäther auf 1 Mol. der gel. Verb.:

$x$	0	0.125	0.25	0.50	1.0	2.0
$\mu$	3.3	32.3	56.2	99.2	143.8	152.5

Wss.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  verändert beim Schütteln nicht. — Gef. 50.25% Pt (ber. 50.24). Tschugaeff u. Kobljanski (*a. a. O.*, 14).

$d^3$ ) *Di-x-diaethylthioäthylenglykoletherplatin*.  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)\text{X}_2]$ .  $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_5) = \text{M}$ . —  $\text{S}'' = \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . — 1. *Dinitrito-Verbindung*.  $[\text{M}(\text{NO}_2)_2]$ . — 1. Man läßt bei Siedehitze auf  $[\text{MCl}_2]$  lösliche Nitrite, z. B.  $\text{NaNO}_2$ , in geringem Ueberschuß einwirken. — 2. Man behandelt  $[\text{PtS}''_2]$   $\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$  [s. dieses] wiederholt mit konz.  $\text{NaCl}$  und ersetzt in dem gewonnenen  $[\text{MCl}_2]$  das  $\text{Cl}$  durch  $\text{NO}_2$  wie nach (1). — 3. Im Gemenge mit  $[\text{PtS}''_2]$   $[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]$ , wenn man das letztere mit überschüssigem Dithioäther kocht, bis es sich gel. hat, und dann eindampft. — Nach (1) weißer Nd.; nach dem Umkristallisieren aus sd., mit etwas  $\text{NaNO}_2$  versetztem W. feine seidenglänzende Nadeln. Schmp.  $161^\circ$  bis  $161.5^\circ$ . Wl. in k., zll. in h. W. 100 g methylalkoh. Lsg. enthalten bei  $25^\circ$  im Mittel 0.395 g der Verb.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  reagiert nicht. Geht beim Schütteln mit viel W. und überschüssigem Dithioäther in der Kälte allmählich in Lsg. und gibt dann nach dem Filtrieren und Versetzen mit  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$  das dimere  $[\text{PtS}''_2]$   $\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$ . Diese Ueberführung in die dimere Verb. gelingt auch beim längeren Kochen der vorliegenden monomeren mit einem großen Ueberschuß von  $\text{KNO}_2$  oder  $\text{NaNO}_2$ . — Gef. nach (1) 44.56% Pt, 6.60 N (ber. 44.65, 6.41). Tschugaeff u. Chlopín (*a. a. O.*, 406).

2. *Dichloro-Verbindung*.  $[\text{MCl}_2]$ . — Vgl.  $d^4$ , 2. — 1. Aus dem Dithioäther und  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  in Ggw. von W. bei Siedehitze. L. Tschugaeff u. W. Subbotin (*Ber.* 43, (1910) 1203). — 2. Man versetzt die noch h. Lsg. von  $[\text{PtS}''_2]$   $[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]$  in sd. W. mit überschüssigem  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ , läßt erkalten, filtriert und dampft ein. Tschugaeff u. Chlopín (*a. a. O.*, 404). — 3. Bei wiederholtem Kochen von  $[\text{PtS}''_2]$   $[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]$  mit konz.  $\text{NaCl}$ -Lsg. nach  $[\text{PtS}''_2]$   $\text{Pt}(\text{NO}_2)_4 + 4\text{NaCl} \rightleftharpoons 2[\text{PtS}''\text{Cl}_2] + 4\text{NaNO}_2$  in umkehrbarer Reaktion. Tschugaeff u. Chlopín (*a. a. O.*, 406). — 4. Man erwärmt rotes  $[\text{PtS}''_2]$   $[\text{PtCl}_4]$  [s. dieses] trocken auf  $136.5^\circ$  oder mit Wasser. Tschugaeff u. Subbotin. — Gelb. Schmp.  $188^\circ$ . Tschugaeff u. Subbotin. Die elektrische Leitfähigkeit der methylalkoh. Lsg. nimmt bei Zusatz von Dithioäther infolge B. von  $[\text{PtS}''_2]\text{Cl}_2$  zu. Sie beträgt für Lsgg. der Verdd.  $v = 500$  ( $\mu_1$ ) bzw. 1500 ( $\mu_2$ ) (1 auf 1 g-Mol.) bei Zusatz von  $x$  Mol. Dithioäther auf 1 Mol. der gel. Verb.:

$x$	0.00	0.125	0.25	0.50	1.00	2.00	8.00	24.00
$\mu_1$	1.48	23.9	41.4	72.7	115.3	124.7	125.8	126.1
$\mu_2$	3.1	26.6	47.5	91.4	140.0	150.4		

Tschugaeff u. Kobljanski (*a. a. O.*, 15). Leitfähigkeit bei der Verd.  $v = 500$  und Zusatz von  $x$  Mol.  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  ( $\mu_1$ ),  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  ( $\mu_2$ ),  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{S}\cdot(\text{CH}_2)_5\cdot\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  ( $\mu_3$ ) und  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{S}\cdot\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  ( $\mu_4$ ) nach Tschugaeff u. Kobljanski (*a. a. O.*, 20):

$x$	0.00	0.125	0.25	0.50	1.00	2.00
$\mu_1$	2.00	16.7	28.1	45.5	67.9	80.2
$\mu_2$	2.0	10.1	17.6	27.8	41.4	54.4
$\mu_3$	2.0	19.0	33.0	50.2	66.1	72.7
$\mu_4$	2.0	4.2	5.0	6.6	8.3	11.6

— Gef. nach (2) 46.81% Pt (ber. 46.86), Tschugaeff u. Kobljanski, nach (4) 46.51 u. 46.65% Pt (ber. 46.84). Tschugaeff u. Subbotin.

3. *Dibromo-Verbindung*. [MBr<sub>2</sub>]. — Aus [PtS''<sub>2</sub>]PtBr<sub>4</sub> bei 100°. — Hellgelb. Schmp. 157°. Zwl. in h. W. und Chloroform. L. TSCHUGAEFF u. D. FRÄNKEL (*Compt. rend.* 154, (1912) 34). [Analysen fehlen.]

4. *Nitroprussidato-Verbindung*. [M(Fe(CN)<sub>5</sub>NO)]. — Man versetzt h. wss. [MCl<sub>2</sub>] mit Nitroprussidnatrium, filtriert, wäscht und trocknet über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — Rosagelb. Unl. in den gebräuchlichen Mitteln. — Gef. 48.74% Pt + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 34.63 Pt, 9.88 Fe (ber. 48.96, 34.75, 9.95). L. TSCHUGAEFF u. W. CHLOPIN (*Z. anorg. Chem.* 86, (1914) 250).

d<sup>4</sup> *Di-x-dipropyldithioethylenglykoloetherplatin*. [Pt(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>.S.C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.S.C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)X<sub>2</sub>]. Pt(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>.S.C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.S.C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>) = M. — S'' = C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>.S.C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.S.C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>. — 1. *Dinitrito-Verbindung*. [M(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]. — 1. Man läßt bei Siedehitze überschüssiges NaNO<sub>2</sub> auf [MCl<sub>2</sub>] wirken und krist. aus h., mit etwas NaNO<sub>2</sub> versetztem W. um. — 2. Neben der Ausgangs-Verb., wenn man [PtS''<sub>2</sub>]Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub> mit überschüssigem Dithioether erwärmt und eindampft. — Farblose feine Nadelchen. Schmp. 179° bis 179.5°. 100 g der methylalkoh. Lsg. enthalten bei 25° im Mittel 0.660 g. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> reagiert nicht. Schütteln mit überschüssigem Dithioether und Behandeln der erhaltenen Lsg. mit K<sub>2</sub>Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub> führt in das dimere [PtS''<sub>2</sub>]Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub> über. — Gef. 41.70% Pt (ber. 41.93). L. TSCHUGAEFF u. W. CHLOPIN (*Z. anorg. Chem.* 82, (1912) 411).

2. *Dichloro-Verbindung*. [MCl<sub>2</sub>]. — Hier, wie bei der Aethyl-Verb., gibt es nur eine Verb., während die entsprechenden Prodd. mit z. B. Methylsulfid, [Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)] zwei Isomere bilden. Nach WERNER's Theorie ist das der Fall wegen des zyklischen Baus des Mol. [vgl. die entsprechende Verb. des Aethylendiamins], infolgedessen nur die cis-Konfiguration beständig ist, wie z. B. beim Maleinsäureanhydrid. TSCHUGAEFF u. SUBBOTIN (*a. a. O.*, 1204). — 1. Darst. ähnlich der Aethyl-Verb. TSCHUGAEFF u. SUBBOTIN. — 2. Man erwärmt das isomere [PtS''<sub>2</sub>]PtCl<sub>4</sub> für sich oder kocht es kurz mit W. auf. — Gelb. Schmp. 255°. Die elektrische Leitfähigkeit der methylalkoh. Lsg. nimmt bei Zusatz von Dithioether infolge der B. von [PtS''<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> zu. Sie (μ<sub>1</sub> unmittelbar nach der Herst. der Lsgg., μ<sub>2</sub> nach 48-stündigem Stehen bei 25°) beträgt für Lsgg. der Verd. v = 500 (1 auf 1 g Mol.) bei Zusatz von x Mol. Dithioether auf 1 Mol. der gel. Verb.:

x	0.00	0.125	0.25	0.50	1.0	2.0
μ <sub>1</sub>	1.6	19.3	37.4	66.8	108.8	118.5
μ <sub>2</sub>	1.6	19.3	37.5	67.0	108.8	118.7

Wss. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> ändert beim Schütteln nicht. — Gef. 43.9% Pt (ber. 44.0). TSCHUGAEFF u. KOBLJANSKI (*a. a. O.*, 16).

d<sup>5</sup> *Di-x-dibutyldithioethylenglykoloetherplatin*. [Pt(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>.S.C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.S.C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)X<sub>2</sub>]. Pt(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>.S.C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.S.C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) = M. — S'' = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>.S.C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.S.C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>. — 1. *Dinitrito-Verbindung*. [M(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]. — Man behandelt [MCl<sub>2</sub>] wiederholt mit großem Ueberschuß an NaNO<sub>2</sub>. — Farblos. Schmp. nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol 172° bis 172.5°. L. in h. W.; verhältnismäßig ll. in Methylalkohol. — Gef. 39.52% Pt (ber. 39.56). TSCHUGAEFF u. CHLOPIN (*a. a. O.*, 412).

2. *Dichloro-Verbindung*. [MCl<sub>2</sub>]. — Heller als das isomere [PtS''<sub>2</sub>]PtCl<sub>4</sub>, aus dem es durch Erhitzen für sich oder mit W. ziemlich leicht erhalten werden kann. TSCHUGAEFF u. CHLOPIN (*a. a. O.*, 411, Fußnote).

d<sup>6</sup> *Di-x-diaethylthiotrimethylenglykoloetherplatin*. [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.S.C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>.S.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)X<sub>2</sub>]. Pt(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.S.C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>.S.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) = M. — S'' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.S.C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>.S.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. — 1. *Dinitrito-Verbindung*. [M(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]. — S. die Angaben bei dem isomeren [PtS''<sub>2</sub>]Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>.

2. *Dichloro-Verbindung*.  $[MCl_2]$ . — Man erwärmt das isomere  $[PtS''_2]$   $PtCl_4$  und krist. aus h. W. um. — Ziemlich große bei  $135^\circ$  schm. Nadeln. Die elektrische Leitfähigkeit der methylalkoh. Lsg. nimmt bei Zusatz von Dithioaether infolge der B. von  $[PtS''_2]Cl_2$  zu. Sie beträgt für Lsgg. der Verdd.  $\nu$  (1 auf 1 g-Mol.) bei Zusatz von  $x$  Mol. Dithioaether auf 1 Mol. der gelösten Verb. [ $\mu_1$  und  $\mu_2$  für  $\nu = 250$ ,  $\mu_3$  für  $\nu = 500$ ;  $\mu_1$  unmittelbar nach der Darst. der Lsg. gemessen,  $\mu_2$  nach 24 Stunden]:

$x$	0.00	0.125	0.25	0.50	1.00	2.00
$\mu_1$	1.25	15.2	25.1	40.9	58.5	68.6
$\mu_2$		15.3	25.4	41.0	58.9	68.7
$\mu_3$	2.0	15.9	26.5	42.2	60.9	71.6

Verhältnismäßig beträchtlich l. in A. und organischen Lösungsmitteln. — Gef. 45.33% Pt (ber. 45.31). Tschugaeff u. Kobljanski (*a. a. O.*, 17).

d<sup>7</sup>) *Dichloro-dipropyldithiotrimethylenglykolaetherplatin*.  $[Pt(C_3H_7.S.C_3H_6.S.C_3H_7)Cl_2]$ . — Darst. ähnlich der Aethyl-Verb. — Aus verd. A. undeutlich kristallinische M. vom Schmp.  $133^\circ$ . Die elektrische Leitfähigkeit der methylalkoh. Lsg. nimmt bei Zusatz des Dithioaethers infolge der B. von  $[Pt(C_3H_7.S.C_3H_6.S.C_3H_7)_2]Cl_2$  zu. Sie beträgt für eine Lsg. der Verd.  $\nu = 500$  (1 auf 1 g-Mol.) bei Zusatz von  $x$  Mol. Dithioaether auf 1 Mol. der gel. Verb.:

$x$	0.00	0.125	0.25	0.50	1.00	2.00
$\nu$	2.0	16.1	25.8	41.4	58.5	69.0

— Gef. 42.48% Pt (ber. 42.55). Tschugaeff u. Kobljanski (*a. a. O.*, 18).

e) *Andere Verbindungen mit Dithioglykolaethern*. — S. a. unter d<sup>1</sup>) [S. 584]. — e<sup>1</sup>) *Di-x-diaethyldithiooxydiaethylglykolaetherplatin*.  $[Pt(C_2H_5.S.CH_2.CH(OH).CH_2.S.C_2H_5)_2X_2]$ .  $Pt(C_2H_5.S.CH_2.CH(OH).CH_2.S.C_2H_5) = M$ .  $S'' = C_2H_5.S.CH_2.CH(OH).CH_2.S.C_2H_5$ . — 1. *Dinitrito-Verbindung*.  $[M(NO_2)_2]$ . — S. die Angaben beim isomeren  $[PtS''_2]Pt(NO_2)_4$ .

2. *Dichloro-Verbindung*.  $[MCl_2]$ . — Darst. ähnlich der Trimethylen-Verb. bei etwa  $98^\circ$ . — Aus verd. A. deutliche bei  $156^\circ$  schm. Nadeln. Elektrische Leitfähigkeit der methylalkoh. Lsg. [Bezeichnung und Folgerung aus dem Ergebnis s. bei der Trimethylen-Verb.] für  $\nu = 500$ :

$x$	0.00	0.125	0.25	0.50	1.00	2.00
$\mu$	1.89	15.5	23.8	38.3	55.2	66.6

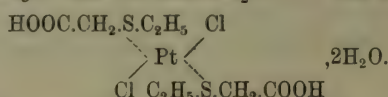
— Gef. 43.59% Pt, 14.04 S (ber. 43.70, 14.38). Tschugaeff u. Kobljanski (*a. a. O.*, 19).

e<sup>2</sup>) *Weitere Verbindungen*. — Verbb. mit den Dithioaethern  $C_2H_5.S.CH_2.S.C_2H_5$  (I),  $C_2H_5.S.(CH_2)_5.S.C_2H_5$  (II) und  $C_3H_7.S.(CH_2)_5.S.C_2H_7$  (III) konnten im analysenreinen Zustande nicht dargestellt werden. Zwar wurden mit den Dithioglykolaethern II und III in der üblichen Weise die schokoladenbraunen Verbb. des Typus  $[PtS''_2]PtCl_4$  [wo  $S'' =$  Dithioglykolaether] erhalten und gingen beim Erwärmen in die isomeren Verbb.  $[PtS''Cl_2]$  über, doch ergaben die Analysen der undeutlich krist. Präparate stets viel zu wenig Pt (z. B. für die dem Disulfid II entsprechende Verb. 38.1, 41.4 u. 40.3% Pt, statt der ber. 42.55). Mit dem Dithioaether I wurde eine braune Verb. nicht erhalten, vielmehr bildete sich eine hellgelbe halbfeste im wesentlichen in Chloroform l. M., die beim allmählichen Verdunsten des Lösungsmittels als amorphes, 47.2 bis 47.4% Pt enthaltendes Pulver hinterblieb und mit  $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$  nicht reagierte. Tschugaeff u. Kobljanski (*a. a. O.*, 19).

f) *Thioglykolato-Verbindungen*. f<sup>1</sup>) *Di-x-diaethylthioglykolato-platonsäure und Verbindungen*.  $[Pt(RCO_2.CH_2.S.C_2H_5)_2X_2]$ . —  $CH_2.S.C_2H_5.CO_2 = A$ . — f<sup>1.a</sup>) *Säure*. *Dichloroverbindung*.  $[Pt(AH)_2Cl_2]$ .  $\alpha$ ) *Allgemeines*. — Beide isomere Verbb. sind zweibasische Säuren. Die durch Esterifizierung mit schwefelsäurehaltigem Methylalkohol gewonnenen Methylester sind dieselben Verbb., die bei der Einw.

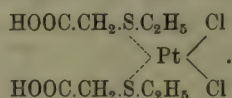
von Aethylthioglykolsäuremethylester auf  $K_2PtCl_4$  entstehen. Da hiernach die Methylgruppen in den Estern an O gebunden sind, müssen auch in den freien Säuren die „beweglichen“ H-Atome an den O der COO-Gruppen gebunden sein. Daß das Cl am Pt und nicht am S sitzt, folgt aus der Möglichkeit der Darst. einer ganzen Reihe ähnlicher Säuren bzw. Ester, in denen Cl durch andere Anionen ersetzt ist, und daraus, daß diese Verb. um so größere Beständigkeit haben, je ausgesprochener die Fähigkeit ihrer Anionen zur B. von Komplexen mit dem Pt (z. B. der Formel  $PtX_4$ ) ist. Die Konfiguration der Verb. als trans- und cis-Verb. folgt aus der Rk. mit Silberoxalat: Dabei bildet nur der eine Dichloroester (und zwar derjenige, der zufolge seiner B. mit dem früher als ursprüngliche oder  $\alpha$ -Form bezeichneten Isomeren des Platoaethylthioglykols,  $[PtA_2]$  [s. dieses bei den inneren Komplexsalzen], gleichartig konfiguriert sein muß) die Oxalato-Verb., während der andere, die  $\beta$ -Form, nur in die  $\alpha$ -Form umgelagert wird. Nun muß aber (vgl. A. WERNER (*Neuere Anschauungen auf d. Gebiete der anorgan. Chemie*, 3. Aufl., Braunschweig 1909, 346)) der Oxalatoester als cis-Verb. konfiguriert sein, und daraus folgt diese Konfiguration auch für sämtliche ihm entsprechend zusammengesetzten, dagegen die trans-Konfiguration für die isomeren ( $\beta$ -, Photo-)Körper. Zur Bestätigung dieses Schlusses dient die Tatsache, daß die  $\alpha$ -Dichloro-Verb. mit  $AgNO_3$  schneller reagieren als die  $\beta$ -Formen, ein Unterschied, der auf der festeren Bindung des Halogens in der trans- als in der cis-Stellung beruht, und daß sich ferner das  $\alpha$ -Platoaethylthioglykolat,  $[PtA_2]$ , glatt aus verschiedenen Platiaken der cis-Reihe bildet. L. RAMBERG (*Ber.* 46, (1913) 3887).

$\beta$ ) *Trans-Verbindung.* Mit 2 Mol.  $H_2O$ . — Hat die Formel



[Näheres s. bei  $\alpha$ .] — Man löst a g kristallwasserhaltiges cis-( $\alpha$ -)Platoaethylthioglykolat,  $[PtA_2]$ , in 10 a ccm h. 4n. oder 5n.HCl, läßt erkalten, saugt nach mehrwöchigem Stehen bei 25° bis 30° (bei tieferer Temp. krist. bisweilen auch die cis-Verb.) ab, wäscht nicht und krist. aus h. Essigäther um. — Goldgelbe prismatische Kristalle mit einem Stich ins Orangefarbige. Schm. bei etwa 110°, bei langsamem Erhitzen unscharf bei 145° bis 146°, weil es sich schon unterhalb 110° in die cis-Verb. umwandelt. W.,  $AgNO_3$ , Methylalkohol und  $H_2SO_4$  wirken ebenso wie auf  $\gamma$ ). RAMBERG (*a. a. O.*, 3891). [Analyse auf S. 589.]

$\gamma$ ) *Cis-Verbindung.* Wasserfrei. — Hat die Formel



[Näheres s. oben.] — Man löst in 10 a ccm 10n. bis 12n.HCl a g kristallwasserhaltiges cis- $[PtA_2]$ , wobei man nur so hoch erwärmt wie zur B. einer klaren Lsg. nötig ist, läßt erkalten, läßt die grüngelbe Lsg. eine Woche bei 15° bis 18° stehen, zerdrückt den grüngelben Kristallkuchen, saugt auf einem gehärteten Filter ab und trocknet (ohne zu waschen) an der Luft. Ausbeute 92%. Die bisweilen beigemengten goldgelben Prismen der trans-Verb. lassen sich leicht mechanisch entfernen. — Aus der mit Bzl. versetzten Lsg. in Aceton grüngelbe Prismen. Schmp. bei schnellem Erhitzen 146° bis 148°. W. zers. in HCl und Monochlorodiaethylthioglykolatoplatosäure,  $[Pt(AH)Cl]$  [s. diese bei den inneren Komplexsalzen]. Schütteln der fein gepulverten Verb. mit  $AgNO_3$ , Filtrieren und Neutralisieren mit  $Na_2CO_3$ -Kristallen liefert cis-( $\alpha$ -)Platoaethylthioglykolat,  $[PtA_2]$  [s. dieses]. Zll. in k. Methylalkohol und Aceton. Methylalkohol und  $H_2SO_4$  erzeugen den cis-Methylester [s. diesen]. RAMBERG (*a. a. O.*, 3889).







an HCl und A. die Verb. krist. — Gelbe rosettenförmig gruppierte Nadeln. Schm. unter Zers. zwischen 219° und 221°. Zll. in salzsaurem W. Sd. W. zers. in  $[\text{Pt}(\text{A}_2\text{H}_2)]$  und HCl. Fast unl. in k. Eisessig; sd. zers. in HCl und  $[\text{Pt}(\text{AH}_2)(\text{AH})\text{Cl}]$ . TYDÉN (*Dissert.*, 32, 35).

	Berechnet		TYDÉN. Gefunden	
		nach (1)	(1)	(2)
Pt	34.47		34.18	34.12
S	11.33		11.34	11.67
C	16.95			16.73
H	2.14			2.52
Cl	12.52	12.51		12.04

$\beta$ ) *Methylester*.  $[\text{Pt}(\text{A}(\text{CH}_3)_2)_2\text{Cl}_2]$ . — Man schüttelt 2 g  $[\text{Pt}(\text{A}_2\text{H}_2)]$  mit 25 ccm abs. Methylalkohol und 1 bis 2 ccm 37% ig. HCl, wobei man in wenigen Minuten unter Erwärmung eine klare brandgelbe Lsg. erhält, läßt in einer Schale kristallisieren und trocknet an der Luft. Ausbeute fast quantitativ. — Schwefelgelbe, meist strahlenförmig gruppierte cm-lange etwas abgeplattete und schief abgeschnittene Nadeln. Schm. bei 103° unter Zers. Zwl. in k., ll. in w. Methylalkohol. TYDÉN (*Dissert.*, 35, 14).

	Berechnet		TYDÉN. Gefunden	
Pt	31.36	31.29		
S	10.30	10.42		
C	23.14		23.01	
H	3.24		3.47	
Cl	11.39	11.41		11.56

$\gamma$ ) *Aethylester*.  $[\text{Pt}(\text{A}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2\text{Cl}_2]$ . (?) — Konnte nicht erhalten werden. — Verfährt man ähnlich wie bei  $\beta$ ), so entsteht  $[\text{Pt}(\text{AH}_2)_2\text{Cl}_2]$  [s. dieses]. TYDÉN (*Dissert.*, 35).

$\delta$ ) *Kaliumsalz*.  $[\text{Pt}(\text{AK}_2)_2\text{Cl}_2]$ . (?) — Kann aus wss. Lsg. nicht erhalten werden. TYDÉN (*Dissert.*, 33).

$\epsilon$ ) *Baryumsalz*.  $[\text{Pt}(\text{ABa}_2)_2\text{Cl}_2]$ . (?) — Konnte nicht erhalten werden. — Beim Versetzen von  $[\text{Pt}(\text{A}_2\text{Ba})]$  mit der ber. Menge  $\text{BaCl}_2$  (je 1 Mol.), Lösen in möglichst wenig W. und Abdunstenlassen bildet sich nur  $[\text{Pt}(\text{A}_2\text{Ba})]$  (gef. 21.4% Ba, ber. 21.85) zurück. TYDÉN (*Dissert.*, 33).

4. *Dibromo-Verbindungen*.  $\alpha$ ) *Säure*.  $[\text{Pt}(\text{AH}_2)_2\text{Br}_2]$ . — Man schüttelt 1 g  $[\text{Pt}(\text{A}_2\text{H}_2)]$  mit 6 bis 7 g 6 n. HBr, läßt die Lsg. eine Stunde stehen, saugt ab, wäscht mit 2 n. HBr und trocknet. — Lachsfarbige tafelförmige Kristalle, die aber noch Mutterlauge enthalten und deshalb zur Analyse aus 2 n. HBr umkrüst., mehrfach zwischen Papier abgepreßt, gepulvert und wieder abgepreßt werden müssen. Schm. beim Erhitzen nicht. Fast unl. in k., zll. in h. W. Beim längeren Kochen l. in Essigsäure (0.5 g in 25 ccm 98% ig. Eisessig). Aus der Lsg. krist.  $[\text{Pt}(\text{AH}_2)(\text{AH})\text{Br}]_2\text{H}_2\text{O}$  [s. dieses bei den inneren Komplexsalzen] aus. TYDÉN (*Dissert.*, 39).

	Berechnet		TYDÉN. Gefunden	
Pt	29.79		29.72	
S	9.79		9.62	
Br	24.39		24.51	24.69

$\beta$ ) *Kaliumsalz*.  $[\text{Pt}(\text{AK}_2)_2\text{Br}_2]$ . (?) — Konnte nicht erhalten werden. — Aus 1 Mol.  $[\text{Pt}(\text{A}_2\text{H}_2)]$  und 2 bis selbst 14 Mol. KBr wird stets  $[\text{Pt}(\text{AH}_2)(\text{AK})\text{Br}]$  [s. dieses] gebildet. TYDÉN (*Dissert.*, 41).

5. *Dijodo-Verbindungen*.  $\alpha$ ) *Säure*.  $[\text{Pt}(\text{AH}_2)_2\text{J}_2]$ . — 1. Man löst das K-Salz in wenig W., tropft unter Umrühren etwas mehr als die ber. Menge 0.1 n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hinzu, läßt kristallisieren und trocknet an der Luft. —



A<sup>5</sup>. Selenverbindungen.

Di-x-diaethylseleninplatin.  $[\text{Pt}((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se})_2\text{X}_2] = [\text{MX}_2]$ .

1. *Dinitrito-Verbindung.*  $[\text{M}(\text{NO}_2)_2]$ . *Trans-* (bzw.  $\beta$ -) *Verbindung.* — *Bzw. Platoethylselenidnitrit.*  $\text{Pt}((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se})_2(\text{NO}_2)_2$ . — Man gibt  $\text{KNO}_2$  zu wss.  $[\text{M}(\text{NO}_3)_2]$  oder  $[\text{M}(\text{SO}_4)]$ , oder besser die ber. Menge  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$  zu wss.  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$ . — Weißer voluminöser Nd.; aus Chloroform wasserklare große, dem  $[\text{Pt}((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S})_2(\text{NO}_2)_2]$  sehr ähnliche Kristalle. Schmp.  $145^\circ$ . Fast unl. in Ae.; wl. in A.; ll. in Chloroform; etwas l. in sd. Wasser. J. PETRÉN (*Om Platinaethylseleninföreningar, Dissert., Lund 1898, 36*).

2. *Dinitrato-Verbindung.*  $[\text{M}(\text{NO}_3)_2]$ . *Trans-* (bzw.  $\beta$ -) *Verbindung.* — *Bzw. Platoethylselenidnitrat.*  $\text{Pt}((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se})_2(\text{NO}_3)_2$ . — Man behandelt *trans*- $[\text{MCl}_2]$  mit 2 Mol.  $\text{AgNO}_3$  in alkoh. Lsg. Aehnlich auch aus *cis*- $[\text{MCl}_2]$ , doch schwieriger. — Aus wasserhaltiger alkoh. Lsg. beim freiwilligen Eindunsten hellgelbe unregelmäßige Kristalle. Schmp.  $54^\circ$ . Sehr zerfließlich. Viel schwerer l. in W. als  $[\text{M}(\text{SO}_4)]$ . Ll. in Chloroform; aus dieser Lsg. nicht kristallisierbar. Erhitzen auf dem Wasserbad in wss. oder alkoh. Lsg. zers. KCl gibt *trans*- $[\text{MCl}_2]$ . PETRÉN (*Dissert., 35*).

	PETRÉN.			PETRÉN.	
	Berechnet	Gefunden		Berechnet	Gefunden
Pt	34.76	34.63	Pt	32.88	32.66
Se	28.16	26.98	Se	26.64	26.01
N	4.99		N	4.72	4.85
		5.15			

3. *Sulfato-Verbindung.*  $[\text{M}(\text{SO}_4)]$ . *Trans-* (bzw.  $\beta$ -) *Verbindung.* — *Bzw. Platoethylselenidsulfat.*  $\text{Pt}((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se})_2\text{SO}_4$ . — Man erhitzt *trans*- $[\text{MCl}_2]$  mit der ber. Menge von in W. gel.  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  auf  $50^\circ$  bis  $60^\circ$ . Ebenso aus *cis*- $[\text{MCl}_2]$ ,  $[\text{MBr}_2]$  und  $[\text{MJ}_2]$ , doch viel langsamer. Man läßt bei gewöhnlicher Temp. verdunsten oder erwärmt auf dem Wasserbad auf  $60^\circ$  bis  $70^\circ$ . — Gelbbraune klebrige M., die nach längerem Aufbewahren im Exsikkator kristallinisch wird. Unl. in Ae.; zwl. in Chloroform; ll. in W. und A. Wird frei von beigemengtem Ag-Salz durch Umkristallisieren aus Chloroform erhalten. PETRÉN (*Dissert., 34*).

	PETRÉN.		PETRÉN.	
	Berechnet	Gefunden	Berechnet	Gefunden
Pt	34.51	34.57	34.01	33.78
S	5.68			5.64

4. *Dichloro-Verbindung.*  $[\text{MCl}_2]$ .  $\alpha$  *Allein.*  $\alpha^1$  *Trans-* (bzw.  $\beta$ -) *Verbindung.* — *Bzw. Platoethylselenidchlorid.*  $\text{Pt}((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se})_2\text{Cl}_2$ . — Man schüttelt *cis*- $[\text{MCl}_2]$  mit W. und 2 Mol.  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$  einige Minuten, wobei eine geringe Menge eines roten Oels (vielleicht  $\text{PtCl}_2[\text{MCl}_2]$ ), ungel. bleibt, und läßt stehen, wobei sich etwas  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$  und die Verb. (mit einem Gehalt von 25 bis 30% *cis*- $[\text{MCl}_2]$ ) abscheidet. Reiner, aber auch mit *cis*- $[\text{MCl}_2]$  verunreinigt, durch Zusatz von KCl zu  $[\text{M}(\text{NO}_3)_2]$  oder  $[\text{M}(\text{SO}_4)]$ . Auch bei der Darst. von *cis*- $[\text{MCl}_2]$  [s. dieses] wird die Verb. in geringer Menge gebildet. — Hellgelber Nd. von feinen Nadeln. Aus der Lsg. in A.-Chloroform-Gemisch schwefelgelbe Prismen. Monoklin.  $a : b : c = 1.32142 : 1 : 0.63340$ .  $\beta = 89^\circ 46'$ . Beobachtete Formen  $a\{100\}$ ,  $r\{101\}$ ,  $e\{101\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $p\{110\}$ . Gewöhnlich prismatisch nach der b-Achse, bisweilen dicke Tafeln nach  $b\{010\}$ .  $(101) : (100) = 64^\circ 13'$ ,  $(\bar{1}01) : (101) = 51^\circ 24'$ ,  $(\bar{1}01) : (100) = 64^\circ 23'$ ,  $(101) : (110) = 74^\circ 47'$ ,  $(10\bar{1}) : (110) = 74^\circ 59'$ ,  $(100) : (110) = 52^\circ 53'$ . Schmp.  $73^\circ$ . Viel unbeständiger als *cis*- $[\text{MCl}_2]$ . Geht in dieses beim Schm. und von selbst auch

in der Lsg. in A. oder in Chloroform über. Ll. in Chloroform und in w. A.; zwl. in k. A.; fast unl. in Ae. (1 T. in 460 T. bei gewöhnlicher Temp.).  $\text{AgNO}_3$  oder  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  bildet  $[\text{M}(\text{NO}_3)_2]$  oder  $[\text{M}(\text{SO}_4)]$ , 1 Mol.  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{KBr}$  oder  $\text{KJ}$  die Verb.  $[\text{M}(\text{NO}_3)\text{Cl}]$ ,  $[\text{MClBr}]$  oder  $[\text{MClJ}]$ . 2 Mol.  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$  werden leicht unter B. des wie bei  $\text{cis-}[\text{MCl}_2]$  zers.  $[\text{Pt}((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se})_4]\text{Cl}_2$  aufgenommen. PETRÉN (*Dissert.*, 32).

	Berechnet	PETRÉN. Gefunden
Pt	36.11	35.78
Se	29.26	28.82
Cl	13.15	12.53

$\alpha^2$  *Cis-* (bzw.  $\alpha$ -) *Verbindung*. — Bzw. *Platosemidiaethylselenidchlorid*.  $\text{ClPt}((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se})_2\text{Cl}$ . — Man schüttelt wss.  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  mit der äq. Menge  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$  einige Minuten heftig, wodurch das sofort abgeschiedene gelbrote Öl unter fast völliger Entfärbung der Fl. zu einer gelben M. gesteht, und trennt von beigemengtem  $\text{trans-}[\text{MCl}_2]$  (5 bis 10%, bei Anwendung einer alkoh. Lsg. des Selenins oder bei 60° bis 70° weniger), indem man mit Ae. behandelt, in dem sich nur die  $\alpha$ -Verb. löst, filtriert und krist. — Aus Ae., A., Chloroform, Bzl., Eisessig (in denen es ll. ist) gelbe bis gelbrote lange prismatische Kristalle, deren vier Prismenzonen rechte Winkel miteinander bilden. Monoklin. Schmp. 55°. 1 T. löst sich in 1.44 T. Ae. von gewöhnlicher Temp. Aus Gefrierpunktserniedrigungen in Eisessig gef. als Mol.-Gew. 596, 598, 600, 580 (ber. 540). Das zu hohe Mol.-Gew. beruht vielleicht auf der Ggw. von geringen Mengen einer polymeren Form, vielleicht  $[\text{Pt}((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se})_4]\text{PtCl}_4$ . Alkoh.  $\text{KOH}$  reagiert nicht.  $\text{AgNO}_3$  wirkt langsam ein unter B. von  $[\text{M}(\text{NO}_3)_2]$ ,  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  noch langsamer unter B. von  $[\text{M}(\text{SO}_4)]$ . Je 1 Mol.  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{KBr}$  oder  $\text{KJ}$  bilden die Verb.  $[\text{M}(\text{NO}_3)\text{Cl}]$ ,  $[\text{MClBr}]$  oder  $[\text{MClJ}]$ .  $[\text{MClBr}]$  entsteht auch bei überschüssigem  $\text{KBr}$ . Nimmt begehrl. 2 weitere Mol.  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$  auf. Die dabei gebildete Verb. erhält man in Lsg. mit Leichtigkeit bei einige Minuten langem Schütteln. Aber beim freiwilligen Verdunsten der Lsg. krist.  $\text{trans-}[\text{MCl}_2]$ , dem sich jedoch stets etwas  $\text{cis-}[\text{MCl}_2]$  beimengt. PETRÉN (*Dissert.*, 21).

			PETRÉN.	
Pt	195	36.11	36.05	36.07
8C	96	17.78		
20H	20	3.70		
28Se	158	29.26		28.23
2Cl	71	13.15		12.98
$[\text{Pt}((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se})_2\text{Cl}_2]$	540	100.00		13.04

$\beta$  *Mit Mercurichlorid*.  $\text{HgCl}_2, [\text{MCl}_2]$ . — Bzw. *Platoethylselenidchloromercurat*.  $\text{Pt}((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se})_2\text{Cl}_2, \text{HgCl}_2$ . — Aus der Lsg. äq. Mengen  $\text{trans-}$  oder  $\text{cis-}[\text{MCl}_2]$  und  $\text{HgCl}_2$  in Ae. — Hellgelbe Blätter, aus Chloroform hellgelbe rhombische Tafeln. Triklin.  $\alpha = 90^\circ 8'$ ,  $\beta = 69^\circ 59'$ ,  $\gamma = 93^\circ 19'$ .  $A = 90^\circ 50\frac{1}{2}'$ ,  $B = 69^\circ 56'$ ,  $C = 93^\circ 4\frac{1}{2}'$ .  $a\{100\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $\rho\{\bar{1}01\}$ ,  $m\{\bar{1}10\}$ ,  $p\{110\}$ ;  $\rho\{101\}$  nur an einigen wenigen Kristallen. Kurze Prismen nach  $m$ : $p$ , oder sechsseitige Tafeln nach  $c\{001\}$ . (100): (110) =  $69^\circ 0'$ , (100): ( $\bar{1}10$ ) =  $76^\circ 4'$ , ( $\bar{1}10$ ): (110) =  $34^\circ 56'$ , (100): (001) =  $69^\circ 56'$ , (100): ( $\bar{1}01$ ) =  $39^\circ 51'$ , (001): (110) =  $97^\circ 12'$ , (001): ( $\bar{1}10$ ) =  $85^\circ 23'$ . Sehr unbeständig, zerfällt schnell in  $\text{HgCl}_2$  und  $[\text{MCl}_2]$ . Schmp. 84°. — Gef. 23.80% Pt (ber. 24.04). PETRÉN (*Dissert.*, 42).

$\gamma$  *Mit Platochlorid*.  $\text{PtCl}_2, [\text{MCl}_2]$ . — Bzw. *Platoethylselenidchloroplatin*.  $\text{Pt}((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se})_2\text{Cl}_2, \text{PtCl}_2$ . — Man gibt zu wss.  $[\text{M}(\text{NO}_3)_2]$  die ber. Menge  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  und behandelt den gelbroten voluminösen Nd., der sich bald in eine dunkelrote halbfeste klebrige M. verwandelt, mit Chloroform. Dabei löst sich ein Teil leicht und krist. nach dem Verdunsten als butterartige M. (wahrscheinlich Zers.-Prodd.), während die Hauptmenge [die Verb.] viel schwerer l. in Chloroform ist

und daraus krist. — Rote fast quadratische Tafeln. Zers. sich bei etwa  $145^{\circ}$  ohne zu schm. Unl. in den gebräuchlichen Mitteln, außer Chloroform. Etwas l. in sd. A. Sehr beständig gegen  $\text{AgNO}_3$ . Auch  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  zers. selbst bei 10- bis 12-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbad nur teilweise zu  $[\text{M}(\text{SO}_4)]$  (nicht zu  $[\text{Pt}((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se})(\text{SO}_4)]$ ) unter Abscheidung von  $\text{AgCl}$  und  $\text{PtCl}_2$ . Von  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$  werden unter A. leicht 2 Mol. unter B. einer klaren Lsg. aufgenommen. Die Lsg. gibt bei freiwilligem Verdunsten des A. ein Gemenge von trans- und cis- $[\text{MCl}_2]$ . Pyridin bildet ein Gemenge von  $[\text{MCl}_2]$  und  $[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{Cl}_2]$ ; neben sehr wenig  $[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se})\text{Cl}_2]$ . Aus diesem Verhalten geht hervor, daß ein Doppelsalz vorliegt, und nicht die Monammin-Verb.  $[\text{Pt}((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se})\text{Cl}_2]$ . PETRÉN (*Dissert.*, 39).

5. *Nitratchloro-Verbindung.*  $[\text{M}(\text{NO}_3)\text{Cl}]$ . *Cis-* (bzw.  $\alpha$ -) *Verbindung.* — *Bzw. Platosemidiaethylselenidchloronitrat.*  $\text{Pt}((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se})_2\text{ClNO}_3$ . — Man gibt in alkoh. Lsgg. 1 Mol.  $\text{AgNO}_3$  zu trans- oder cis- $[\text{MCl}_2]$ , läßt 24 Stunden stehen, filtriert von  $\text{AgCl}$  ab, läßt freiwillig verdunsten, löst den schwarzen butterartigen Rückstand größtenteils in W. von  $50^{\circ}$  bis  $60^{\circ}$ , filtriert und läßt bei  $50^{\circ}$  bis  $60^{\circ}$  verdunsten. — Gelbbraune halb feste M., die schnell durch Zers. dunkler wird. Ll. in A. und Chloroform; zwl. in W.; unl. in Ae. Zers. sich leicht in alkoh. Lsg., langsam in wss. beim Erhitzen auf dem Wasserbade. PETRÉN (*Dissert.*, 26).

		PETRÉN.				PETRÉN.	
4, $\gamma$	Berechnet	Gefunden	5.	Berechnet	Gefunden		Gefunden
Pt	48.39	47.98	Pt	34.42	36.08		34.20
Se	19.60	19.18	Se	27.90	26.89		
Cl	17.62	17.30	Cl	6.26	6.96		6.82

6. *Dibromo-Verbindung.*  $[\text{MBr}_2]$ .  $\alpha$  *Allein.* *Cis-* (bzw.  $\alpha$ -) *Verbindung.* — *Bzw. Platosemidiaethylselenidbromid.*  $\text{Pt}((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se})_2\text{Br}_2$ . — Man gibt zu  $[\text{M}(\text{NO}_3)_2]$  oder  $[\text{M}(\text{SO}_4)_2]$  (erhalten aus  $[\text{MCl}_2]$  durch  $\text{AgNO}_3$  oder  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ )  $\text{KBr}$ . Oder (viel besser) man schüttelt die ber. Menge  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$  mit  $\text{K}_2\text{PtBr}_4$ -Lsg. Auch durch Behandeln von cis- $[\text{MCl}_2]$  mit überschüssigem  $\text{KBr}$ . — Aus Ae. oder A. und Chloroform gelbrote lange Prismen oder rote dicke Tafeln. Monoklin.  $a:b:c = 1.30558:1:0.92008$ .  $\beta = 80^{\circ} 13'$ .  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $r\{101\}$ ,  $\rho\{\bar{1}01\}$ ,  $p\{110\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $o\{\bar{1}21\}$ . Von sehr wechselndem Aeußeren, doch meist dicke Tafeln nach  $\rho$  ( $\bar{1}01$ ) oder weniger oft nach  $r$  ( $101$ ).  $(100):(101) = 48^{\circ} 20'$ ,  $(101):(\bar{1}01) = 70^{\circ} 14'$ ,  $(\bar{1}00):(\bar{1}01) = 61^{\circ} 28'$ ,  $(101):(011) = 51^{\circ} 28'$ ,  $(011):(\bar{1}21) = 28^{\circ} 27'$ ,  $(\bar{1}21):(\bar{1}10) = 33^{\circ} 53'$ ,  $(\bar{1}0\bar{1}):(\bar{1}10) = 66^{\circ} 12'$ ,  $(\bar{1}01):(011) = 54^{\circ} 54'$ ,  $(011):(\bar{1}10) = 51^{\circ} 59'$ ,  $(10\bar{1}):(\bar{1}10) = 73^{\circ} 7'$ ,  $(\bar{1}01):(\bar{1}21) = 58^{\circ} 50'$ ,  $(\bar{1}21):(\bar{1}2\bar{1}) = 62^{\circ} 20'$ . Schmp.  $75^{\circ}$ . Ll. in Ae. und Chloroform; zwl. in A. (viel schwerer als cis- $[\text{MCl}_2]$ ). Die Lsg. von 0.3175 g in 6.989 g Eisessig zeigt eine Gefrierpunktniedrigung von 0.276°, woraus sich das Mol.-Gew. zu 638 (ber. 629) ergibt. 1 Mol.  $\text{KJ}$  bildet  $[\text{MBrJ}]$ , überschüssiges  $\text{KJ}$   $[\text{MJ}_2]$ .  $\text{AgNO}_3$  und  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  reagieren viel leichter als mit cis- $[\text{MCl}_2]$ . Nimmt leicht 2 weitere Mol.  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$  auf. Die dabei gebildete Verb. kann durch Schütteln leicht in wss. Lsg. erhalten werden, zers. sich aber schnell in  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$  und unverändertes  $[\text{MBr}_2]$ . PETRÉN (*Dissert.*, 27).

				PETRÉN.			
Pt	195	31.00	31.26	30.46	30.94	31.09	31.1
8C	96	15.26					
20H	20	3.19					
2Se	158	25.12			24.00		
2Br	160	25.43			25.30	25.23	25.51
$[\text{Pt}((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se})_2\text{Br}_2]$	629	100.00					

$\beta$  *Mit Platobromid.*  $\text{PtBr}_2[\text{MBr}_2]$ . — *Bzw. Platöethylselenidbromoplatinid.*  $\text{Pt}((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se})_2\text{Br}_2\text{PtBr}_2$ . — Aus  $\text{K}_2\text{PtBr}_4$  und  $[\text{M}(\text{NO}_3)_2]$ . — Aus Chloroform Kristalle, die etwas dunkler rot und größer als die von 4,  $\gamma$ ) sind. Zers.

sich bei ungefähr 130° ohne zu schm. Das Mol.-Gew. ergibt sich aus der Gefrierpunktserniedrigung 0.33° einer Lsg. von 0.344 g in 16.788 g Bromoform zu 1069 (ber. 984). Von gleichen Löslichkeitsverhältnissen und Eigenschaften wie 4,  $\gamma$ ). PETRÉN (*Dissert.*, 40).

			PETRÉN.	
2Pt	390	39.63	40.34	39.31
8C	96	9.76		
20H	20	2.03		
2Se	158	16.06		15.87
4Br	320	32.52	32.42	32.36
PtBr <sub>2</sub> ·[Pt((C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Se) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> ]		984	100.00	

7. Chlorobromo-Verbindung. [MClBr]. — *Cis-* (bzw.  $\alpha$ -) *Verbindung*. — *Bzw. Platosemidiaethylselenidchlorobromid*. Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se)<sub>2</sub>ClBr. — Aus alkoh. Lsg. von *trans-* oder *cis-*[MCl<sub>2</sub>] durch wss. KBr. — Gelbroter kristallinischer Nd., aus Ae. oder einem Gemisch von A. und Chloroform rote Tafeln oder lange Prismen. Monoklin.  $a:b:c = 1.31985:1:0.92927$ .  $\beta = 80^\circ 22'$ .  $r\{101\}$ ,  $\rho\{101\}$ ,  $p\{110\}$ ,  $o\{121\}$ . Entweder dicke Tafeln nach  $\rho(\bar{1}01)$  oder prismatisch nach der *b*-Achse (Epidiohabitus).  $(101):(\bar{1}01) = 70^\circ 1'$ ,  $(101):(110) = 106^\circ 52'$ ,  $(101):(110) = *66^\circ 26'$ ,  $(110):(\bar{1}\bar{1}0) = 105^\circ 42'$  (ber.),  $(\bar{1}01):(\bar{1}21) = 58^\circ 51'$ ,  $(\bar{1}21):(12\bar{1}) = 68^\circ 18'$ ,  $(12\bar{1}):(110) = *33^\circ 46'$ . Schmp. 65°. Ll. in Chloroform und Ae., etwas schwerer l. in Alkohol. PETRÉN (*Dissert.*, 24).

				PETRÉN.	
Pt	195	33.36	33.02	32.79	33.47
8C	96	16.42			
20H	20	3.42			
2Se	158	27.04	25.80		
Cl	35.5	6.08	5.83	5.52	5.57
Br	80	13.68	14.07	14.33	13.90
[Pt((C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Se) <sub>2</sub> ClBr]		584.5	100.00		

8. Dijodo-Verbindung. [MJ<sub>2</sub>]. *Cis-* (bzw.  $\alpha$ -) *Verbindung*. — *Bzw. Platosemidiaethylselenidjodid*. J.Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se)<sub>2</sub>J. — Man gibt KJ zur Lsg. von [M(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] oder [M(SO<sub>4</sub>)] (erhalten aus [MCl<sub>2</sub>] durch AgNO<sub>3</sub> oder Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Oder (besser) man behandelt [MBr<sub>2</sub>] oder [MCl<sub>2</sub>] mit KJ. — Aus alkoh. Lsg. hellroter Nd., aus A.-Chloroform-Lsg. dunkelrote Tafeln. Monoklin.  $a:b:c = 1.47978:1:0.99535$ .  $\beta = 89^\circ 59'$ .  $a\{100\}$ ,  $p\{110\}$ ,  $r\{101\}$ ,  $\rho\{101\}$ . Tafelförmig nach  $\rho\{101\}$ .  $(100):(101) = 55^\circ 56'$ ,  $(101):(\bar{1}01) = *67^\circ 7'$ ,  $(100):(\bar{1}01) = 56^\circ 57'$ ,  $(100):(110) = *55^\circ 57'$ ,  $(001):(\bar{1}\bar{1}0) = *71^\circ 47'$ ,  $(\bar{1}01):(\bar{1}\bar{1}0) = 72^\circ 6'$ . Ll. in Chloroform. Viel weniger l. in A. und Ae. als [MBr<sub>2</sub>]. PETRÉN (*Dissert.*, 30).

	Berechnet	PETRÉN. Gefunden	
Pt	26.97	26.99	26.83
J	35.13		34.75

9. Chlorojodo-Verbindung. [MClJ]. *Cis-* (bzw.  $\alpha$ -) *Verbindung*. — *Bzw. Platosemidiaethylselenidchlorojodid*. Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se)<sub>2</sub>ClJ. — Aus alkoh. *cis-*[MCl<sub>2</sub>] und 1 Mol. wss. KJ. — Hellroter kristallinischer Nd.; aus A.-Chloroform-Lsg. dunkelrote lange prismatische Kristalle. Schmp. 37°. Sl. in Chloroform und Ae.; schwerer l. in Alkohol. PETRÉN (*Dissert.*, 25).

			PETRÉN.	
Pt	195	30.88		31.09
8C	96	15.20		
20H	20	3.17		
2Se	158	25.02		24.17
Cl	35.5	5.62		5.48
J	127	20.11		20.13
[Pt((C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Se) <sub>2</sub> ClJ]		631.5	100.00	

10. *Bromojodo-Verbindung*.  $[\text{MBrJ}]$ . *Cis-* (bzw.  $\alpha$ -) *Verbindung*. — *Bzw. Plato-*  
*semidiaethylselenidbromojodid*.  $\text{Pt}((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se})_2\text{BrJ}$ . — Aus alkoh.  $[\text{MBr}_2]$  und wss.  
KJ (1 Mol.) — Hellroter kristallinischer Nd.; aus A. und Chloroform ge-  
wöhnlich rote Tafeln. Monoklin.  $a:b:c = 1.1527:1:0.97926$ .  $\beta = 88^\circ 18'$ .  $a[100]$ ,  
 $r[101]$ ,  $\rho[\bar{1}01]$ ,  $p[\bar{1}10]$ . Gewöhnlich tafelförmig nach  $\rho[\bar{1}01]$ , seltener prismatisch  
nach der b-Achse.  $(100):(101) = 55^\circ 47'$ ,  $(101):(\bar{1}01) = *64^\circ 50'$ ,  $(\bar{1}00):(\bar{1}01) = 59^\circ 23'$ ,  
 $(100):(110) = *56^\circ 32'$ ,  $(101):(110) = 72^\circ 30'$  (angenähert),  $(10\bar{1}):(110) = *73^\circ 45'$ . Ebene  
der optischen Achsen in  $\rho[\bar{1}01]$ , die erste (negative) Bisectrix meist ungefähr senkrecht  
dazu. Achsenwinkel in Glas  $52^\circ 30'$ . Dispersion  $\rho > \nu$ . Zwl. in Ae. und A.; ll. in  
Chloroform. Schmp.  $67^\circ$ . — Gef. 28.96% Pt, 30.11 Br + J (ber. 28.84, 30.63).  
PETRÉN (*Dissert.*, 29).

11. *Dirhodano-Verbindung*.  $[\text{M}(\text{SCN})_2]$ . *Trans-* (bzw.  $\beta$ -) *Verbindung*. —  
*Bzw. Platoethylselenidrhodanid*.  $\text{Pt}((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se})_2(\text{SCN})_2$ . — Man gibt  $\text{KSCN}$  zu  $[\text{M}(\text{SO}_4)]$ -  
Lsg. — Rotes Oel, das bald zu einer gelbroten harzigen M. geseht, nach  
dem Reinigen durch Umkristallisieren aus Chloroform gelbe kurze stab-  
förmige Kristalle. Schmp.  $63^\circ$ . Fast unl. in A. und Ae. — Gef. 33.86% Pt,  
11.55 S (ber. 33.33, 10.94). PETRÉN (*Dissert.*, 37).

12. *Chromato-Verbindung*.  $[\text{M}(\text{CrO}_4)]$ . *Trans-* (bzw.  $\beta$ -) *Verbindung*. —  
*Bzw. Platoethylselenidchromat*.  $\text{Pt}((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se})_2\text{CrO}_4$ . — Aus  $[\text{M}(\text{NO}_3)_2]$ -Lsg. durch  
 $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . — Braunrotes klebriges Prod. L. in Chloroform; daraus auch bei  
mehrfachem Lösen nicht kristallisierbar. — Gef. 45.62% Pt +  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (ber. 46.32).  
PETRÉN (*Dissert.*, 37).

### A<sup>6</sup>. Phosphorverbindungen.

#### $[\text{Pt}(\text{PZ}_3)_2\text{X}_2]$ .

a) *Dichlorodiphosphortrihydroxydplatin*.  $[\text{Pt}(\text{P}(\text{OH})_3)_2\text{Cl}_2]$ .  
— *Bzw. Diphosphochloroplatinige Säure*. — Man läßt  $[\text{Pt}(\text{P}\text{Cl}_3)_2\text{Cl}_2]$  neben W. unter  
einer Glocke bei niederer Temp. (im Winter) stehen, bis es zu einer hell-  
gelben sirupösen Fl. zerfließen ist, und bringt diese in die Leere über  
 $\text{CaO}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — Homogene M. von hellgelben äußerst zerfließlichen  
Nadeln. Erhitzen führt in  $[\text{Pt}(\text{P}(\text{OH})_3)\text{Cl}(\text{OP}(\text{OH})_2)]$  über. Sll. in Wasser.  
P. SCHÜTZENBERGER mit C. FONTAINE (*Bull. soc. chim.* [2] 18, (1872) 154;  
s. a. [2] 17, (1872) 482).

	Berechnet	SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE.		
		Gefunden		14.41
Pt	45.60	44.77	45.94	
P	14.35			
Cl	16.43		16.20	

b) *Di-x-diphosphortrihalogenidplatin*.  $[\text{Pt}(\text{P}\text{X}_3)_2\text{X}_2]$ . b<sup>1</sup>) *Di-*  
*chlorodiphosphortrichloridplatin*.  $[\text{Pt}(\text{P}\text{Cl}_3)_2\text{Cl}_2]$ . — *Bzw. Hexachlorodiphosphoplatin-*  
*chlorid*. — Ist wahrscheinlich als *Trans-Verb.* konstituiert. A. ROSENHEIM u. W. LOEWEN-  
STAMM (*Z. anorg. Chem.* 37, (1903) 397). — 1. Man erhitzt  $\text{PtCl}_2$  mit über-  
schüssigem  $\text{PCl}_3$  ohne Lösungsmittel. ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM (*a. a. O.*,  
396). — 2. Man gibt zur Suspension von  $\text{PtCl}_2$  in trockenem  $\text{CCl}_4$  4 Mol.  
 $\text{PCl}_3$  und läßt die Lsg. kristallisieren. ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM. —  
3. Man gibt  $\text{PCl}_3$  zu  $[\text{Pt}(\text{P}\text{Cl}_3)_2\text{Cl}_2]$ . ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM. —  
4. Man löst in der Wärme  $[\text{Pt}(\text{P}\text{Cl}_3)_2\text{Cl}_2]$  in überschüssigem  $\text{PCl}_3$ , läßt er-  
kalten, befreit die Kristalle durch Dekantieren von sie benetzendem  
 $\text{PCl}_3$ , wäscht mit wenig Bzl. und trocknet im Luftstrom bei  $100^\circ$ . Die

Mutterlauge kann beim Konz. weitere Mengen der Verb. liefern. G. QUESNEVILLE (*Monit. scient.* [3] 6, (1876) 660). — 5. Man löst [Pt(PCI<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> oder das bei Einw. von PCI<sub>5</sub> auf Pt entstehende Rohprod. in überschüssigem h. PCI<sub>3</sub>, gießt die gelbe Lsg. noch h. ab, wäscht die beim Erkalten ausgeschiedenen Kristalle mit etwas k. Bzl. oder Chloroform und trocknet sie im Luftstrom bei 100°. SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE (*Bull. soc. chim.* [2] 17, (1872) 491). — 6. Man vermischt die Lsg. von 1 Mol. [Pt(PCI<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> in h. Bzl. mit 1 Mol. PCI<sub>3</sub>. SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE. — 7. Die Verbb [Pt(CO)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> und [Pt(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] entwickeln bei Zusatz von überschüssigem PCI<sub>3</sub> Kohlenoxyd und liefern Kristalle der Verb. SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE. — Hellgelbe Kristalle mit sämtlichen von SCHÜTZENBERGER angegebenen Eigenschaften. ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM. Zeisiggelbe, ziemlich große, anscheinend monokline Kristalle. Schm. gegen 160°. Zers. sich bei höherer Temp. unter Abgabe von PCI<sub>3</sub>. Unverändert l. in Bzl., SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE, QUESNEVILLE, Toluol, PCI<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub> und Chloroform. W. zers. lebhaft unter B. von HCl und [Pt(P(OH)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. Steigt hierbei die Temp. über 120° bis 120°, so wird [Pt(P(OH)<sub>3</sub>)Cl(OP(OH)<sub>2</sub>)] gebildet. Alkohole bewirken, dem W. entsprechend, die B. von HCl und Aethern von [Pt(P(OH)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE. Lösen in Eisessig verändert völlig, möglicherweise infolge der B. des zweiten Isomeren, also wohl der cis-Verbindung. ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM (*a. a. O.*, 398, *Fußnote*).

ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM. SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE.

	nach		(2)				
Pt	198	36.40	36.50	37.00	35.68	36.27	
P	62	11.40	11.35	11.48			11.38
8Cl	284	52.20					52.29

[Pt(PCI<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] 544 100.00

b<sup>2</sup>) *Dibromodiphosphortribromidplatin*. [Pt(PBr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>]. — Man erhitzt fein gepulvertes [Pt(PBr<sub>3</sub>)Br<sub>2</sub>]<sub>2</sub> im Rundkölbchen mit überschüssigem PBr<sub>3</sub> am Rückflußkühler ohne Anwendung eines Lösungsmittels, unterbricht die Rk., sobald die M. hellgelb geworden ist, filtriert, wäscht mit Bzl. und analysiert schnell. — Das trockne raucht stark an der Luft. — Gef. 23.43% Pt, 8.68 P, 68.15 Br (ber. 21.74, 6.91, 71.35). A. ROSENHEIM u. W. LEVY (*Z. anorg. Chem.* 43, (1905) 43).

c) *Dichloroditrialkylphosphinplatin*. [Pt(P(C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>X<sub>2</sub>].

c<sup>1</sup>) *Dichloroditrimethylphosphinplatin*. [Pt(P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. α) *Trans-Verbindung*. — *Bzw. Weißes*. — Hat die Formel Pt(P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. C. W. BLOMSTRAND (*Ber.* 4, (1871) 51). S. a. H. KOLBE (*J. prakt. Chem.* [2] 2, (1870) 217). — Darst. und Eigenschaften wie bei trans-[Pt(P(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] [s. dieses]. — Gef. 17.36% C, 4.47 H (ber. 17.18, 4.28). A. CAHOURS u. H. GAL (*Compt. rend.* 71, (1870) 208; *Ann.* 156, (1870) 302; *Bull. soc. chim.* [2] 14, (1870) 387; *J. prakt. Chem.* [2] 2, (1870) 460 [II]).

β) *Cis-Verbindung*. — *Bzw. Gelbes*. — Hat nach BLOMSTRAND die Formel ClPt. P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.Cl. S. a. KOLBE. — Darst. und Eigenschaften wie bei cis-[Pt(P(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. — Aus A. schwefelgelbe undurchsichtige, aus Ae. bernsteingelbe durchsichtige Prismen. L. in mit Trimethylphosphin versetztem W. Die Lsg. scheidet nach dem Abdampfen ein kristallisierbares Prod., [Pt(P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>], ab. CAHOURS u. GAL (II).



	Berechnet	CAHOURS u. GAL.	
		Gefunden	
Pt	46.98		46.35
C	17.18	17.56	
H	4.28	4.61	
Cl	16.96		16.68

c<sup>2</sup>) *Di-x-ditriaethylphosphinplatin*. [Pt(P(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>X<sub>2</sub>]. 1. *Dichloro-Verbindung*. [Pt(P(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. α) *Trans-Verbindung*. — *Bzw. Weißes*. — Wegen der Konstitution und Konfiguration s. A. WERNER (*Z. anorg. Chem.* 3, (1893) 318), BLOMSTRAND, KOLBE und P. T. CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 10, (1872) No. 9, 84). — 1. Bildet sich neben der cis-Verb. [s. diese] bei deren Darst. — 2. Man verdunstet schnell die Lsg. der cis-Verb. in wenig mit Triaethylphosphin versetztem W. — 3. Man tropft Triaethylphosphin zu der Lsg. der cis-Verb. in wasserfreiem Ae. — Nach (2) weiße nadelförmige, selbst nach dem Trocknen weiche Kristalle, nach (3) schön weißer Nd. Die Kristalle nach (2) sind gleich nach der Darst. in k. W. völlig l., nach einiger Zeit nur noch teilweise l. unter Hinterlassung eines reichlichen weißen kristallinischen Rückstands. Wenn man die Lsg. einige Zeit kocht, so scheidet sich ein weißes kristallinisches, dem eben erwähnten Rückstand gleiches, in sd. A. l. und daraus beim Erkalten in kleinen Prismen kristallisierendes Prod. ab. Absorbiert 1 Mol. Brom. A. CAHOURS u. H. GAL (*Compt. rend.* 70, (1870) 901; *Z. Chem.* [2] 6, (1870) 350; *Ann.* 155, (1870) 223 [I]). [In *Ber.* 3, (1870) 800 ist die Verb. infolge eines Druckfehlers als [PtP(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>] angegeben.]

	CAHOURS u. GAL.					
	Berechnet		Gefunden		Gefunden	
Pt	38.97	38.66				37.93
P	12.33					
C	28.63	28.39	28.34	28.33		28.45
H	5.96	6.04	5.92	6.03		5.98
Cl	14.11		13.91			14.08
[Pt(P(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	100.00					

β) *Cis-Verbindung*. — *Bzw. Gelbes*. — Wegen der Konstitution und Konfiguration s. WERNER, BLOMSTRAND, CLEVE, KOLBE. — Hierher gehört wohl die schön kristallisierende Verb. dieser Zus., die A. W. HOFMANN (*Ann.* 103, (1857) 357) [nähere Angaben fehlen] durch Einw. von PtCl<sub>4</sub> auf alkoh. Triaethylphosphin erhielt. — 1. Man kocht wss. PtCl<sub>4</sub> mit einem geringen Ueberschuß von Triaethylphosphin, verdunstet, krist. aus sd. gesättigter alkoh. Lsg. um und trennt von dem stets gleichzeitig, bisweilen in ganz geringer Menge, gebildeten trans-[MCl<sub>2</sub>] durch Behandlung mit Ae., der β) löst, α) nicht. CAHOURS u. GAL (*Compt. rend.* 70, (1870) 899, 1380; *Ann.* 155, (1870) 355). — 2. Aus PtCl<sub>2</sub> und Triaethylphosphin nur unter Anwendung einiger Vorsichtsmaßregeln. CAHOURS u. GAL. — Aus A. schwefelgelbe sehr spröde, aus Ae. beim langsamen Verdunsten bernsteingelbe völlig durchsichtige harte voluminöse Prismen. CAHOURS u. GAL. Monoklin. a:b:c = 1.1226 : 1 : 1.2994; β = 121° 44'. SELLA (*Mem. di Torino* [II] 20, (1863) 391). Das von SELLA untersuchte Präparat war von HOFMANN dargestellt und hatte die Formen m{110}, c{001}, nicht immer ρ{101} und ξ{112}. Das von CAHOURS u. GAL erhaltene Prod. zeigt nach DES CLOIZEAUX (*Compt. rend.* 70, (1870) 897; *Ann.* 155, (1870) 223, 355) nur die einfache Kombination m{110}, c{001}. (110): (110) = \*87° 20', (110):(001) = \*67° 38', (101):(001) = \*68° 20', (101):(110) = 64° 27', (112):(001) = 46° 50', (112):(110) = 70° 12', (112):(101) = 45° 21', (112):(112) = 65° 50'. SELLA. (Winkelmessungen von DES CLOIZEAUX im Original.) Deutliche Spaltbarkeit nach m{110}. Negative Doppelbrechung. Achsenebene senkrecht zu b{010}. Die erste Mittellinie liegt zwischen den Normalen zu {001} und {102}. Hellgelb. SELLA; DES CLOIZEAUX. Nach P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig 1910, III, 43; s. a. 1906, I, 256). D.<sup>10</sup> 1.50. Schm. bei 150°. Bei 250° noch nicht zers. Unl. in W.; l. darin bei Zusatz von Triaethylphosphin zu einer Lsg., die bei Anwesenheit von wenig W.

beim schnellen Verdunsten die cis-Verb. kristallisieren läßt. Zll. in sd. A.; fast unl. in k. A.; zll. in Ae. NH<sub>3</sub> oder Amine in alkoh. Lsg. liefern beim Erhitzen im zugeschm. Rohr schön kristallisierende Prodd. Br wird zu 1 Mol. absorbiert unter B. kleiner orangeroter in A. selbst bei Siedehitze kaum 1. Kristalle. J liefert ähnlich Verb. in gelben langen seidenartigen Nadeln. KBr oder KJ, KHS oder KC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub> in abs. A. scheiden aus einer alkoh. Lsg. der Verb. KCl ab. Die Lsg. hinterläßt dann beim Verdunsten sehr schön kristallisierende Verb. Von ihnen bildet das Bromid lebhaft gelbe stark glänzende Prismen, das Jodid hellorangeartige Prismen, das Sulhydrat bernsteingelbe lange durchsichtige Nadeln, das Acetat völlig farblose durchsichtige ziemlich große Prismen. CAHOURS u. GAL.

	CAHOURS u. GAL.				
Pt	38.97		38.51	37.69	38.75
P	12.33				
C	28.63	28.15		28.05	28.43
H	5.96	5.92		6.12	5.86
Cl	14.11		13.74		14.05
[Pt(P(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	100.00				

2. *Diphenylmercaptido-Verbindung*. [Pt(P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(SC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]. — Man behandelt die ammoniakalische Lsg. 1. des ersten oder 2. zweiten Isomeren von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(P(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] mit Phenylsulhydrat. — Blaßgelbe kleine nadelförmige Kristallaggregate. — Gef. nach (1) 30.84% Pt (ber. 30.04). P. KLASON u. J. WANSELIN (*J. prakt. Chem.* [2] 67, (1903) 42).

d) Di-x-ditrialkylphosphitplatin. [Pt(P(OC<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>X<sub>2</sub>].  
 d<sup>1</sup>) Di-x-ditrimethylphosphitplatin. [Pt(P(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>X<sub>2</sub>]. 1. *Dichloro-Verbindung*. [Pt(P(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. — Hat auf Grund der Mol.-Gew.-Best. [s. unten] die einfache Formel. A. ROSENHEIM u. W. LOEWENSTAMM (*Z. anorg. Chem.* 37, (1903) 399). — 1. Man läßt Methylalkohol auf [Pt(PCI<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] wirken, ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM; löst es unter Kühlung in kleinen Anteilen in reinem wasserfreien Methylalkohol, fügt zur Lsg. viel W., filtriert und wäscht. P. SCHÜTZENBERGER mit C. FONTAINE (*Bull. soc. chim.* [2] 18, (1872) 157; s. a. 17, (1872) 493). — 2. Man verfährt ähnlich wie bei [Pt(P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] mit P(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM (*a. a. O.*, 405). — Nach (1) weiße feine kristallinische, aus A. lange schöne prismatische abgeplattete Nadeln. SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE. Nach (2) weiße abgeplattete Nadeln. ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM. Schm. in der Wärme unter Zers. Fast unl. in W.; l. in A., Holzgeist, Ae. und Benzol. SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE. Sdp.-Best. in Bzl. ergeben das Mol.-Gew. 571, 478, 516 (ber. 513.8). ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM.

	Berechnet	SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE.		ROSENHEIM
		Gefunden		u. LOEWENSTAMM.
		nach	(1)	(1)
Pt	38.1		39.1	38.12
P	12.01		12.7	
C	13.95	14.02		
H	3.48	3.48		
Cl	13.7		12.95	

2. *Dibromo-Verbindung*. [Pt(P(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>]. — Infolge einer fehlerhaften Best. des Br gaben ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM (*a. a. O.*, 402, *Fußnote*) der Verb. ursprünglich die falsche Formel O<sub>2</sub>Pt(P(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Br. A. ROSENHEIM u. W. LEVY (*Z. anorg. Chem.* 43, (1905) 44). — 1. Man läßt PBr<sub>5</sub> bei etwa 250° auf Platinschwarz wirken, behandelt die rotbraune Schmelze mit wasserfreiem Methylalkohol und krist. aus Bzl. oder Methylalkohol um. ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM. — 2. Man läßt

Methylalkohol auf [Pt(PBr<sub>3</sub>)Br<sub>2</sub>]<sub>2</sub> unter Eiskühlung wirken und krist. aus sd. Methylalkohol um. ROSENHEIM u. LEVY. — 3. Aus Methylalkohol und [Pt(PBr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>]. ROSENHEIM u. LEVY. — Nach (1) weiße sechsseitige Tafeln, ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM, nach (2) und (3) weiße durchsichtige Plättchen. Schmp. 136°. ROSENHEIM u. LEVY.

	ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM.		ROSENHEIM u. LEVY.	
	Berechnet	nach	(1)	(2)
Pt	32.92	32.63	32.73	32.63
P	10.28		10.51	9.94
C	11.65		12.13	11.56
H	2.91		3.14	2.56
Br	26.53			26.04 26.56

d<sup>2</sup>) *Dichloroditriaethylphosphitplatin*. [Pt(P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. — Nach SCHÜTZENBERGER (*Compt. rend.* 70, (1870) 1415) *Hexoacethylidiphosphoplatinchlorid*. — 1. Man gibt zu einer am Rückflußkühler sd. Suspension von PtCl<sub>2</sub> in trockenem Bzl. unter Durchleiten von H allmählich P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, filtriert nach dem Lösen des PtCl<sub>2</sub> von geringen Mengen Pt ab, engt die farblose Lsg. unter fortgesetztem Einleiten von CO<sub>2</sub> auf dem Wasserbade etwas ein und läßt erkalten. ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM (*a. a. O.*, 404). — 2. Man löst [Pt(PCI<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] in abs. A., fügt W. zu, dekantiert das Oel ab und läßt bei niedriger Temp. kristallisieren. P. SCHÜTZENBERGER mit C. FONTAINE (*Bull. soc. chim.* [2] 18, (1872) 158 [II]; s. a. 17, (1872) 493 [I]). — 3. Aus [Pt(PCI<sub>3</sub>)(P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>] und abs. Alkohol. SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE (II, 105). — Nach (1) weiße Nadeln, ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM, nach (2) farblose prismatische Kristalle von etwas butterähnlicher Konsistenz. Schm. bei mäßiger Wärme und gibt beim langsamen Erkalten, wenn man vor dem völligen Erstarren die überschüssige Fl. abgießt, voluminöse prismatische monokline oder trikline Kristalle. Zeigt in hohem Grade Ueberschmelzung. Wärme zers. unter B. von Aethylen und Aethylchlorid und Hinterlassung eines Rückstands von Pt und P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE (II, 158). Wss. NH<sub>3</sub> gibt beim Verdampfen in der Leere [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>. SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE (I, 386).

	ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM.		SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE.	
	nach	(1)	(2)	
Pt	197	32.83	33.01	32.82
2P	62	10.33	10.74	10.7
6O	96	16.00		
12C	144	24.00		23.05 23.36
30H	30	5.00		5.26 5.21
2Cl	71	11.83	11.97	11.52
[Pt(P(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	600	100.00		

e) *Dichloroditriphenylphosphitplatin*. [Pt(P(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. — Man läßt Triphenylphosphit auf PtCl<sub>2</sub> einwirken und krist. aus h. A. um. — Weiße schöne Kristalle. Schmp. 155°. Wl. in Alkohol. ROSENHEIM u. LEVY (*a. a. O.*, 42).

	ROSENHEIM u. LEVY.	
	Berechnet	Gefunden
Pt	22.01	22.05 22.08
P	7.00	7.53
C	48.76	48.62
H	3.38	3.77
Cl	8.01	8.22

f) Dichloroditrisilberphosphitplatin. [Pt(P(OAg)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. — *Bzw. Silberdiphosphochloroplatin*. — Wird als dargestellt erwähnt von P. SCHÜTZENBERGER (*Compt. rend.* 70, (1870) 1415).

### A<sup>7</sup>. Arsenverbindung.

Dichloroditriaethylarsinplatin. [Pt(As(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. α) *Trans-Verbindung*. — *Bzw. Blaugelbes*. — Man löst die bei der Darst. der cis-Verb. vom Ae. ungel. gebliebenen Anteile (mit Leichtigkeit) in sd. A. und läßt erkalten. — Stark blaßgelbe lange Prismen, bei sehr langsamem Erkalten (bei Anwendung von etwa 10 g Substanz) bis mehrere cm lange dünne Prismen. Sonstige Eigenschaften wie bei der cis-Verbindung. A. CAHOUS u. H. GAL (*Compt. rend.* 71, (1870) 208; *Ann.* 156, (1870) 304; *J. prakt. Chem.* [2] 2, (1870) 460; *Bull. soc. chim.* [2] 14, (1870) 387).

β) *Cis-Verbindung*. — *Bzw. Bernsteinengelbes*. — Hierher gehört wohl die schön kristallisierende Verb., die A. W. HOFMANN (*Ann.* 103, (1857) 357) [nähere Angaben fehlen] aus PtCl<sub>4</sub> und alkoh. Triaethylarsin erhielt. — Man tropft zu einer mit dem gleichen Vol. A. vermischten konz. wss. PtCl<sub>4</sub>-Lsg. Triaethylarsin, indem man nach jedem Zusatz stark schüttelt, läßt die unter erheblicher Wärmeentwicklung von Dunkelbraun allmählich in schwach Bräunlichgelb übergegangene Fl. erkalten, löst die schwefelgelben Kristalle in Ae., filtriert und läßt zur Kristallisation stehen. — Bernsteinengelbe dicke völlig durchsichtige, mit der entsprechenden Phosphin-Verb. isomorphe Kristalle. Beim Arbeiten mit etwa 10 g Substanz erhält man voluminöse, mindestens 1 cm große sehr gut ausgebildete, aus sd. A. schwefelgelbe undurchsichtige dünnere Prismen. KBr, KJ und Kaliumacetat in alkoh. Lsg. wirken wie auf die entsprechende Triaethylphosphin-Verb. Verhält sich von dieser verschieden darin, daß es sich nicht unter denselben Umständen in die hellere trans-Verb. umwandelt. Vereinigt sich mit Triaethylarsin zu [Pt(As(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>. CAHOUS u. GAL.

α)	CAHOUS u. GAL.		β)	CAHOUS u. GAL.		
Pt	32.83	32.48	Pt	32.83	32.60	
As	25.04		As	25.04		
C	24.38	24.42	C	24.38	23.98	24.19
H	5.01	5.09	H	5.01	5.08	5.11
Cl	12.04	12.12	Cl	12.04	12.15	
[Pt(As(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]			100.00	[Pt(As(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]		
				100.00		

### A<sup>8</sup>. Antimonverbindung.

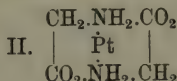
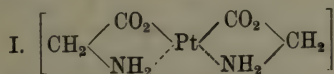
Dichloroditriaethylstibinplatin. [Pt(Sb(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. — Aus PtCl<sub>4</sub> und alkoh. Triaethylstibin. — Schön krist. HOFMANN.

### A<sup>9</sup>. Innere Komplexverbindungen.

*Uebersicht:* a) Diacetamidoplatin, [Pt(NH.CO.CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].H<sub>2</sub>O, S. 603. — b) Diamidoacetatoplatin, [Pt(NH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], S. 603. — c) Di-α-amidopropionatoplatin, [Pt(NH<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub>.CH.CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], S. 604. — d) Platoglyoximin-Verbb., S. 604. — e) Thioglykolato-Verbindungen, S. 605. — f) Dithiodiglykolato-Verbindungen, S. 610. — g) Dixanthogenatoplatin, [Pt(S.CS.OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>], S. 615.

a) Diacetamidoplatin. [Pt(NH.CO.CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], H<sub>2</sub>O. — *Bzw. Platoacetamid. Platinblau.* — 1. Man läßt gleiche Teile von Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und gelbem [Pt(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] in der fünffachen Menge W. unter mehrstündigem Schütteln bei Zimmer-Temp. aufeinander wirken, vermischt, wenn die Blaufärbung nicht mehr zunimmt, mit dem zehnfachen Vol. Methylalkohol, filtriert, fällt mit überschüssigem reinen Ae., wiederholt dieses Verf., fügt langsam Ae. zu (zur Kristallisation ist die Anwesenheit von etwa 0.1% freier H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> günstig) und trocknet über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. — 2. Aus K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> und Acetamid in wss. Lsg. bildet sich nach Zusatz von AgNO<sub>3</sub> allmählich dieselbe Blaufärbung. Auch ohne Ggw. von Ag-Salz verbinden sich PtCl<sub>2</sub> und Acetamid zu intensiv violetten noch nicht untersuchten Stoffen. — Tiefblau mit roten Reflexen. Die Lichtabsorption erstreckt sich auf das äußere weniger brechbare Rot und auf das Gelb in der Nähe der Na-Linie. Die blaue wss. Lsg. ist beständig in Ggw. von verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Essigsäure, NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und NaHCO<sub>3</sub> und folglich nicht kolloider Natur. Die Gefrierpunktserniedrigung in wss. Lsg. ergibt das Mol.-Gew. 334 (ber. 329). Nach Vermischen mit starker HCl und Zugabe der ber. Menge KCl krist. beim Eindunsten in der Leere über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 90% des gesamten-Pt-Gehalts als K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> aus, sodaß das Pt als Pt<sup>+</sup> in der Verb. enthalten sein muß. — Gef. 59.02% Pt, 8.30 N, 14.78 C, 3.16 H (ber. 59.21, 8.54, 14.59, 3.07). K. A. HOFMANN u. G. BUGGE (*Ber.* 41, (1908) 312).

b) Diamidoacetatoplatin. [Pt(NH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]. — *Bzw. Platoglycin.* — Hat die Konstitutionsformel I., H. LEY u. K. FICKEN (*Ber.* 45, (1912) 379), die Formel (HOCO.CH<sub>2</sub>.NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Pt oder eigentlich wohl II. G. WALLIN (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 49, (1892) 23).



— 1. Man erwärmt die Lsg. von etwa 3 Mol. Glycin (oder Glycinchlorid und KOH) mit etwa 1 Mol. K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> auf dem Wasserbade, gibt K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bis zur alkal. Rk. hinzu, erwärmt wiederum, bis die Lsg. gelb wird, zers. das in der Lsg. befindliche Platoglycinchlorid vollständig mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, läßt abkühlen, filtriert und läßt auskristallisieren. Dabei scheidet sich neben dem meisten KCl auch etwas von der Verb. ab. Die Mutterlauge verwendet man zu einer neuen Darst. Das Prod. ist meist genügend rein. Völlig rein erhält man es aus [Pt(COOH.CH<sub>2</sub>.NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] durch Alkali. WALLIN (*a. a. O.*, 23). — 2. Man kocht eine Lsg. von K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> (1 Mol.) mit Glykokoll (2 Mol.) und filtriert. Durch Einengen der Lsg. erhält man eine weitere Menge der Verb., bis sich endlich auch eine geringe Menge eines gelben Salzes [? Kaliumplatinchloroglycin, [Pt(NH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>]K, (s. bei den Salzen des Typus [PtAX<sub>3</sub>]M)] ausscheidet. Bei überschüssigem Glykokoll entsteht die Verb. fast quantitativ, wobei die Lsg. beinahe farblos wird. LEY u. FICKEN. — Nach (1) gewöhnlich silberglänzende kleine Schuppen, bisweilen größere Prismen oder lange seidenähnliche Nadeln. WALLIN (*a. a. O.*, 26). Nach (2) weiße Kristallblättchen. LEY u. FICKEN. Unl. in k., WALLIN, wl. in w. W., WALLIN, LEY u. FICKEN; ebenso in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. L. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu einer schwach gelblichen Lsg., aus der nach einigem Stehen wieder ein Pt enthaltendes Salz auskrist. LEY u. FICKEN. Schwach basischer Charakter. Halogenwasserstoffsäuren (außer HF) führen in die Halogenide über, die beim andauernden Kochen die Säure wieder abgeben. Unl. in verd. Sauerstoffsäuren. Starke H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zers. zu einem braunen, starke HNO<sub>3</sub> unter Oxydation zu einem roten Prod. L. in nur überschüssigem KOH, unl. in der äq. Menge außer bei starker Verd. In der Lsg. wird beim Erwärmen PtO<sub>2</sub> gebildet. WALLIN.

			WALLIN.		LEY u. FICKEN.	
			(1)	(2)	(1)	(2)
Pt	195	56.85	56.81	56.89	56.86	56.75
2N	28	8.13		8.47		8.44
8H	8	2.33		2.75		
4C	48	14.00		14.32		
4O	64	18.69				
[Pt(NH <sub>2</sub> .CH <sub>2</sub> .CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	343	100.00				

c) Di- $\alpha$ -amidopropionatoplatin. [Pt(NH<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub>.CH.CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]. — *Bzw. Platin- $\alpha$ -alanin.* — Aus K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> und überschüssigem Alanin. — Weiße stark glänzende, der Verb. b) gleichende Blättchen. — Gef. 52.57% Pt (ber. 52.59). LEY u. FICKEN (*a. a. O.*, 380).

d) Platoglyoximin-Verbindungen. [Pt(NO:  $\overline{C.R^1R^2.C.NOH}$ )<sub>2</sub>]. — *Bzw. Platodioxime.* — d<sup>1</sup>) *Allgemeines.* — Die Verbb. entsprechen in der Bildungsweise und den meisten Eigenschaften vollkommen den Platoamminbasen des Typus [Pt $\Delta_2$ X<sub>2</sub>].

Dabei ersetzen z. B. beim Vergleich von [Pt(NO:  $\overline{C.C_2H_5.CH_3.C.NOH}$ )<sub>2</sub>] mit cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] die beiden NOH-Gruppen die 2 Mol. NH<sub>3</sub>, die beiden NO-Gruppen die 2 Mol. Cl, sodaß also dem Atomkomplex DDH<sub>2</sub> [wo DH<sub>2</sub> = Dialkylglyoxim] zugleich saures und basisches Verhalten zukommt und nach Werner's Theorie die NO-Gruppen durch Haupt-, die NOH-Gruppen durch Nebenvalezen mit dem Pt-At. verbunden sind. — Zur Darst. gibt man zu einer sd. wss. Lsg. von K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> (1 Mol.) das entsprechende Dioxim (2 Mol.) in sd. essigsaurer Lsg. und digeriert wenn nötig einige Zeit unter Zusatz von Ammoniumacetat (um die freie HCl abzustumpfen) bei Wasserbadwärme. Die Rk. erfolgt nach K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> + 2DH<sub>2</sub> = Pt(DDH<sub>2</sub>) + 2KCl + 2HCl. Statt K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> kann man auch andere Komplex-Verbb. des Pt anwenden. Besonders günstig geht man von cis-[Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] aus: [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] + 2DH<sub>2</sub> = Pt(DDH<sub>2</sub>) + 2C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N.HCl. — Meist braune Kristalle; fein verteilt violett, blau oder grünlichblau (dichroitisch). Außerordentlich beständig. In der Leere unzers. flüchtig. Kaum l. in W.; l. in organischen Mitteln mit brauner bis gelbbrauner Farbe. L. in selbst verd. KOH, NaOH und NH<sub>3</sub> mit gelbbrauner Farbe. Aus den Lsgg. fällen Säuren die unveränderten Dioxime aus. Br wird addiert unter B. von [Pt.DDH<sub>2</sub>.Br<sub>2</sub>]. Diese Verbb. sind den Halogenderivaten des Typus [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>X<sub>4</sub>] sehr ähnlich und leiten sich von Pt<sup>+++</sup> ab. Gegen Reagentien sehr beständig. Selbst die stärksten Säuren zers. gewöhnlich nur schwierig. KCN zers. leicht und vollständig nach Pt(DDH<sub>2</sub>) + 4KCN + 2H<sub>2</sub>O = 2DH<sub>2</sub> + K<sub>2</sub>Pt(CN)<sub>4</sub> + 2KOH. L. TSCHUGAEFF (*Z. anorg. Chem.* 46, (1905) 165, 151).

d<sup>2</sup>) *Platomethylaethylglyoximin.* [Pt(NO:  $\overline{C.C_2H_5.CH_3.C.NOH}$ )<sub>2</sub>]. — Aus K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> und Methylaethylglyoxim. Man krist. aus h. Bzl. um und trocknet an der Luft. — Dunkelbraune, eigentümlich metallglänzende lange verfilzte Nadeln. Violett beim Verreiben auf Porzellan oder Papier. Erhitzen auf höhere Temp. zers. unter Verglimmen, ohne daß die Verb. vorher schm. Sublimiert jedoch beim vorsichtigen Erhitzen unzers., namentlich im luftverd. Raum, wobei an den kalten Wandungen des Gefäßes ein violetter kristallinischer Anflug entsteht. Löst man wenig von dem braunen Prod. in Essigsäure oder in A. und schüttelt die gelbbraune Lsg., nachdem man sie mit 2 bis 3 Vol. W. verd. hat, so erfüllt sie sich mit einem blauvioletten fein verteilten Nd. Gibt man nun Chloroform hinzu und schüttelt durch, so verschwindet die violette Farbe plötzlich vollständig. — Gef. 42.77% Pt, 12.44 N (ber. 42.99, 12.40). TSCHUGAEFF (*a. a. O.*, 153).

d<sup>3</sup>) *Platomethylpropylglyoximin.* [Pt(NO:  $\overline{C.C_3H_7.CH_3.C.NOH}$ )<sub>2</sub>]. — Aus K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> und Methylpropylglyoxim. Man krist. aus A. oder Bzl. um. — Braune lange verfilzte metallglänzende Nadeln. Schm. bei 252°. Sublimiert in der Leere unzers. Mol.-Gew. nach einer Gefrierpunkts-Best. in Bzl. 454 (ber. 481). — Gef. 30.09% C, 4.64 H (ber. 29.93, 4.61). TSCHUGAEFF (*a. a. O.*, 154).

d<sup>4</sup>) *Platomethyl-iso-butylglyoximin*. [Pt(NO.C.C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>.CH<sub>3</sub>.C.NOH)<sub>2</sub>]. — Aus K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> und Methylisobutylglyoxim leicht darstellbar. — Der Methylpropyl-Verb. ähnlich. Schmp. 220°. — Gef. 11.20% N (ber. 11.03). TSCHUGAEFF (*a. a. O.*, 155).

d<sup>5</sup>) *Platodiphenylglyoximin*. [Pt(NO.C.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.C.NOH)<sub>2</sub>]. — Man digeriert cis-[Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] mehrere Stunden auf dem Wasserbade mit  $\alpha$ -Benzildioxim in wss.-essigsaurer Lsg., filtriert, kocht den Nd. mit etwa 50% ig. Essigsäure nochmals kurze Zeit auf und filtriert noch heiß. Mit  $\beta$ - oder  $\gamma$ -Benzildioxim ist es nicht möglich, ein Platodioximin zu erhalten. — Rotbraune mkr. Nadeln. Selbst in der Leere kaum flüchtig. Erst bei sehr hohen Temp. zers. Swl. in den meisten organischen Mitteln. — Gef. 29.04% Pt (ber. 28.94). TSCHUGAEFF (*a. a. O.*, 155).

e) Thioglykolato-Verbindungen. e<sup>1</sup>) *Diaethylthioglykolatoplatin*. [Pt(CO<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.S.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>].  $\alpha$ ) *Trans-Verbindung*. — Diese Konfiguration hat das früher als  $\beta$ - oder Photo-Form bezeichnete Prod. L. RAMBERG (*Ber.* 46, (1913) 3888 [III]). [Näheres bei Dichlorodiaethylthioglykolatoplatosäure, [Pt(HCO<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.S.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>].] — 1. Man schüttelt 2.71 g ( $\frac{1}{200}$  Mol.) fein gepulvertes trans-[Pt(HCO<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.S.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] bei gewöhnlicher Temp. mit 1.70 g ( $\frac{2}{200}$  Mol.) AgNO<sub>3</sub> in 20 ccm W., filtriert nach einer halben Stunde, versetzt das bald von AgCl getrübbte, daneben aber gelbe kleine Kristalle absetzende Filtrat mit 1.30 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.10H<sub>2</sub>O, läßt über Nacht stehen, saugt ab, digeriert einige Minuten mit k. sehr verd. NH<sub>3</sub>, wäscht mit k. W., löst in sd. W. und kühlt schnell ab. So wird neben der trans- auch eine erhebliche Menge der cis-Form gebildet. RAMBERG (III, 3891). — 2. Man setzt eine etwas übersättigte wss. Lsg. der unmittelbar gebildeten cis-Verb. einige Tage lang dem Sonnenlicht aus. RAMBERG (*Ber.* 43, (1910) 581 [II]). — 3. Man bestrahlt die Lsg. mit der Schott'schen Uviolampe, wobei schon nach 24 Stunden ein schnell wachsender Nd. erscheint. Wirksam sind dabei die ultravioletten Strahlen. Hinter einem Chinarsulfatfilter ist auch nach 48 Stunden keine Wrkg. zu beobachten. RAMBERG (II). — 4. Man versetzt eine Lsg. von 2.67 g ( $\frac{1}{200}$  Mol.) trans-Dichlorodiaethylthioglykolsäuremethylesterplatin, [Pt(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.S.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], in 40 ccm k. Aceton (mit methylalkoh. Lsg. wurde dasselbe Prod. erhalten) mit 1.70 g ( $\frac{2}{200}$  Mol.) AgNO<sub>3</sub> in 4 ccm W., filtriert nach 20 Stunden vom AgCl (der Nd. wiegt nur 0.9 g, während  $\frac{1}{100}$  Mol. AgCl 1.44 g entspricht) ab, konz. mittels Ventilators auf 10 ccm, filtriert nochmals, verd. mit dem gleichen Vol. W., versetzt mit 1.20 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.10H<sub>2</sub>O, läßt 4 Tage stehen, saugt die mit AgCl gemischte Kristallmasse (1.93 g) ab, digeriert mit verd. NH<sub>3</sub> und krist. den Rückstand (1.10 g) aus sd. W. um. Ausbeute 0.85 g. Aus der ursprünglichen Mutterlauge erhält man nach und nach auch die cis-Form. RAMBERG (III, 3893).

Nach (1) kanariengelbe Kristalle, nach (4) ebensolche kleine Prismen, RAMBERG (III, 3891, 3893), nach (2) und (3) kanariengelbe kleine Nadeln oder Prismen. Schm. beim schnellen Erhitzen im Kapillarrohr bei 204° bis 205°. Je nach der Art des Erhitzens können Werte von 200° bis 208° erhalten werden. Viel weniger l. in W. als die cis-Verb. Die bei 25° gesättigte Lsg. ist 0.00116-molar. Swl. in anderen Mitteln, auch in k. Eisessig; zll. in sd. Aus sd. Lsg. in kleinerer Menge umkristallisierbar, wenn man nach dem Lösen schnell abkühlt. Beim Kochen mit W. wird die cis-Verb. (stark beschleunigt durch geringe Mengen von Alkalien) zurückgebildet. Dieser Umsatz erfolgt auch beim langen Kochen mit Eisessig. Das Mol.-Gew. ergibt sich für

0.197 bzw. 0.304 g in 11.33 bzw. 11.44 g Eisessig aus den Gefrierpunktserniedrigungen 0.1.5° bzw. 0.23° zu 438 bzw. 451 (ber. 433.3). RAMBERG (II). — Gef. nach (1) 45.02%, Pt, 14.78 S; nach (4) 45.01% Pt (ber. 45.00, 14.80). RAMBERG (III).

β) *Cis-Verbindung*. — Diese Konfiguration hat das früher als α- oder „ursprüngliche Form“ bezeichnete Prod. RAMBERG (III, 3888). [Näheres bei Dichlorodiaethylthioglykolatoplatosäure, [Pt(HCO<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.S.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>].

β<sup>1</sup>) *Wasserfrei*. — Aus der Lsg. der wasserhaltigen Verb. in sd. abs. A. beim Erkalten. [S. a. unter β<sup>2</sup>.] — Farblose haarfeine Nadeln oder dünne Prismen. Die Farblosigkeit ist wohl nur durch die Kleinheit der einzelnen Kriställchen bedingt, da die größeren Kristalle der wasserhaltigen Verb. und die Lsgg. einen deutlichen Stich ins Grüne zeigen. Schmp. 189° bis 190°. L. RAMBERG (*Ber.* 43, (1910) 581 [II]). Schm. (aus β<sup>2</sup> erhalten) bei schnellem Erhitzen bei 187° bis 188°. RAMBERG (*Z. anorg. Chem.* 50, (1906) 440 [I]).

	Berechnet	RAMBERG. Gefunden	
		(1)	(2)
Pt	44.99	44.86	45.03
S	14.80	14.75	14.70
C	22.17		22.52
H	3.26		3.21

(1) wurde aus der nach (1) dargestellten Verb. β<sup>2</sup>) durch Erhitzen, (2) nach der oben angegebenen Darst. erhalten.

β<sup>2</sup>) *Mit 1 1/2 Mol. H<sub>2</sub>O*. — 1. Man versetzt die mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> neutralisierte sd. Lsg. von 24 g (= 0.2 Mol.) Aethylthioglykolsäure in 120 ccm W. unter Rühren mit 41.5 g (= 0.1 Mol.) festem K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>, läßt die gelbe Lsg. im bedeckten Becherglas vier Wochen stehen und gießt die Mutterlauge von der erhaltenen Kristallkruste (26 g) der Verb. ab. Läßt man die Mutterlauge bei Zimmer-Temp. zur Trockne verdunsten, so erhält man aus dem Rückstand nach mehrmaligem Ausziehen mit k. W. noch weitere 5 g der Verb. als kristallinisches Pulver. Gesamtausbeute also 67%. RAMBERG (I). — 2. Man läßt das k. Gemisch von 1.18 g (1/300 Mol.) cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] in 30 ccm W. und 0.80 g (2/300 Mol.) Aethylthioglykolsäure in einer offenen Schale verdunsten. Ausbeute 0.77 g (ber. 1.53). RAMBERG (III, 2357). — 3. Man schüttelt eine Lsg. von 0.80 g Aethylthioglykolsäure (2/300 Mol.) in 6 ccm W. bei gewöhnlicher Temp. 16 Stunden mit 1.08 g (1/300 Mol.) cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>], filtriert, läßt verdunsten und saugt nach einer Woche ab. Ausbeute 1.04 g (ber. 1.53). RAMBERG (III, 2358). — 4. Man schüttelt eine Lsg. von 0.80 g Aethylthioglykolsäure (2/300 Mol.) in 20 ccm W. bei gewöhnlicher Temp. mit 1.00 g cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (1/300 Mol.) bis zur völligen Lsg. (28 Stunden lang), läßt freiwillig verdunsten und trocknet an der Luft. Ausbeute 1.10 g (ber. 1.53). Verfährt man ebenso, aber nur mit 0.40 g Aethylthioglykolsäure in 10 ccm W., so ist noch nach 3 Tagen fast genau die Hälfte der Pt-Verb. (0.51 g) ungel. Jedoch sind sonst die Ergebnisse die gleichen. [Hierzu fehlen Analysen.] Neben der Verb. erhält man eine kleine Menge von verunreinigtem Monochloroethylthioglykolatoplatin, [Pt(HCO<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.S.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(CO<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.S.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)Cl]. [S. dieses.] RAMBERG (III, 2356). — 5. Man schüttelt 2.53 g (1/200 Mol.) fein gepulverter cis-Dichlorodiaethylthioglykolatoplatosäure, [Pt(HCO<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.S.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], mit einer Lsg. von 1.70 g (2/200 Mol.) AgNO<sub>3</sub> in 15 ccm W. 1/2 Stunde lang, filtriert vom Ungel. ab, neutralisiert fast mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Kristallen und läßt stehen. RAMBERG (III, 3889). — 6. Man kühlt die Lsg. von 2.67 g (1/200 Mol.) fein gepulvertem cis-Dichlorodiaethylthioglykolsäuremethylsterplatin, [Pt(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.S.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], in 125 ccm sd. Methylalkohol zur Vermeidung von teilweiser Umlagerung in die trans-Form schnell auf gewöhnliche Temp. ab, fügt eine Lsg. von 1.70 g (2/200 Mol.) AgNO<sub>3</sub> in 5 ccm W. zu, saugt nach einer Stunde ab, konz. das Filtrat vom AgCl in der Leere bei 30° auf etwa

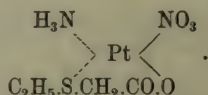




thioglykolsäure in 3 ccm W. 0.42 g (0.001 Mol.) K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> in 2 ccm W., filtriert von einem nach einiger Zeit kristallinisch erstarrenden gelben Oel ([Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], gef. 64.4% Pt, 23.5 Cl; ber. 65.0, 23.6) ab und läßt stehen. RAMBERG (III, 2361). — 3. Man zers. cis- oder trans-Dichlorodiaethylthioglykolatoplatosäure, [Pt(HCO<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.S.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], mit Wasser. RAMBERG (III, 3389). — 4. Man löst cis-Platoaethylthioglykolat (1 Mol.) in sd. verd. HCl (1 Mol.). RAMBERG (III, 2356). — Nach (1) kleine Mengen eines unreinen grüngelben Körpers, nach (2) nach und nach ausfallende grüngelbe warzenförmige, ebenfalls nicht ganz reine Kristallaggregate. Schmp. nach (1) und (2) 166° bis 167°, nach (4) unscharf 169° bis 171°. Swl. in k. Wasser. RAMBERG (III).

	Berechnet	RAMBERG.	
		Gefunden	
		nach (1)	(2)
Pt	41.53	41.34	41.6
S	13.7		13.2
Cl	7.55	7.47	7.7

e<sup>3</sup>) *Nitratoaethylthioglykolatoamminplatin*. [Pt(NH<sub>3</sub>)(CO<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.S.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(NO<sub>3</sub>)]. — Die Verb. ist zur Hälfte als inneres Komplexsalz, zur Hälfte als komplexe NH<sub>3</sub>-Verb. aufzufassen, gemäß der Formel

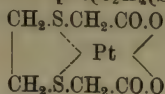


— Man kocht die Lsg. von Nitratoaethylthioglykolatodiamminplatin, [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)(CO<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.S.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)], in einem sd. Gemisch von 1 Vol. W. und 5 Vol. Eisessig einige Minuten und läßt freiwillig verdunsten. Die Mutterlauge trocknet zu einem nicht kristallisierbaren Sirup ein, sodaß die Ausbeute an Kristallen sehr schlecht ist. — Farblose büschelförmig gruppierte Nadeln, nach dem Umkristallisieren aus h. W. farblose lange platte rosettenförmig gruppierte Prismen. Schm. unter Zers. bei 193° bis 194°. Wl. in k. W. — Gef. 7.13% N (ber. 7.12). RAMBERG (III, 2354, 2358).

e<sup>4</sup>) *Diphenylthioglykolatoplatin*. [Pt(CO<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.S.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]. — Ist ähnlich den Verb. des Pt mit Glykokoll und mit Acetylaceton zusammengesetzt. — Aus h. WSS. Lsgg. von K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> und Natriumphenylthioglykolat. Quantitative Ausbeute. — Aus h. Methylalkohol oder Eisessig fast farblose grünstichige kleine Nadeln. Schm. bei schnellem Erhitzen bei 225° bis 226° unter Zers. Swl. in W. (in 1 l bei 25° 0.14 g = 0.00026 Mol.), etwas löslicher in sd. Wl. in k. Methylalkohol und Eisessig zu schwach gelbgrünen Lsgg. Die Best. des Mol.-Gew. nach der Gefriermethode in Eisessig (14.85 g) ergibt für 0.2020 g der Verb. die Gefrierpunktniedrigung 0.102°, woraus das Mol.-Gew. 520 (ber. 529.0) folgt. Kochen mit W. unter Zusatz von NH<sub>3</sub> liefert eine Lsgg., aus der sich beim Erkalten [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](CO<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> [s. dieses] abscheidet. Halogenwasserstoffsäuren geben entsprechende Prodd. wie bei [Pt(CO<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] [s. dieses]. RAMBERG (Z. anorg. Chem. 50, (1906) 442 [I]).

	Berechnet	RAMBERG.	
		Gefunden	
Pt	36.82	36.85	
S	12.12	12.14	
C	36.29		36.79
H	2.67		2.66

e<sup>5</sup>) *Aethylthioglykolatoplatin*. [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(S.CH<sub>2</sub>.COO)<sub>2</sub>)] . — Hat die Formel

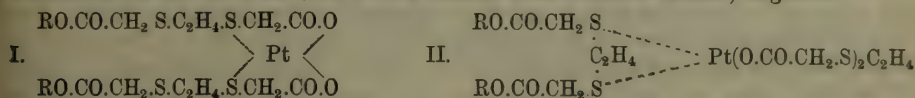


— 1. Man trägt in eine sd. Lsg. von 2.69 g der Verb. e<sup>6</sup>, β) in etwa 300 ccm W. allmählich 1.88 g Silberacetat ein, kocht 1/2 Stunde (bis das Silberacetat in AgCl umgewandelt ist), läßt die trübe Fl. 24 Stunden im Dunkeln bei gewöhnlicher Temp. stehen, saugt ab, wäscht mit W., löst AgCl durch Digerieren mit wss. NH<sub>3</sub> in der Kälte, saugt ab, wäscht gründlich und trocknet an der Luft. Ausbeute 0.29 g (ber. 2.28 g). — 2. Man kocht eine sehr verd. Lsg. von Kaliumdichloroäthylthioglykolatoplatooat mit der äq. Menge AgNO<sub>3</sub>. — Nach (1) farbloses mikrokristallinisches nicht umkristallisierbares Pulver. Unl. in sämtlichen Mitteln. L. RAMBERG u. Å. TIBERG (*Ber.* 47, (1914) 736).

	Berechnet	RAMBERG u. TIBERG.	
		Gefunden	
Pt	48.39	48.37	48.20
S	15.90		15.72

e<sup>6</sup>) *Diäthylthioglykolatoplatosäure und Verbindungen*.

[Pt(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(S.CH<sub>2</sub>.COO)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>R<sub>2</sub>]. α) *Allgemeines*. — Die Verbb. haben die Formel I., die wahrscheinlich der cis-Form (eine zweite konnte nicht erhalten werden) angehört.



Die Verb. mit Formel II. dürfte sich bei den Estern der Säure erhalten lassen. Für die freie Säure ist die Möglichkeit ihrer Darst. wenig wahrscheinlich. RAMBERG u. TIBERG (*a. a. O.*, 731).

β) *Säure*. [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(S.CH<sub>2</sub>.COO)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>].H<sub>2</sub>O. — 1. Man tropft in eine h. Lsg. von 2.30 g (1/100 Mol.) Äethylthioglykolsäure [Darst. im Original] in 200 ccm W. eine Lsg. von 2.07 g (1/200 Mol.) K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> in 25 ccm W. unter Umrühren in etwa 10 Minuten ein, wobei die Lsg. schnell grünelig wird und nach kurzer Zeit die Verb. ausfallen läßt, saugt nach 10 bis 12 Stunden ab und wäscht mit W. Ausbeute 2.75 g = 87% der ber. — 2. Bildet sich auch allmählich, wenn eine Lsg. von Na<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> (1 Mol.) mit Natriumäethylthioglykolat (3 Mol.) versetzt wird, unter Reduktion des PtCl<sub>4</sub> durch die Säure zu PtCl<sub>2</sub>. — Mkr. Prismen, die gewöhnlich halbkugelförmige Aggregate bilden, sodaß sie in der Mutterlauge fast wie Tröpfchen aussehen. Das Pulver ist fast farblos, nur etwas gelbstichig. Fast unl. in W., auch in sd.; noch weniger l. in anderen Fl., sodaß es aus der Lsg. in der äq. Menge Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. nur durch einen kleinen Ueberschuß von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ausgefällt werden kann. Beim Kristallisieren werden sehr leicht andere in der Lsg. befindliche Stoffe mit aufgenommen. RAMBERG u. TIBERG (*a. a. O.*, 734).

γ) *Na-Salz*. [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(S.CH<sub>2</sub>.COO)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>].10H<sub>2</sub>O. — Man löst die Säure im ber. Vol. von 1 n. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. und läßt freiwillig verdunsten. — Farblose große platte, an der Luft verwitternde, in k. W. ll. Prismen. RAMBERG u. TIBERG.

	RAMBERG u. TIBERG.			RAMBERG u. TIBERG.	
β)	Berechnet	Gefunden	γ)	Berechnet	Gefunden
Pt	30.90	30.96	Pt	23.30	23.23
S	20.31	20.61	Na	5.49	5.43
H <sub>2</sub> O	2.85	2.93	H <sub>2</sub> O	21.50	21.81



	Berechnet		TYDÉN. Gefunden
Pt	37.43	37.27	37.40
S	12.30		12.36
C	23.01		23.23
H	2.71		2.82

$\gamma$ ) *Kaliumsalze*.  $\gamma^1$ ) *Normal*. [Pt(A<sub>2</sub>K<sub>2</sub>)]<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O. — Man tropft unter Umrühren die Lsg. der äq. Menge K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in möglichst wenig W. zu der festen Säure, filtriert, läßt kristallisieren und trocknet an der Luft. — Prismatische rosettenförmig gruppierte Kristalle. Verliert bei 135° 3 Mol. H<sub>2</sub>O (gef. 8.84%, ber. 8.42); wird bei höherer Temp. zers. TYDÉN (*Dissert.*, 19).

$\gamma^2$ ) *Sauer*. [Pt(A<sub>2</sub>HK)]. — Man gibt zur w. Lsg. von 1 g (1 Mol.) der Säure 0.1401 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2 Mol.) unter lebhaftem Rühren, bis die Entw. von CO<sub>2</sub> aufhört, läßt freiwillig verdunsten und trocknet an der Luft. — Fast farblose kleine tafelförmige Kristalle, die bei 110° nur 0.3% H<sub>2</sub>O verlieren. TYDÉN (*Dissert.*, 19). — [S. a. unter  $\alpha$ .]

$\gamma^1$	Berechnet	TYDÉN. Gefunden	$\gamma^2$	Berechnet	TYDÉN. Gefunden
Pt	30.42	30.22	Pt	36.73	36.30
K	12.19	12.00	K	7.36	7.32

$\delta$ ) *Natriumsalze*.  $\delta^1$ ) *Normal*. [Pt(A<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>)]<sub>2</sub>.5H<sub>2</sub>O. — 1. S. unter  $\delta^2$ ). — 2. Man tropft (in äq. Mengen) möglichst konz. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. unter Umrühren zur festen Säure, läßt nach dem völligem Lösen (10 Minuten) bei gewöhnlicher Temp. zur Trockne verdunsten, löst die hellgrüne glasähnliche M. in einigen Tropfen W., tropft längere Zeit Ae. und A. zu und trocknet an der Luft. — 3. Am besten gibt man die ber. Menge von festem Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.10H<sub>2</sub>O zur festen Säure, reibt das Gemisch mit einigen Tropfen W., läßt die nach einer Stunde erhaltene hellgelbe klare sirupdicke Lsg. noch einige Stunden stehen und trocknet an der Luft. — Nach (2) zu Drusen zusammengewachsene Prismen, bisweilen Zwillinge, nach (3) kleine Kristalle, die leicht aus W. umkrist. werden können. Verliert bei 135° 4 Mol. H<sub>2</sub>O (gef. 11.57%, ber. 11.75); wird bei höherer Temp. zers. Sll. in W.; so gut wie unl. in den gewöhnlichen organischen Mitteln. Ist in wss. Lsg. in drei Ionen dissoziiert, denn:

g W.	g [Pt(A <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> )]	Gefrierpunkts- erniedrigung in °	Mol.-Gew.	ber./gef. Mol.-Gew.
19.43	0.1493	0.073	195	2.76
	0.2263	0.112	192	2.80
	0.3753	0.180	199	2.70
	0.5183	0.248	199	2.70

Aequivalentleitfähigkeit (die sich in 24 Stunden kaum ändert) für Lsgg. der Verd. v (1 auf 1 g-Aeq.) [ $A_1$  für das durch Zusatz von A. und Ae. zur wss. Lsg.,  $A_2$  für das unmittelbar auskrist. Salz]:

v	32	64	128	256	512	1024
$A_1$	76	80.3	84.0	86.8	89.2	91.1
$A_2$	75.9	80.3	83.9	86.6	89.1	91.5

TYDÉN (*Dissert.*, 21).

	Berechnet		TYDÉN. Gefunden		
		nach (1)	(2)		(3)
Pt	31.11	30.94	31.24	31.02	31.22
S	10.22	10.57			
Na	7.33		7.28	7.36	7.22

δ<sup>2</sup>) *Sauer*(?). — Konnte nicht erhalten werden. Beim Neutralisieren der Säure mit der halben ber. Menge Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.10H<sub>2</sub>O entsteht eine schwach gelbgrüne Lsg., aus der sich nach einigen Tagen Kristalle der Säure (gef. 39.13 u. 38.76% Pt, ber. 39.56) und nach ihrem Absaugen aus der zur Sirupdicke verdunsteten Mutterlauge Kristalle von δ<sup>1</sup>) [s. dieses] abscheiden. TYDÉN (*Dissert.*, 20).

ε) *Baryumsalze*. ε<sup>1</sup>) *Normal*. [Pt(A<sub>2</sub>Ba)]. — 1. Man versetzt die Lsg. der Säure in w. W. mit der ber. Menge (je 1 Mol.) BaCO<sub>3</sub>, läßt die schwach gelbbraune Lsg., die sich nach längerer Zeit bildet, verdunsten und trocknet an der Luft. — 2. Man neutralisiert die wss. Lsg. von 1 Mol. [Pt(AH<sub>2</sub>)(AH)Br].H<sub>2</sub>O mit 1½ Mol. BaCO<sub>3</sub>, reibt, erhitzt auf dem Wasserbade, bis kein fester Rückstand mehr vorhanden ist, filtriert und läßt verdunsten. — Hellgelbe nadelförmige zu warzenähnlichen Aggregaten vereinigte Kristalle. Verliert beim Erhitzen auf 130° nur 0.86% H<sub>2</sub>O. Fast unl. in k., wl. in w. W., unl. in organischen Mitteln. TYDÉN (*Dissert.*, 25, 38).

ε<sup>2</sup>) *Sauer*. [Pt<sub>2</sub>(A<sub>4</sub>H<sub>2</sub>Ba)].5H<sub>2</sub>O. — Man gibt 0.2 g BaCO<sub>3</sub> (1 Mol.) zur Lsg. von 1 g der Säure (2 Mol.) in sd. W., erhitzt einige Stunden, filtriert die schwach gelbe Lsg., konz., läßt verdunsten und trocknet an der Luft. — Hellgrüne blättrige Kristalle. Wl. in k., leichter l. in w. W.; unl. in organischen Mitteln. TYDÉN (*Dissert.*, 24).

ε <sup>1</sup> )	Berechnet		TYDÉN. Gefunden		ε <sup>2</sup> )	Berechnet		TYDÉN. Gefunden	
		nach (1)	(1)	(2)					
Pt	31.04		30.90	30.37	Pt	32.20			32.30
Ba	21.85		21.81	21.56	Ba	11.33			11.31
					H <sub>2</sub> O	7.43		7.51	

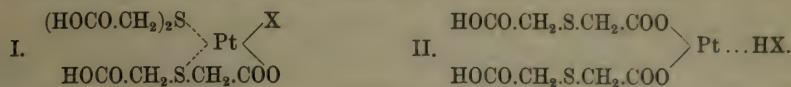
ζ) *Calciumsalze*. ζ<sup>1</sup>) *Normal*. [Pt(A<sub>2</sub>Ca)].4H<sub>2</sub>O. — Man erhitzt ein Gemenge ber. Mengen der wss. Lsg. der Säure und von pulverisiertem CaCO<sub>3</sub> 1 Stunde auf dem Wasserbade, filtriert, läßt verdunsten und trocknet an der Luft. — Hellgelbe kleine, aber besonders gut ausgebildete rechtwinklige Tafeln. Swl. in k., zll. in w. Wasser. TYDÉN (*Dissert.*, 27).

ζ<sup>2</sup>) *Sauer*. [Pt<sub>2</sub>(A<sub>4</sub>H<sub>2</sub>Ca)].3H<sub>2</sub>O. — Man gibt zur konz. w. wss. Lsg. der Säure die ber. Menge pulverisiertes CaCO<sub>3</sub>, erhitzt 1 Stunde auf dem Wasserbad, konz. die schwach grüne Lsg. auf etwa die Hälfte des Vol., filtriert, läßt verdunsten und trocknet an der Luft. — Schwach grünliche kleine tafelförmige Kristalle, die bei 130° 1½ Mol. H<sub>2</sub>O (gef. 2.50%, ber. 2.50) verlieren. Wl. in k., leichter l. in w. W.; unl. in den gebräuchlichen organischen Mitteln. TYDÉN (*Dissert.*, 26).

ζ <sup>1</sup> )	Berechnet		TYDÉN. Gefunden		ζ <sup>2</sup> )	Berechnet		TYDÉN. Gefunden	
Pt	32.34		32.71	32.30	Pt	36.18		36.15	
Ca	6.64		7.03	6.69	C	17.79			17.35
H <sub>2</sub> O	11.94	11.73			H	2.24			2.28
					Ca	3.72		3.64	

η) *Silbersalz*. [Pt(A<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>)]. — 1. Läßt sich gut aus der Säure durch Fällung mit AgNO<sub>3</sub> darstellen. — 2. Man gibt einen geringen Ueberschuß einer verd. (2% ig.) Lsg. von AgNO<sub>3</sub> zu der Lsg. des neutralen Na-Salzes, befreit (sehr schwierig) von der Mutterlauge und trocknet im Dunkeln an der Luft. — Rein weiß, feinkörnig, kristallinisch. Licht zers. unter Abscheidung von Ag. Merklich, doch unbedeutend l. in sd. W.; unl. in sämtlichen anderen Mitteln. — Gef. 27.21% Pt, 30.20 Ag (ber. 27.60, 30.51). TYDÉN (*Dissert.*, 28).

f<sup>2</sup>) *Mono- $\alpha$ -dithiodiglykolatoplatosäure*. [Pt(S(CH<sub>2</sub>.COOB)<sub>2</sub>)(ROCO.CH<sub>2</sub>S.CH<sub>2</sub>.COO)X] = [Pt(AR<sub>2</sub>)(AR)X]. — [Hier aufgenommen und eingeordnet auf Grund der Annahme, daß die beiden S-At. der organischen Komplexe in Nebenvalenz an das Pt gebunden sind, während die beiden Hauptvalenzen des Pt durch die eine übrig bleibende COO-Gruppe und durch den negativen Rest abgesättigt sind, also nach der Formel I.



Nach der Anschauung von TYDÉN (*Dissert.*, 5, 6, 30) ist die Formel II., (also die Konstitution als Monoamminsalz, wo die eine Nebenvalenz durch HX, die beiden Hauptvalenzen durch 2 Mol. AH abgesättigt sind) wahrscheinlicher. [Vgl. die Angaben bei der Dichloro-Verb.]

1. *Nitrito-Verbindungen*.  $\alpha$ ) *Säure*. [Pt(AH<sub>2</sub>)(AH)(NO<sub>2</sub>)](?) — Konnte nicht erhalten werden. — Beim tropfenweisen Versetzen einer konz. Lsg. des Na-Salzes in einem Kältegemisch unter Umrühren mit 0.1 n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in unbedeutendem Ueberschuß tritt Geruch nach nitrosen Gasen auf. Bei stärkerem Ansäuern erhält man Kristalle von [Pt(A<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)]. TYDÉN (*Dissert.*, 49).

$\beta$ ) *Natriumsalz*. [Pt(ANa<sub>2</sub>)(ANa)(NO<sub>2</sub>)]<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O. — Man rührt ein Gemisch von je 1 Mol. NaNO<sub>2</sub> und [Pt(A<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>)]<sub>2</sub>.5H<sub>2</sub>O mit wenig W. 1 Stunde lang in einer kleinen Kristallisierschale, konz. die schwach gelbgrüne Lsg. nach dem Filtrieren im Vakuumexsikkator, löst die nach einigen Stunden erhaltene schwach grünelbe glasartige M. in einigen ccm W. zu einer klaren schwach gelben Lsg., reibt eine Stunde mit einem Glasstab, saugt scharf ab, preßt mehrmals zwischen Papier und trocknet an der Luft. — U. Mk. fast farblose, schwach gelbstichige, anscheinend tafelförmige Kristalle. Licht färbt gelb. Ll. in W., unl. in den gewöhnlichen organischen Mitteln. Äquivalentleitfähigkeit  $\lambda$  für Lsgg. der Verd.  $\nu$  (1 auf 1 g-Mol.):

$\nu$	32	64	128	256	512	1024
$\lambda$	82.4	87.1	90.6	93.5	95.8	97.6

— Gef. 27.54% Pt, 9.51 Na, 1.87 N (ber. 27.32, 9.66, 1.96). TYDÉN (*Dissert.*, 50).

2. *Sulfito-Verbindungen*.  $\alpha$ ) *Säure*. [(Pt(AH<sub>2</sub>)(AH))<sub>2</sub>(SO<sub>3</sub>)](?) — Konnte nicht erhalten werden. — Versetzt man die Lsg. des Na-Salzes in einem Kältegemisch mit einem geringen Ueberschuß von 0.1 n. H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, so erfolgt Zers. in [Pt(A<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)] und SO<sub>2</sub>. TYDÉN (*Dissert.*, 53).

$\beta$ ) *Kaliumsalz*(?). — Konnte nicht erhalten werden. — Neutralisiert man die Aufschwemmung von 2 g Dithiodiglykolatoplatosäure, [Pt(A<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)]<sub>2</sub> (2 Mol.) in 4 ccm W. mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, läßt einige Stunden stehen, gibt weiter K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (im ganzen 3 Mol.) und Kaliumpyrosulfit (1 Mol.) in kleinen Anteilen und unter Umrühren zu, so erhält man eine klare hellgrüne Fl., die, selbst nach einem halben Jahr, keine Kristalle liefert. Reibt man 1 Mol. Säure mit 2 Mol. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und 1 Mol. Kaliumpyrosulfit einige Stunden zusammen, so erhält man K<sub>2</sub>Pt(SO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.4H<sub>2</sub>O [s. dieses] und aus dem Filtrat tafelförmige schiefe Kristalle mit (nach mehrfachem Umkristallisieren und Trocknen auf Porzellan) 3.15% Pt, 30.27 K, 13.04 S (also K:Pt = 1.904:1). TYDÉN (*Dissert.*, 56).

$\gamma$ ) *Natriumsalz*. [(Pt(ANa<sub>2</sub>)(ANa))<sub>2</sub>(SO<sub>3</sub>)]<sub>2</sub>.10H<sub>2</sub>O. — 1. Man gibt zur Lsg. von (je 1 Mol.) 2 g [Pt(A<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>)]<sub>2</sub>.5H<sub>2</sub>O in 6 ccm W. in kleinen Anteilen Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>.7H<sub>2</sub>O, schüttelt kräftig, filtriert von Na<sub>6</sub>Pt(SO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.4H<sub>2</sub>O [s. dieses] ab, läßt langsam verdunsten und trocknet auf Thon an der Luft. — 2. Man reibt 2 g [Pt(A<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>)]<sub>2</sub>.5H<sub>2</sub>O im Achatmörser mit 4 ccm W., gibt zur sirupdicken Lsg. festes Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (1 Mol.), reibt einige Stunden, filtriert von Na<sub>6</sub>Pt(SO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.4H<sub>2</sub>O ab, konz. im Vakuumexsikkator, rührt die glasartige M. mit einigen Tropfen W. zu einer sirupdicken Lsg. an, fügt einige Tropfen Methylalkohol zu, läßt auskristallisieren und trocknet auf unglasiertem Porzellan. — Weiße gut ausgebildete in W. ll. Tafeln. TYDÉN (*Dissert.*, 54).

	Berechnet		TYDÉN. Gefunden				
		nach	(1)		(2)		
Pt	28.27		27.68	28.18	27.41	28.06	27.93
Na	9.99		10.20		10.20	10.26	
S	11.61			11.60			11.45

3. *Chloro-Verbindungen.*  $\alpha$ ) *Säure.* [Pt(AH<sub>2</sub>)(AH)Cl]·H<sub>2</sub>O. — Man kocht  $\frac{1}{2}$  g Dichloro-di-thiodiglykolatoplatosäure mit 15 ccm Eisessig und trocknet an der Luft. — Grüne büschelartig angehäufte Nadeln. Die wasserfreie Verb. zers. sich bei 190° bis 198°. TYDÉN (*Dissert.*, 30).

$\beta$ ) *Kaliumsalz.* [Pt(AH<sub>2</sub>)(AK)Cl]. — Man reibt 1 g Dithiodiglykolatoplatosäure, [Pt(A<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)] (1 Mol.), 0.9072 g KCl (6 Mol.) und 20 ccm W. zusammen, erhitzt eine Stunde auf dem Wasserbade, läßt einige Stunden stehen und trocknet an der Luft. Bei Anwendung von 1 bis 4 Mol. KCl krist. die Säure unverändert aus. Am besten wendet man 8 bis 10 Mol. KCl und möglichst wenig W. an. Dann ist die Ausbeute fast quantitativ. — Gelbgrüne schiefwinklige Platten. TYDÉN (*Dissert.*, 31).

$\alpha$ )	Berechnet		TYDÉN. Gefunden		$\beta$ )	Berechnet		TYDÉN. Gefunden	
Pt	35.63		35.54		Pt	34.37		34.42	34.33
S	11.71		11.84		K	6.88		6.98	
Cl	6.47		6.38		Cl	6.24			6.19
H <sub>2</sub> O	3.29			3.09					

4. *Bromo-Verbindungen.*  $\alpha$ ) *Säure.* [Pt(AH<sub>2</sub>)(AH)Br]·H<sub>2</sub>O. — 1. Man erhitzt HBr (1 Mol.) mit Dithiodiglykolatoplatosäure (1 Mol.) auf dem Wasserbad 1 Stunde lang, filtriert und läßt langsam verdunsten. — 2. Man krist. Dibromo-di-thiodiglykolatoplatosäure aus Eisessig um. — Hellgelbe mkr. Nadelbüschel. Die wasserfreie Verb. wird zwischen 152° und 162° zers. TYDÉN (*Dissert.*, 36, 40).

	Berechnet		TYDÉN. Gefunden			
		nach	(1)		(2)	
Pt	32.95		33.04		32.76	32.64
S	10.83		10.84			10.87
Br	13.49			13.60	13.70	
H <sub>2</sub> O	3.04		3.11			

$\beta$ ) *Kaliumsalz.* [Pt(AH<sub>2</sub>)(AK)Br]. — 1. Man gibt zur Lsg. von 1 g Dithiodiglykolatoplatosäure (1 Mol.) in sd. W. die konz. Lsg. von KBr (1 Mol.), konz. auf  $\frac{1}{3}$  des Vol., filtriert, läßt einen Tag lang verdunsten, filtriert von weißen Nadeln der fast unveränderten Säure (gef. 36.97 u. 37.07% Pt, ber. 39.56) ab, läßt kristallisieren und trocknet an der Luft. Ausbeute 50%. — 2. Man gibt eine ziemlich konz. Lsg. von 3 Mol. KBr zu 1 Mol. festem [Pt(A<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)], erhitzt im bedeckten Gefäß auf dem Wasserbade bis zum Lösen, filtriert und läßt langsam verdunsten. Ausbeute fast quantitativ. — 3. Aus 1 Mol. [Pt(A<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)] und 14 Mol. KBr. — Gelbgrüne Kristallwarzen. TYDÉN (*Dissert.*, 37).

	Berechnet		TYDÉN. Gefunden			
		nach	(1)		(2)	(3)
Pt	31.87		31.54	31.58	31.60	31.57
K	6.38		7.16	6.47	6.49	6.68
Br	13.04				13.01	

$\gamma$ ) *Baryumsalz(?)*. — Konnte nicht erhalten werden. — Beim Verreiben der wss. Lsg. der Säure (1 Mol.) mit BaCO<sub>3</sub> ( $\frac{1}{2}$  Mol.) bildet sich [Pt(A<sub>2</sub>Ba)] [s. dieses]. TYDÉN (*Dissert.*, 38).



5. *Jodo-Verbindungen.* α) *Säure*(?). — Konnte nicht erhalten werden. — Beim Versetzen der wss. Lsg. von β<sup>2</sup>) mit 0.1 n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in geringem Ueberschuß erhält man eine Menge von Dithiodiglykolatoplatosäure, [Pt(A<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)], und von Dijododithiodiglykolatoplatosäure, [Pt(AH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>J<sub>2</sub>], [s. diese]. TYDÉN (*Dissert.*, 42).

β) *Kaliumsalze.* β<sup>1</sup>) [Pt(AK<sub>2</sub>)(AK)J]. — Man löst β<sup>2</sup>) in möglichst wenig W., neutralisiert mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (je 1 Mol.), läßt einige Monate stehen, und trocknet über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. — Rubinrote, beim bloßen Anhauchen zerfließende Kristalle. TYDÉN (*Dissert.*, 44).

β<sup>2</sup>) [Pt(AH<sub>2</sub>)(AK)J]. — Man tropft die Lsg. von KJ (1 Mol.) in möglichst wenig W. unter Umrühren zu 1 g mit 25 ccm W. übergossener [Pt(A<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) (1 Mol.)], erwärmt 1 Stunde auf dem Wasserbade, läßt einige Tage stehen und trocknet an der Luft. — Brandgelbe kleine Nadeln. Fast unl. in k., etwas löslicher in w. Wasser. TYDÉN (*Dissert.*, 43).

	TYDÉN.			TYDÉN.	
	Berechnet	Gefunden	β <sup>2</sup> )	Berechnet	Gefunden
Pt	26.54	26.38	Pt	29.60	29.95
	8.72	8.81	K	5.93	5.96
	17.25	16.77			

6. *Cyano-Verbindungen.* α) *Säure*(?). — Konnte nicht erhalten werden. — Beim Versetzen von [Pt(A<sub>2</sub>K<sub>2</sub>)]<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O mit wss. KCN (je 1 Mol.) und Fällen der schwefelgelben Lsg. nach einigen Stunden mit etwas überschüssiger 0.1 n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhält man allmählich einen fast farblosen amorphem hygroskopischen Nd., der 51.72% Pt, 5.46 S, 6.57 H<sub>2</sub>O ber. für [Pt(AH<sub>2</sub>)(AH)(CN)]<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O: 35.08, 11.53, 6.48), also Pt und S im Verhältnis 3.112:2 aufweist. TYDÉN (*Dissert.*, 47).

β) *Kaliumsalz*(?). — Konnte nicht erhalten werden. TYDÉN (*Dissert.*, 48).

7. *Rhodano-Verbindung.* *Säure*(?). — Konnte nicht erhalten werden. — Tropft man zu k. konz. wss. [Pt(A<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)] konz. KSCN (je 1 Mol.) unter lebhaftem Schütteln, so fällt ein gelber geleeartiger unl. Nd. aus, der nach dem Trocknen ein gelbes amorphes Pulver darstellt und 51.21% Pt, 4.02 K (ber. für [Pt(AH<sub>2</sub>)(AH)(SCN)]: 33.05, 6.62) enthält. TYDÉN (*Dissert.*, 48).

g) *Dixanthogenatoplatin.* [Pt(S.CS.OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]. — Von den beiden im Xanthogensäurerest vorhandenen S-At. ist jedenfalls das eine durch direkte Valenzbindung mit dem Pt verknüpft. RAMBERG (I, 439, 444). — 1. Man mischt in konz. wss. Lsg. K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> (4.15 g = 0.01 Mol.) mit Kaliumxanthogenat (3.20 g = 0.02 Mol.), saugt den sofort entstandenen Nd., dessen Menge allmählich zunimmt, nach 10 bis 12 Stunden ab, wäscht mit W. (Ausbeute 4 g = 90% der ber.) und krist. aus h. Chloroform oder noch besser aus Bzl. um. RAMBERG (I). — 2. Man versetzt eine auf gewöhnliche Temp. abgekühlte Lsg. von 1.76 g (= 1/200 Mol.) cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] in 20 ccm W. mit einer von 1.60 g (= 2/200 Mol.) Kaliumxanthogenat in 10 ccm W., wobei sogleich ein hellgelber, anfangs ölig, innerhalb einer Minute aber fest und orangegelb werdender Nd. entsteht, während die Fl. stark nach NH<sub>3</sub> riecht, läßt 1/2 Stunde stehen, saugt ab, wäscht mit W. und trocknet an der Luft. Ausbeute 1.86 g (ber. für [Pt(S.CS.OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] 2.19). Aus der Mutterlauge setzt sich allmählich eine kleine Menge eines nicht näher untersuchten braunen Pulvers ab. Man zieht den orangegelben Nd. mit sd. Bzl. aus, filtriert von der ungel. zurück bleibenden bedeutenden Menge eines dunkelbraunen amorphem Prod. ab, läßt die Lsg. freiwillig verdunsten und krist. aus h. Bzl. um. Ausbeute 0.5 g. RAMBERG (*Ber.* 46, (1913) 1698 (II)). — 3. Man verfährt wie nach (2), aber unter Zusatz von 9.6 ccm 1.04 n. Essigsäure (= 2/200 Mol.) zur Lsg. des cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. Ausbeute 2.10 g, die durch 24-stündiges Stehen der Mutterlauge noch etwas vermehrt wird. Beim Anskochen mit Bzl. bleiben nur 0.11 g eines braunen amorphem Pulvers ungel. RAMBERG (III, 1698). — 4. Man tropft zu einer mit 5 ccm n. Essigsäure (= 1/200 Mol.) versetzten lauwarmen Lsg. von 1.50 g cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (= 1/200 Mol.) in 450 ccm W. unter Turbinieren eine Lsg. von 0.80 g Kaliumxanthogenat (= 1/200 Mol.) in 20 ccm

W. in  $\frac{1}{2}$  Stunde, saugt nach 24 Stunden ab (aus der Mutterlauge erhält man 0.70 g cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] zurück: gef. 64.73% Pt, 23.53 Cl; ber. 65.02, 23.62), wäscht, trocknet an der Luft (Ausbeute 1.04 g), kocht mit Bzl. aus, wobei nur einige cg eines braunen Pulvers ungel. bleiben, und läßt freiwillig verdunsten. RAMBERG (III, 1699). — 5. Man versetzt eine lauwarme Lsg. von 1.50 g (=  $\frac{1}{200}$  Mol.) cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] in 450 ccm W. mit 100 ccm n.Essigsäure und dann unter Rühren mit einer Lsg. von 1.60 g Kaliumxanthogenat (=  $\frac{2}{200}$  Mol.) in 20 ccm W., filtriert nach 6 Stunden [ $\alpha$ ] (Ausbeute 1.65 g, ber. 2.19 g) und dann nochmals nach dem Stehen über Nacht [ $\beta$ ] (Ausbeute 0.12 g) und krist. aus h. Bzl. um, wobei sich ( $\alpha$ ) ohne Rückstand löste, ( $\beta$ ) ein braunes Pulver ungel. zurückließ. RAMBERG (III, 1698). — 6. Man erwärmt Dixanthogenatodiamminplatin, [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(S.CS.OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>], mit Eisessig behutsam auf dem Wasserbade unter Rühren, läßt erkalten und krist. aus Bzl. um. RAMBERG (III, 170).

Nach (1) gelbe, RAMBERG (I), nach (2) hellorange gelbe große, RAMBERG (III, 1698), platte zuweilen mehrere cm lange Prismen. Schm. bei schnellem Erhitzen bei 129° bis 130°. Unl. in W.; swl. in A. und Eisessig; sl. in Chloroform (bei 25° lösen 100 g Chloroform 32.8 g = 0.0750 Mol.); etwas weniger l. in Bzl. In Aethylenbromid (29.78 g) gef. für 0.3089, 0.5438, 0.8063 g gel. Substanz die Gefrierpunktserniedrigungen 0.299°, 0.498°, 0.723°, woraus die Mol.-Geww. 410, 433, 442 (ber. 437.1) folgen. NH<sub>3</sub> und Cl geben keine Additionsprodd. Einleiten von NH<sub>3</sub> in die Lsg. in Chloroform zers. nach einiger Zeit, wobei sich ein braunes in sämtlichen untersuchten Mitteln unl. Pulver ausscheidet, das nach dem Auskochen mit Chloroform, bis dieses nichts mehr löst, 60.90% Pt, 24.43 S, 3.33 N enthielt, also keine einfache Formel ergab. Einleiten von trockenem Cl in Chloroform- oder Eisessig-Lsg. verändert nicht. RAMBERG (I).

Berechnet	RAMBERG.						
	nach	(1)	(2)	(3)	(4)	(5, $\alpha$ )	(6)
Pt	44.57	44.75	44.68	44.55	44.57	44.60	44.66
S	29.33	29.40	29.30				29.20
C	16.47		16.67				
H	2.31		2.30				

## B. Verbindungen des Typus [PtABX<sub>2</sub>].

### B<sup>1</sup>. Verbindungen mit Ammoniak.

Bei den im folgenden beschriebenen Verbb. ist B in der Formel [Pt(NH<sub>3</sub>)BX<sub>2</sub>] Hydroxylamin, Alkylamin, Anilin, Pyridin, Aethylen, Aethylsulfon.

a) Dichloroamminhydroxylaminplatin. [Pt(NH<sub>3</sub>)(NH<sub>2</sub>OH)Cl<sub>2</sub>]. — Man kocht im Kolben mit Ansatzrohr cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> mit so viel verd. HCl, daß es auch in der Kälte in Lsg. bleibt, und läßt erkalten. — Gelbe Kristalle. F. HOFFMANN (*Hydroxylaminhaltige Platinbasen, Dissert., Königsberg 1889, 19*).

Berechnet	HOFFMANN.				
	Gefunden				
Pt	61.69	62.91	62.85	62.94	62.66
N	8.89		8.52	8.67	8.92
Cl	22.48	22.56	22.84		

b) Di-x-amminaethylaminplatin. [Pt(NH<sub>3</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)X<sub>2</sub>] = MX<sub>2</sub>. *Trans-Verbindungen*. 1. *Dichloro-Verbindung*. [MCl<sub>2</sub>]. — Durch Erhitzen von cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>, 1/2 H<sub>2</sub>O. S. M. JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 33, (1886) 523 [I]).

2. *Dibromo-Verbindung*. [MBr<sub>2</sub>]. — Man kocht cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>, 1/2 H<sub>2</sub>O mit HBr auf dem Wasserbade, bis sich allmählich ein in verd. HBr wl. Gemenge eines gelben [die Verb.] und eines rotbraunen Salzes (nur wenig, Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Br<sub>6</sub> [s. dieses bei den Platiaken unbekannter Natur]) absetzt, erhitzt mit Br enthaltendem W., filtriert, läßt bei möglichstem Luftabschluß erkalten, filtriert sofort nach der Abscheidung, wäscht mit k. W. und dann mit A. und trocknet an der Luft. — Etwas matt gelbe, 1/2 cm breite, farnkrautähnliche Aggregate fast rektangulärer Tafeln. Verliert nichts oder nur Spuren bei 100°. [Vers. zur Erhärtung, daß eine Verb. und nicht ein Gemenge vorliegt, im Original.] JÖRGENSEN (I, 525).

		JÖRGENSEN.				JÖRGENSEN.	
1.	Berechnet	Gefunden	2.	Berechnet	Gefunden		
Pt	59.45	59.45	Pt	46.76	46.54		
Cl	21.63	21.71	Br	38.37	38.48		

3. *Dijodo-Verbindung*. [MJ<sub>2</sub>]. — Man gibt KJ zu einer h. Lsg. von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> und trocknet bei 100°. — Gelbes Pulver — Gef. 39.44% Pt, 5.19 C, 2.29 H (ber. 38.50, 4.67, 1.94). P. T. CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 10, (1872) No. 9, 81).

c) Dibromoammindimethylaminplatin. [Pt(NH<sub>3</sub>)((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH)Br<sub>2</sub>]. — 1. Man erhitzt 25 ccm 10% ige Lsg. von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>, das aus [Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] und NH<sub>3</sub> erhalten ist, mit 25 ccm dest. HBr eine Stunde in sd. W. in bedeckter Flasche, läßt die stark orangegeb. gewordene Fl. mit dem Wasserbade erkalten, wäscht mit k. W. an der Pumpe säurefrei und trocknet an der Luft. Ausbeute 1.95 g und aus der Mutterlauge beim Erhitzen noch 0.3 g (ber. 2.94). — 2. Man behandelt nach (1) das aus cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] und Dimethylamin dargestellte [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>. Ausbeute 2.3 g. — Gelbe seidenglänzende voluminöse cm-lange Nadeln. U. Mk. parallel verwachsen, daher stark gestreift, und schief abgeschnitten, nicht gut ausgebildet. Verliert bei 97° nur Spuren an Gew. Unl. in HBr enthaltendem W.; fast unl. in k. reinem W., leichter l. in h. W. mit gelber Farbe; aus letzterer Lsg. umkristallisierbar. Etwas l. in k., zll. in h. A. Wss. NH<sub>3</sub> gibt [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH)Cl<sub>2</sub>]. S. M. JÖRGENSEN (*Z. anorg. Chem.* 48, (1906) 381).

		JÖRGENSEN.			
		Berechnet	nach (1)	Gefunden	
Pt		46.76	46.47	46.61	
Br		38.37	38.28	38.48	

d) Dijodoamminanilinplatin. [Pt(NH<sub>3</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)J<sub>2</sub>]. — Man gibt in Lsg. KJ zu [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)Cl]Cl und kocht einige Zeit. — Gelbes Pulver. CLEVE (*a. a. O.*, 78; *Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 1870, No. 8, 886).

		Berechnet		CLEVE.	
				Gefunden	
Pt		197.88	35.23	34.63	
6C		72.00	12.18		13.32
10H		10.00	1.78		2.20

e) Di-x-amminpyridinplatin. [Pt(NH<sub>3</sub>)(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)X<sub>2</sub>] = MX<sub>2</sub>.

1. *Dichloro-Verbindung*. [MCl<sub>2</sub>]. α) *Trans-Verbindung*. — Nach JÖRGENSEN *Platosopyridinamminchlorid* mit der Formel Cl.NH<sub>3</sub>.Pt.C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N.Cl. — 1. Man versetzt frische noch h. alkal. Lsg. von cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> mit konz. HCl in erheblichem Ueberschuß, erwärmt auf den Wasserbade unter möglichstem Luftabschluß, wäscht mit W. und A. (kann aus h. salzsaurem W. umkristallisieren) und trocknet bei 100°. JÖRGENSEN (I, 510). — 2. Man löst 15 g cis-[Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] in verd. NH<sub>3</sub> auf dem Wasserbade unter häufigem Schütteln, läßt die klare Fl. im Zug stehen, bis der Geruch nach NH<sub>3</sub> verschwunden ist, bringt auf 100 ccm, versetzt mit 100 ccm konz. HCl, füllt auf 300 ccm mit verd. HCl (1:1) auf, erhitzt im bedeckten Kolben 6 Stunden auf dem sd. Wasserbade, läßt erkalten, filtriert nach 24 Stunden von [Pt(NH<sub>3</sub>)(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)Cl<sub>2</sub>] ab, erhitzt die Mutterlauge nochmals bei Luftabschluß und wäscht mit A. von 96° Tr. säurefrei. Ausbeute 11.3 g (ber. 12.8). S. M. JÖRGENSEN (*Z. anorg. Chem.* 25, (1900) 361 [II]). — Hellgelbe ziemlich große Nadeln. JÖRGENSEN (I; II). — Gef. 53.81% Pt, 19.68 Cl (ber. 53.87, 19.61). JÖRGENSEN (I).

β) *Cis-Verbindung* (?). β<sup>1</sup>) *Erstes Isomeres*. [?] — Nach KLASON *α-Platopyridinamminchlorür* mit der Formel C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N:Pt. $\frac{\text{NH}_3 \cdot \text{Cl}}{\text{Cl}}$ . — Man fügt zu der auf 10° abgekühlten Lsg. von 40 g [Pt(NH<sub>3</sub>)Cl<sub>3</sub>]K in 600 ccm W. 1 Mol. Pyridin in 100 ccm W., pulvert das gelbe sandige Prod. (die sofort und die zuletzt erhaltene Abscheidung ist zu unrein), das sich nach 24stündigem Verdunsten bei gewöhnlicher Temp. absetzt, schüttelt mit k. W. wiederholt aus, bis die Löslichkeit bei gewöhnlicher Temp. auf 1 T. in etwa 200 T. W. gestiegen ist, und krist. aus lauwarmem W. um, wobei das am schwersten Lösliche beseitigt wird. Ausbeute wenige g. — Gelbe Prismen. L. in 240 T. W. von gewöhnlicher Temp. HCl (75 ccm n. Säure) liefert bei 12stündigem Erhitzen mit 1.82 g der Verb. auf 100° im zugeschr. Rohr einen aus trans-[Pt(NH<sub>3</sub>)(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)Cl<sub>2</sub>] bestehenden von HCl nicht mehr angreifbaren Rückstand (0.2 g) und eine Lsg., die nach Konz. mit [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> einen Nd. gibt. Dieser Nd. ist l. in h. W. bis auf einen geringen Rückstand von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub>. Aus der Lsg. krist. ein Gemisch von etwa 2 Mol. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][Pt(NH<sub>3</sub>)Cl<sub>3</sub>]<sub>2</sub> und 1 Mol. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)Cl<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (gef. 62.36% Pt). Da hierbei das Entstehen von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub> durch B. von H<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> aus [Pt(NH<sub>3</sub>)Cl<sub>3</sub>]H bedingt wird, kann man annehmen, daß bei der Einw. der HCl die Verb. [Pt(NH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>]H und [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)Cl<sub>3</sub>]H zu etwa gleichen Molekülen entstehen. — Gef. 53.70% Pt, 7.70 N (ber. 53.86, 7.74). P. KLASON (*Ark. Kem. Min.* 1, (1904) 185; *Ber.* 37, (1904) 1355).

β<sup>2</sup>) *Zweites Isomeres*. [?] — Nach KLASON *α-Platoammoniakpyridinchlorür* mit der Formel NH<sub>3</sub>:Pt. $\frac{\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{Cl}}{\text{Cl}}$ . — Man verfährt wie bei β<sup>1</sup>) mit [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)Cl<sub>3</sub>]K und NH<sub>3</sub>. — Kristallisation, Löslichkeit und Verhalten gegen HCl gleichen denen von β<sup>1</sup>). Das nach Einw. von HCl mit [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> erhaltene Doppelsalz weist 62.22% Pt auf. — Gef. 53.57% Pt (ber. 53.86). KLASON (*a. a. O.*, 1356).

2. *Hydrosulfitochloro-Verbindung*. [M(HSO<sub>3</sub>)Cl]. *Cis-Verbindung*. — *Bzw. Platosemipyridinamminchlorosulfit*. — Die Formel (Cl)(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)(NH<sub>3</sub>)Pt.HSO<sub>3</sub> gibt die Eigenschaften der Verb. am besten wieder, da das S-At. außerordentlich fest gebunden ist. — Man leitet SO<sub>2</sub> in die wss. Suspension von cis-[MCl<sub>2</sub>] (allgemeine Darst.: S. M. JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 33, (1886) 489)) unter Erwärmen auf einem sd. Wasserbade, filtriert, nachdem bis auf einen unbedeutenden gelben Rückstand Lsg. eingetreten ist, dampft vorsichtig auf dem Wasserbade ein und läßt bei gewöhnlicher Temp. stehen. Da der gelbe Rückstand viel löslicher in

Chloroform ist als die darzustellende Verb., ist es empfehlenswert, die Mutterlauge von cis-[MCl<sub>2</sub>] nach dem Behandeln mit SO<sub>2</sub> auf dem Wasserbade vorsichtig einzudampfen, die rückständige M. zur Entfernung mit sd. Chloroform zu behandeln und einmal aus W. umzukristallisieren. Aus der Chloroform-Lsg. lassen sich leicht intensiv gelbe glänzende Prismen erhalten, die ll. in h. W., wl. in k. W. sind und enthalten: 47.52% Pt, 6.67 N, 27.04 C, 2.88 H (ber. für [Pt(NH<sub>3</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N)Cl<sub>2</sub>]: 53.86, 7.75, 16.57, 2.22; für [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] 46.00, 6.62, 28.30, 2.37). — Farblose wasserhelle glasglänzende außerordentlich flächenreiche Kristalle, die beim weiteren Stehen der Lsg. fast in beliebiger Größe zu erhalten sind. J. OSTROMISSELSKY u. A. BERGMANN (*J. russ. phys. Ges.* **42**, (1910) 611; *Ber.* **43**, (1910) 2771). Große Polyeder: Holoedrie des monoklinen Systems. a : b : c = 0.966 : 1 : 0.712. β = 91°43'. Kombinationen von {100}, {010} {001}, {101}, {111}, {111}, {021}, {221}. Vollkommene Spaltbarkeit nach {100}. Ebene der optischen Achsen senkrecht zur Symmetrieebene. [Abbildung im Original.] A. E. FERSMANN (*Bull. Acad. Pétersb.* **1913**, 263); auch bei OSTROMISSELSKI u. BERGMANN. Aus der Mutterlauge öfter auch in gelben durchsichtigen Kristallen. Bisweilen wird außerdem das oben erwähnte gelbe Prod. abgeschieden. Bläht sich beim Erhitzen im Kapillarröhrchen bei 173° plötzlich unter Gelbfärbung, doch ohne zu verkohlen, auf. Sl. in W. und A.; fast unl. in Chloroform. Die wss. Lsg. reagiert auf Lackmus sauer. Sie gibt mit Brucin ein in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sl. Salz, das sich aus wss. A. in großen durchsichtigen Kristallen abscheidet. NaOH entwickelt beim Erwärmen Pyridin und NH<sub>3</sub>. — Gef. 47.78% Pt, 7.31 N, 15.15 C, 2.24 H (ber. 47.80, 6.89, 14.72, 2.23). OSTROMISSELSKY u. BERGMANN.

f) Dichloroamminaethylenplatin. [Pt(NH<sub>3</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)Cl<sub>2</sub>]. — Nach ZEISE „gekohlenwasserstofftes Platinchlorürammoniak“. — Wird als dargestellt erwähnt von P. GRIESS u. C. A. MARTIUS (*Compt. rend.* **53**, (1861) 922; *Ann.* **120**, (1861) 326). — Man gibt NH<sub>3</sub> oder (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zur Lsg. von [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)Cl<sub>3</sub>]K oder [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)Cl<sub>3</sub>]NH<sub>4</sub>, oder KOH zur Lsg. von [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)Cl<sub>3</sub>]NH<sub>4</sub>, oder auch NH<sub>3</sub> zu [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. Man muß ziemlich konz. Lsgg. anwenden und darf nicht einen zu großen Ueberschuß des Fällungsmittels (besonders bei Anwendung von NH<sub>3</sub>) hinzufügen. Am besten benutzt man (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Man wäscht mit [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)Cl<sub>3</sub>]NH<sub>4</sub>-Lsg. aus und trocknet in der Leere und dann bei Wasserbad-Temp. — Rein hellgelb. Wird allmählich, besonders an der Luft und im Licht, schwarz. Gibt beim Erhitzen ein brennbares Gas, HCl und NH<sub>4</sub>Cl ab und hinterläßt ein Gemenge von Pt und C. Beim Erhitzen an offener Luft erfolgt zuletzt Entflammung. Wl. in W., doch leichter l. als CaSO<sub>4</sub>; leichter l. in A. L. in genügend NH<sub>3</sub> zu einer dunkelbraunen Fl. Die wss. Lsg. scheidet beim Kochen Pt ab. KOH erzeugt Geruch nach NH<sub>3</sub>. W. C. ZEISE (*Danske Vidensk. Selsk. Skrifter* [4], *Math.-naturw. Abt.* **5**, 141; *Pogg.* **21**, (1831) 545).

	ZEISE.		
	Berechnet	Gefunden	
Pt	62.89	62.45	62.45
Cl	22.57		22.63

g) Dijodoamminaethylsulfonplatin. [Pt(NH<sub>3</sub>)((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S)J<sub>2</sub>].  
 α) *Trans-Verbindung*. — Aus [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S)Cl]Cl und KJ. — Gef. 34.49% Pt (ber. 35.06). P. KLASON (*Ber.* **37**, (1904) 1358).

β) *Cis-Verbindung*. β<sup>1</sup>) *Erstes Isomeres*. [?] — Hat die Formel J.Pt.(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S.NH<sub>3</sub>.J. — Man versetzt die wss. Lsg. des ersten Isomeren von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S)]Cl<sub>2</sub> mit KJ, nimmt den Nd. mit Chloroform auf, filtriert und läßt verdunsten. — Vier- oder sechsseitige wahrscheinlich trikline Tafeln. H. LÖNDAHL (*Linds Arsskr.* **27**, (1890/91) II, No. 3, 42). [Analyse auf S. 620.]

$\beta^2$ ) *Zweites Isomeres.* — Hat die Formel J.Pt.NH<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S.J. — Man behandelt in wss. Lsgg. das zweite Isomere von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S)]Cl<sub>2</sub> mit KJ, den Nd. mit Chloroform, wobei ein Teil, cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>J<sub>2</sub>] (gef. 39.59% Pt, ber. 40.37), ungel. bleibt, filtriert und läßt kristallisieren. Außer  $\beta^2$ ) enthält die Lsg. noch eine Verb. (das erste Isomere oder das dritte mögliche?). — Rhombische, optisch nicht mit  $\alpha$ ) übereinstimmende Tafeln. LÖNDAHL (*a. a. O.*, 43).

$\beta^1$ )	Berechnet	LÖNDAHL. Gefunden		$\beta^2$ )	Berechnet	LÖNDAHL. Gefunden	
Pt	35.07	34.69		Pt	35.07	35.37	
N	2.52		3.23	N	2.52		2.99
S	5.76	6.05		S	5.76	6.53	
				J	45.68	45.71	

## B<sup>2</sup>. Verbindungen mit Aminen.

A in der Formel [PtABX<sub>2</sub>] ist: a) u. b) Hydroxylamin. — c) Alkylamin. — d) u. e) Anilin. — f) Toluidin. — g) Aethylendiamin. — h) Phenylhydrazin. — i) bis n) Pyridin. — o) u. p) Phosphorhaltige Base.

a) Oxohydroxylaminaethylaminplatin mit Oxodihydroxylaminplatin. [Pt(NH<sub>2</sub>OH)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)O] mit 2[Pt(NH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>O]. — S. auf S. 545 die Verb.  $\alpha$ , 1,  $\beta$ ).

b) Dichlorohydroxylaminpyridinplatin. [Pt(NH<sub>2</sub>OH)(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)Cl<sub>2</sub>]. — 1. Man dampft die salzsaure Mutterlauge von [Pt(NH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>]PtCl<sub>4</sub> [s. dieses] ein, filtriert vom zuerst ausgeschiedenen unl. Nd. (wohl cis-[Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]) ab und läßt erkalten. — 2. Man behandelt 10 g [Pt(NH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>]PtCl<sub>4</sub> etwa 1 Tag lang mit 3% ig. HCl (bis der Bodensatz gleichmäßig gelb aussieht), filtriert die h. rote Mutterlauge, entfernt den zuerst ausgeschiedenen allmählich harzig werdenden Nd. sehr bald und läßt erkalten. — Nach (1) gelbe kleine prismatische Stäbchen, nach (2) Knollen, nach dem Umkristallisieren keilförmig. Viel löslicher als [Pt(NH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>]PtCl<sub>4</sub>. F. HOFFMANN (*Hydroxylaminhaltige Platinbasen, Dissert., Königsberg 1889*, 26, 30).

	Berechnet	HOFFMANN. Gefunden	
		nach	(1) (2)
Pt	51.52	51.04	50.81
C	15.91	16.16	16.48
H	2.12	2.51	2.83
N	7.43	7.93	7.07
Cl	18.78	18.84	18.95

c) Dichlorodiaethylaminaethylenplatin. [Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)Cl<sub>2</sub>]. — Als dargestellt erwähnt von P. GRIESS u. C. A. MARTIUS (*Compt. rend.* 53, (1861) 922; *Ann.* 120, (1861) 326).

d) Dichloroanilinaethylenplatin. [Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)Cl<sub>2</sub>]. — Als dargestellt erwähnt von GRIESS u. MARTIUS.

e) Di-x-anilintrialkylphosphitplatin. [Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)(P(OC<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)<sub>3</sub>)X<sub>2</sub>]. e<sup>1</sup>) *Dichloroanilintrimethylphosphitplatin.* [Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)(P(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>]. — Als erhalten erwähnt von D. COCHIN (*Compt. rend.* 86, (1878) 1403; *Bull. soc. chim.* [2] 31, (1879) 499).

e<sup>2</sup>) *Di-x-anilintriaethylphosphitplatin.*  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)(\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3)\text{X}_2]$ .

1. *Dichloro-Verbindung.*  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)(\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3)\text{Cl}_2]$ . α) *Trans-Verbindung.* — 1. Aus der Mutterlauge der *Cis-Verb.* Reinigen durch Umkristallisieren aus verd. A. Die Ausbeute wächst mit der Temp. bei der Darst. (s. bei der *Cis-Verb.*). A. ROSENHEIM u. W. LEVY (*Z. anorg. Chem.* **43**, (1905) 35). — 2. Man gibt zu sd. alkoh.  $[\text{Pt}(\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3)\text{Cl}_2]_2$  Anilin. ROSENHEIM u. LEVY. — 3. Man krist. die *Cis-Verb.* um. ROSENHEIM u. LEVY. — 4. Man schm. die *Cis-Verb.* oder läßt sie längere Zeit an der Luft liegen oder reibt sie mit einem Glasstabe. ROSENHEIM u. LEVY. — 5. Aus der Lsg. von  $[\text{Pt}(\text{PCl}_3)\text{Cl}_2]_2$ ,  $\text{PtCl}_2$  in A. durch Versetzen mit Anilin, Filtrieren und Ausfällen mit Wasser. [Nähere Angaben fehlen.] COCHIN. — Weiße lange seidenähnliche beständige Nadeln. Schmp. 147°. Unl. in W. und in den meisten k. organischen Mitteln. L. beim Kochen in A., Bzl. und Aethylenbromid. Das Cl ist in alkoh. Lsg. nicht ionisiert. ROSENHEIM u. LEVY.

ROSENHEIM u. LEVY.

	Berechnet	Gefunden		
Pt	36.54	36.84	37.22	37.13
N	2.69	2.77	2.70	
P	5.96	6.08	5.84	
C	27.69	26.82	26.91	
H	4.23	4.39	4.45	
Cl	13.66	13.48	13.24	13.70

β) *Cis-Verbindung.* — Man gibt zur konz. in Eis gekühlten Lsg. von  $[\text{Pt}(\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3)\text{Cl}_2]_2$  in A. oder Bzl. langsam Anilin, bis die Farbe von Gelb in Grünlichgelb übergegangen ist, filtriert nach Abscheidung der Kristalle, wäscht mit wenig A. und trocknet über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Je niedriger die Temp. ist, desto größer ist die Ausbeute: aus 2 g  $[\text{Pt}(\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3)\text{Cl}_2]_2$  in 2 ccm abs. A. und je 1 ccm Anilin in 1 ccm A. bei  $-12^\circ$  bis  $+7^\circ$ : 2.1 g, bei  $18^\circ$  bis  $37^\circ$ : 1.9 g, bei  $50^\circ$ : 1.0 g, bei  $78^\circ$ : 0 (ber. 2.4). — Gelbe unbeständige Kristalle. Schm. bei  $108^\circ$  und erstarrt dann sofort zur weißen *Trans-Verb.* Wird auch durch längeres Liegen an der Luft oder Reiben mit einem Glasstab weiß. Völlig unl. in W. und in den meisten organischen Mitteln. Wl. in k. A. Beim Umkristallisieren erhält man die weiße *Trans-Verb.* Das Cl ist in alkoh. Lsg. nicht ionisiert. ROSENHEIM u. LEVY.

ROSENHEIM u. LEVY.

	Berechnet	Gefunden		
Pt	36.54	37.11	36.72	36.39
N	2.69	2.91		
P	5.96	5.16	6.43	
C	27.69	27.59	27.27	27.38
H	4.23	4.39	4.47	4.43
Cl	13.66	13.39	13.46	

2. *Dibromo-Verbindung.*  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)(\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3)\text{Br}_2]$ . α) *Trans-Verbindung.* — Wie die Cl-*Verb.* aus  $[\text{Pt}(\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3)\text{Br}_2]_2$  und Anilin. — Weiß. — Gef. 30.55% Pt, 4.12 P, 27.80 Br (ber. 31.76, 5.04, 26.01). [Angabe, ob diese Analyse sich auf die *trans-* oder *cis-Verb.* bezieht, fehlt.] ROSENHEIM u. LEVY (*a. a. O.*, 45).

β) *Cis-Verbindung.* — Wie die Cl-*Verb.* aus  $[\text{Pt}(\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3)\text{Br}_2]_2$  und Anilin. — Tiefgelb. ROSENHEIM u. LEVY.

f) *Di-x-toluidintrialkylphosphitplatin.*

$[\text{Pt}(\text{C}_7\text{H}_9\text{N})(\text{P}(\text{OC}_n\text{H}_{2n+1})_3)\text{X}_2]$ . f<sup>1</sup>) *Dichlorotoluidintrimethylphosphitplatin.*  $[\text{Pt}(\text{C}_7\text{H}_9\text{N})(\text{P}(\text{OCH}_3)_3)\text{Cl}_2]$ . — Aus Toluidin und  $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ . [Weitere Angaben fehlen.] COCHIN.





Cl<sub>3</sub>]<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> mit 12 ccm k. W., filtriert und neutralisiert mit sehr stark verd. NaOH. — 3. Man löst 1 g [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)Cl<sub>3</sub>]K.H<sub>2</sub>O in 10 ccm W., fällt mit 3 ccm einer Aethylendiaminhydrat Lsg. (1:20), wäscht mit W. und trocknet über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — Gelber Nd. Verliert nach dem Trocknen an der Luft in der trocknen Leere nicht an Gew. Unl. in k. W. Aethylendiaminchlorhydrat gibt beim Kochen [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>]. S. M. JÖRGENSEN (*Z. anorg. Chem.* 48, (1906) 375).

	Berechnet		JÖRGENSEN. Gefunden			
			nach (1)	(2)	(3)	
2Pt	390	60.19	59.91	59.97	60.26	
2N	28	4.32	4.60			
4Cl	142	21.91	21.95	21.49	21.51	

#### h) Dichlorophenylhydrazincarboxylplatin.

[Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.N<sub>2</sub>H<sub>3</sub>)(CO)Cl<sub>2</sub>]. — *Phenylhydrazinkohlenoxydplatinchlorid*, COPtCl<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>H<sub>3</sub>. — Man gibt zur Lsg. von [Pt(CO)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> in HCl eine Lsg. von Phenylhydrazin in nicht allzu überschüssiger verd. Essigsäure (von solcher Konz., daß konz. HCl kein Phenylhydrazinchlorhydrat fällt), saugt ab, wäscht mit W., reinigt gegebenenfalls durch Umkristallisieren aus Essigaether und trocknet in der Leere. — Gelbe Blätter. W. und auch A. zers. allmählich unter Dunkelbraun- und dann Schwarzfärbung. Essigsäure scheidet sofort schwarzes Pt ab. Ll. in Ae. — Gef. 48.83% Pt, 2.18 H, 21.13 C, 17.38 Cl (ber. 48.48, 1.99, 20.92, 17.67). F. FOERSTER (*Ber.* 24, (1891) 3764).

i) Dichloropyridinpiperidinplatin. [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)(C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>N)Cl<sub>2</sub>]. *Cis-Verbindung*. — Aus Piperidin und [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)Cl<sub>3</sub>]K. — Hellgelbes Pulver. — Gef. 45.1% Pt (ber. 45.3). A. WERNER u. F. FASSBENDER (*Z. anorg. Chem.* 15, (1897) 141).

k) Di-x-pyridincarboxylplatin. [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)(CO)X<sub>2</sub>]. [*Trans-Verbindungen* ?] 1. *Dichloro-Verbindung*. [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)(CO)Cl<sub>2</sub>]. — *Bzw. Pyridinkohlenoxydplatinchlorid*, COPtCl<sub>2</sub>.C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N. — 1. Man gibt Pyridin zu rohem [Pt(CO)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (erhalten durch Ueberleiten von Cl und CO über PtCl<sub>4</sub>), wodurch man eine schön dunkelgrüne Lsg. erhält (die durch W. schnell unter Absehung von Pt zers. wird), gibt A. hinzu und dunstet die gelbe Lsg. ein. — 2. Man gibt zu [Pt(CO)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> in HCl-Lsg. wss. Pyridin, bis der anfangs entstehende Nd. des Chlorhydrats der Verb. verschwunden ist und k) sich statt seiner gebildet hat, filtriert schnell, wäscht mit etwas W. und trocknet zwischen Papier. — Gelbes Harz. Zers. sich bei 100°. Sl. in den gebräuchlichen Mitteln außer W. Scheidet sich aus den Lsgg. beim Eindunsten als Oel ab, das nach einiger Zeit zu einem von Kristallen durchsetzten Harz erstarrt. Eine Trennung der Kristalle vom Harz gelang nicht. Besitzt ausgeprägt basische Eigenschaften. HCl bildet bei Ggw. von etwas A. die Verb. [Pt(CO)Cl<sub>3</sub>]H.C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N. — Gef. in dem aus der Lsg. in Essigaether erhaltenen Oel 51.75% Pt (ber. 52.25). FOERSTER (*a. a. O.*, 3752).

2. *Dibromo-Verbindung*. [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)(CO)Br<sub>2</sub>]. — *Bzw. Pyridinkohlenoxydplatinbromid*, COPtBr<sub>2</sub>.C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N. — Bei Einw. von Pyridin auf [Pt(CO)Br<sub>2</sub>]<sub>2</sub> in HBr-Lsg. treten zuerst Kristalle von [Pt(CO)Br<sub>3</sub>]H.C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N auf, verschwinden aber auf weiteren Zusatz von wss. Pyridin wieder. Die an ihrer Stelle sich abscheidende, anfangs harzige, sehr schnell erstarrende M. löst man zur Reinigung in wenig k. Bzl. oder Essigaether, filtriert, verdunstet, wiederholt diese Behandlung ein- bis zweimal, krist. aus A. um und trocknet in der Leere über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. FOERSTER (*a. a. O.*, 3759). — Gelbe Nadeln oder

Blätter. Schmp. 78° bis 79°. Sl. in Bzl., CS<sub>2</sub>, Essigaether und w. A.; weniger leicht l. in k. A., Ae. und Ligroin. W. zers. in der Kälte wenig, beim Erhitzen schnell. Hat schwach basische Eigenschaften. Aus der alkoh. mit der äq. Menge verd. HCl versetzten Lsg. krist. nur die freie Base, nicht das Chlorhydrat aus. Kristalle von [Pt(CO)Br<sub>2</sub>]H.C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N erhält man erst auf Zusatz von überschüssiger HCl, doch nicht frei von den begleitenden Stoffen. Pyridin wirkt nach 3[Pt(CO)(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)Br<sub>2</sub>] + 3C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N + H<sub>2</sub>O = (CO.Pt.Br)<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub> + [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>] + 2C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N.HBr + CO<sub>2</sub>. — Gef. 42.05% Pt, 3.22 N, 6.22 CO, 34.66 Br (ber. 42.18, 3.03, 6.07, 34.65). FOERSTER (a. a. O., 3759, 3763).

1) Dichloropyridinaethylsulfplat. [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S)Cl<sub>2</sub>].

α) *Trans-Verbindung*. — Nach KLASON *Platosemipyridinsemiaethylsulfchlorür* mit der Formel Cl.(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S.Pt.C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N.Cl. — Man schüttelt β<sup>2</sup>) mit W. und 2 Mol. AgNO<sub>3</sub> bei gewöhnlicher Temp. bis zu völliger Umsetzung, filtriert, gibt NH<sub>4</sub>Cl-Lsg. hinzu, läßt allmählich auskristallisieren und reinigt von der cis-Verb. durch einige Stunden langes Erhitzen mit n. HCl auf 100° und Waschen mit Chloroform. — Fast farblose Nadeln aus sd. A. oder Chloroform. Schm. bei 165° unter Zers. Swl. in den gewöhnlichen Mitteln. HCl greift bei 100° wenig an. P. KLASON (*Ark. Kem. Min.* 1, (1904) 185; *Ber.* 37, (1904) 1357).

	Berechnet	KLASON. Gefunden	
Pt	44.83	44.55	44.69
S	7.34		7.22
Cl	16.33		15.82

β) *Cis-Verbindung*. β<sup>1</sup>) *Erstes Isomeres*. — Nach KLASON *Platosemipyridinethylsulfchlorür* mit der Formel C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N:Pt.<sub>Cl</sub><sup>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S.Cl</sup>. — 1. Man übergießt 50 g [Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> mit etwa 400 g W., setzt 1 Mol. Pyridin hinzu, schüttelt mindestens 24 Stunden oder bis der Geruch nach Pyridin fast verschwunden ist, filtriert, trocknet den Rückstand bei gewöhnlicher Temp., zieht ihn mit Chloroform aus, läßt das Chloroform bei gewöhnlicher Temp. verdunsten und krist. mehrfach aus lauwarmem Methylalkohol um, wobei nach jedem Kristallisieren mit k. Methylalkohol gewaschen wird, bis der Schmp. auf 96° gestiegen ist. — 2. Man läßt die alkoh. Lsg. von nach (2) dargestelltem β<sup>2</sup>) bei gewöhnlicher Temp. verdunsten, krist. und wäscht mit Methylalkohol, bis der Schmp. 97° erreicht ist. — Gleicht im Aeußern sehr dem cis-[Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]; ist aber viel leichter l. in A. Schm. bei 96° bis 97° und geht dabei allmählich in β<sup>2</sup>) über, indem es erstarrt und dann erst bei 160° schmilzt. KLASON (a. a. O., 1356, 1358).

	Berechnet	KLASON. Gefunden	
Pt	44.83	44.67	44.66
S	7.34	7.38	7.64
Cl	16.33		16.49

β<sup>2</sup>) *Zweites Isomeres*. — Nach KLASON *Platosemiaethylsulfpyridinchlorür* mit der Formel (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S:Pt.<sub>Cl</sub><sup>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N.Cl</sup>. [Sollte KLASON nicht [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>]PtCl<sub>4</sub> in Händen gehabt haben? L.]. — 1. Man löst 50 g [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> in 600 ccm W., gibt etwas A. und dann 1 Mol. (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S zu, zerreibt die allmählich am Glase gebildete körnige Kruste und laugt sie mit k. Chloroform, das etwas cis-[Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] löst, aus. — 3. Man läßt das Gemisch von 10 g cis- oder trans-[Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] in etwa 100 ccm Chloroform und von 1 Mol. Pyridin etwa 14 Tage stehen, verdunstet bei gewöhnlicher Temp., schüttelt den

Rückstand mit k. W. und reinigt. — Nach (1) gelb, kristallinisch; nach (2) weißgelbes Pulver. Schm. bei 160° ohne Zers. Wl. in den gewöhnlichen Mitteln, sodaß es nicht mit Vorteil umkrist. werden kann. n.HCl (15 ccm) liefert mit der Verb. (0.638 g) bei zwölfstündigem Erhitzen im zugeschm. Rohr auf 100° eine feste M., aus der sich mit Chloroform cis-[Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (0.247 g) ausziehen läßt, und eine Lsg., die [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)Cl<sub>3</sub>]H enthält und mit [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> das Doppelsalz [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)Cl<sub>3</sub>]<sub>2</sub> gibt. KLASON (*a. a. O.*, 1357, 1358).

	Berechnet	KLASON.	
		Gefunden	
		nach (1)	(2)
Pt	44.83	44.83	44.78
S	7.34	7.24	
Cl	16.33	16.66	

m) Di-x-pyridinaethylseleninplatin.

[Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se)X<sub>2</sub>] = [MX<sub>2</sub>]. 1. *Allgemeines.* — Die Dichloro- und die Dibromo-Verb. haben wegen ihrer großen Übereinstimmung untereinander dieselbe Konfiguration und gehören sicherlich zur β-[trans]-Reihe, da [MCl<sub>2</sub>] auch aus der wss. Lsg. von [M(SO<sub>4</sub>)], das als β-[trans]-Verb. anzusehen ist, durch KCl erhalten werden kann. [M<sub>2</sub>] ist zu verschieden von ihnen und ist deshalb als α-[cis]-Verb. anzusehen. — Die Darst. ist viel schwieriger als die der entsprechenden Aethylsulfon-Aethylselenin-Verbb. Sie gelang nicht aus cis-[Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] und 2 Mol. Pyridin, aus K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> und den ber. Mengen Aethylselenin und Pyridin, sowie aus [Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], PtCl<sub>2</sub> und Pyridin. [Näheres im Original.] Einen gangbaren Weg zur Darst. s. unter 4. J. PETRÉN (*Om Platinaethylseleninföreningar, Dissert., Lund 1898, 86, 84*).

2. *Dinitrato-* und 3. *Sulfato-Verbindung.* [M(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] und [M(SO<sub>4</sub>)]. — Wurden in wss. Lsg. erhalten. PETRÉN (*Dissert.*, 85).

4. *Dichloro-Verbindung.* [MCl<sub>2</sub>]. *Trans-Verbindung.* — Man gibt A. und die ber. Menge Pyridin zu fein gepulvertem [Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se)<sub>3</sub>Cl]Cl.PtCl<sub>2</sub>, erhitzt etwa 10 Stunden auf 50° bis 60°, verdunstet aus der Lsg. den A. durch gelindes Erwärmen, behandelt den gelben festen Rückstand mit Ae., wodurch er zur Hälfte als cis-[Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] gel. wird, filtriert, löst (schwierig) in sd. Chloroform und läßt verdunsten. Die Gleichungen der Rkk. sind: 1. [Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se)<sub>3</sub>Cl]Cl.PtCl<sub>2</sub> + C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N = [Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se)<sub>3</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)]PtCl<sub>4</sub>; 2. [Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se)<sub>3</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)]PtCl<sub>4</sub> = [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se)Cl<sub>2</sub>] + [Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. — Schwach gelbe feine Nadeln. Schmp. 159°. Unl. in W. und den gebräuchlichen k. Mitteln; wl. in sd. A. und sd. Chloroform. PETRÉN (*Dissert.*, 86).

PETRÉN.				
Pt	195	40.46	39.36	40.04
N	14	2.90		
9C	108	22.41		
15H	15	3.11		
Se	79	16.39	15.80	
2Cl	71	14.73	15.16	14.69
[Pt(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N)((C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Se)Cl <sub>2</sub> ]		482	100.00	

5. *Dibromo-Verbindung.* [MBr<sub>2</sub>]. *Trans-Verbindung.* — Man gibt KBr zu wss. [M(SO<sub>4</sub>)]. — Hellgelbe Nadeln von gleichen Eigenschaften und Löslichkeitsverhältnissen wie [MCl<sub>2</sub>]. Schmp. 137°. PETRÉN (*Dissert.*, 87).

			PETRÉN.
Pt	195	34.15	33.63
N	14	2.45	
9C	108	18.91	
15H	15	2.63	
Se	79	13.84	13.28
2Br	160	28.02	27.37
[Pt(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N)((C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Se)Br <sub>2</sub> ]		571	100.00

6. *Dijodo-Verbindung*. [MJ<sub>2</sub>]. *Cis-Verbindung* [?]. — Aus wss. [M(SO<sub>4</sub>)] und KJ. — Rote vierseitige kleine dicke Tafeln aus Chloroform. Schmp. 143°. Unl. in Ae.; wl. in A.; zll. in k. Chloroform. PETRÉN.

			PETRÉN.	
Pt	195	29.32	28.88	29.07
N	14	2.10		
9C	108	16.24		
15H	15	2.26		
Se	79	11.88		11.42
2J	254	38.20	38.19	37.64
[Pt(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N)((C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Se)J <sub>2</sub> ]		665	100.00	

n) *Dichloropyridintriaethylphosphitplatin*.

[Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)(P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>]. *α*) *Trans-Verbindung*. — Wird ähnlich wie die Anilin-Verb. [S. 621] erhalten. — Gelb; schön krist. Eigenschaften wie bei der Anilin-Verb. A. ROSENHEIM u. W. LEVY (*Z. anorg. Chem.* 43, (1905) 37).

*β*) *Cis-Verbindung*. — Weiß. Sonst wie *α*). ROSENHEIM u. LEVY.

ROSENHEIM u. LEVY.			ROSENHEIM u. LEVY.		
<i>α</i> )	Berechnet	Gefunden	<i>β</i> )	Berechnet	Gefunden
Pt	37.55	37.10	Pt	37.55	37.55
P	6.13	5.69	P	6.13	6.20
C	26.09	25.80	C	26.09	25.70
H	3.95	4.49	H	3.95	4.28
Cl	14.03	13.86	Cl	14.03	13.79

o) *Hydroxochlorophosphortrianihidphosphoroxyanilidplatin*. [Pt(P(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N)<sub>3</sub>)(PO(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N))(OH)Cl]. — Man verfährt ähnlich wie bei p). G. QUESNEVILLE (*Monit. scient.* [3] 6, (1876) 671).

p) *Hydroxochlorophosphortritoluididphosphoroxytoluididplatin*. [Pt(P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>N)<sub>3</sub>)(PO(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>N))(OH)Cl]. — Man gibt in Bzl.-Lsg. zu 10 g [Pt(PCI<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (1 Mol.) allmählich 22 g Toluidin (12 Mol.), verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne, nimmt mit sd. A. auf, fällt mit W., wäscht mit salzsaurem W., nimmt wieder mit A. auf, fällt von neuem mit W. und trocknet. QUESNEVILLE (*a. a. O.*, 670).

QUESNEVILLE.			QUESNEVILLE.		
<i>o</i> )	Berechnet	Gefunden	<i>p</i> )	Berechnet	Gefunden
Pt	28.3	27.1	Pt	26.2	26.9
P	8.9	8.3	P	8.2	7.7
C	41.4	41.1	C	44.7	44.3
N	8.0	7.5	N	7.4	6.9
H	3.6	4.2	H	4.4	4.9
Cl	5.1	4.9	Cl	4.7	4.7

B<sup>3</sup>. Verbindungen ohne Ammoniak und ohne Amin.

Uebersicht: a) [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(CO)Cl<sub>2</sub>], S. 627. — b) [Pt<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>], S. 627. — c) [Pt(CO)(P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>], S. 627. — d) [Pt((C<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub>)<sub>2</sub>S)((C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)<sub>2</sub>S)X<sub>2</sub>], S. 627. — e) [Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S)((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se)X<sub>2</sub>], S. 629. — f) [Pt(P(OH)<sub>3</sub>)(P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>], S. 631. — g) [Pt(PCl<sub>3</sub>)(P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>], S. 631. — h) [Pt(P(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)(P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>], S. 631.

a) Dichloroäthylencarboxylplatin. [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(CO)Cl<sub>2</sub>]. — Man leitet trocknes C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> auf etwa 95° w. [Pt(CO)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, wobei das Gas absorbiert wird, und die M. schm., und läßt erkalten. Erhitzt man höher als 95°, so entwickelt sich HCl und hinterbleibt nach dem Aufhören der Rk. dunkles, in W. unl. und unzers. [Pt(CO)(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>)Cl]. — Gelb. P. SCHÜTZENBERGER mit TOMMASI (*Compt. rend.* 70, (1870) 1288). [Analysen fehlen.]

b) Tetrachloroäthylenditriaethylphosphitdiplatin. [Pt<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]. — [Mit der Formel  $[\text{Cl}_2\text{Pt} \cdot \frac{\text{CH}_2}{\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3} \cdot \frac{\text{CH}_2}{\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3} \cdot \text{PtCl}_2]_2$ ]. — Man leitet C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> in eine Lsg. von [Pt(P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> in A., Ae. oder Bzl. und läßt nach Beendigung der Rk. verdunsten. — Hellgelbe durchsichtige ölige Fl. Schwerer als W. Wärme zers. Unl. in W. Entwickelt bei Ggw. von PCl<sub>3</sub> oder NH<sub>3</sub> Äthylen. P. SCHÜTZENBERGER mit C. FONTAINE (*Bull. soc. chim.* [2] 18, (1872) 103).

				SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE.	
2Pt	394	43.9		43.751	
2P	62	6.91			
6O	96	10.85			
14C	168	18.75	18.43		
34H	34	3.79	3.71		
4Cl	142	15.8		15.4	
[Pt <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )(P(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> ]	896	100.00			

c) Dichlorokarboxyltriaethylphosphitplatin. [Pt(CO)(P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>]. — Man leitet CO in eine Lsg. von [Pt(P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>] in wasserfreiem Ae. oder Bzl. und läßt verdunsten. — Hellgelbe durchsichtige ölige Fl. L. in A., Ae., Bzl. W. zers. zu HCl, CO<sub>2</sub> und Pt.P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>.HCl, einem ambragelben dichten schleimigen Rückstande (gef. nach dem Waschen mit W. und Trocknen in der Leere 50.8% Pt, 17.47 C, 4.11 H, 9.76 und 10.36 Cl; ber. 49.50, 18.09, 4.02, 8.91). — Gef. 42.69% Pt, 14.91 Cl (ber. 42.64, 15.36). SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE (*a. a. O.*, 104; s. a. *Bull. soc. chim.* [2] 17, (1872) 529).

d) Di-x-alkylsulfinalkylsulfinplatin. [Pt((C<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub>)<sub>2</sub>S)((C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)<sub>2</sub>S)X<sub>2</sub>]. d<sup>1</sup>) Dichloromethylsulfinaethylsulfinplatin. [Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S)((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S)Cl<sub>2</sub>]. — Gibt man 2 Mol. (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S zu trans-[Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], so geht die zunächst schmierige M. außer der geringen Menge eines Oels nach 1/2 Stunde in Lsg. Diese wird an der Luft allmählich trübe und scheidet beim Erwärmen ein schweres Oel ab. — Nach den Erkalten fest, aber immer noch sehr weich. Schm. sehr leicht. CHR. BLOMSTRAND (*J. prakt. Chem.* [2] 38, (1888) 354).

		BLOMSTRAND.	
Berechnet		Gefunden	
Pt	46.65	46.71	47.02
S	15.31	47.10	16.12

d<sup>2</sup>) Di-x-äthylsulfinpropylsulfinplatin. [Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S)((C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>S)X<sub>2</sub>]. Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S)((C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>S) = M. d<sup>2a</sup>) Mit Normal-Propyl. 1. Dichloro-Verbindung. [MCl<sub>2</sub>]. — Man gibt 2 Mol. (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>S zu trans-[Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. Das Lösen

erfolgt schwieriger als bei d<sup>1</sup>) (in etwa 36 Stunden) und beansprucht viel mehr W. BLOMSTRAND. — 2. Behandelt man cis-[Pt((C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] mit 2 Mol. (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S und überläßt die Lsg. an der Luft längere Zeit sich selbst, so erhält man einen unreinen Nd. der Verb. Das zuerst abgeschiedene Prod. ist lichter gelb und deutlicher kristallinisch. (Gef. nach dem Umkristallisieren aus A. 39.41% Pt; ber. 41.14). Das zuletzt nach einigen Monaten erhaltene Prod. bildet eine halbflüssige rotgelbe M. Um sicherer ein einheitliches Prod. zu erhalten, wurde das sogleich erhaltene [MCl<sub>2</sub>] zuerst in eine Lsg. der Sulfato-Verb. übergeführt, diese einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und darauf mit KCl gefällt. Aber auch das so erhaltene [MCl<sub>2</sub>] ist nur halbfest. [Analysen fehlen.] C. RUDELIUS (*Lunds Årsskr.* [2] 22, (1886/87) No. 4, 8 [I]) bei BLOMSTRAND (*a. a. O.*, 449 [II]). — Nach (1) kaum erstarrender Sirup. — Gef. 40.94% Pt (ber. 41.14). BLOMSTRAND.

2. *Dijodo-Verbindung*. [MJ<sub>2</sub>]. — Man fällt die Lsg. von [MCl<sub>2</sub>] mit KJ und krist. aus Chloroform um. — Rote prismatische Kristalle. RUDELIUS (II, 354, 499). Rhombisch bipyramidal. a : b : c = 1.7270 : 1 : 4.1729. Dünne Tafeln von c{001}, nach der b-Achse verlängert, begrenzt von o{111}, und r{101}. (001) : (101) = \*67° 31'; (001) : (111) = \*78° 17'; (111) : (101) = 57° 55½'; (111) : (101) = 112° 4'. Vollkommen spaltbar nach c. Ebene der optischen Achsen ist a{100}; erste Mittellinie die c-Achse. Achsenwinkel in Glas etwa 81°. M. WEIBULL (*Z. Kryst.* 14, (1888) 128). Schmp. 115°. RUDELIUS.

	Berechnet	RUDELIUS. Gefunden	
Pt	29.68	29.60	29.23
J	38.66		38.53

d<sup>2, b</sup>) *Mit Iso-Propyl*. 1. *Dinitrito-Verbindung*. [M(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]. — 2. *Sulfato-Verbindung*. [M(SO<sub>4</sub>)]. — 3. *Dibromo-Verbindung*. [MBr<sub>2</sub>]. — Wurden in krist. Zustand erhalten, aber nicht analysiert. RUDELIUS (I, 39; II, 500).

4. *Dijodo-Verbindung*. [MJ<sub>2</sub>]. — Aus cis-[Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] und i-(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>S. — Aus Chloroform in kurzen dicken Kristallen. — Gef. 29.60% Pt, 38.70 J (ber. 29.68, 38.66). RUDELIUS (I, 39; II, 500).

d<sup>3</sup>) *Di-x-aethylsulfino-iso-butylsulfonplatin*. [Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S)((C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>S)X<sub>2</sub>]. Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S)((C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>S) = M. 1. *Dichloro-Verbindung*. [MCl<sub>2</sub>]. *Trans-Verbindung*. — Bzw. *Platosäthyl-iso-butylsulfinchlorid*. Cl.(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S.Pt.(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>S.Cl. — α) *Allein*. — Man gibt eine alkoh. Lsg. äq. Mengen von (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S und i-(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>S zu K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>, behandelt das ölige Prod. nach dem Hartwerden mit Ae., löst den Rückstand in Chloroform, fällt mit A. und läßt bei Sommerwärme kristallisieren. Ein Gemenge äq. Mengen von cis-[Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] und cis-[Pt((C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] ist wahrscheinlich die orangegelbe II. M., die bei der Darst. zuerst erhalten wird und sich bei der Behandlung mit Ae. löst, denn eine Best. des Pt ergab dieselbe Zus. wie bei diesem Salz. Doch krist. die M. zu schlecht, als daß sie näher untersucht werden konnte. — Grün-gelbe vier- oder sechsseitige Tafeln. Schmp. 124°. Ag-Salze greifen leicht an: Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liefert eine hellgelbe Lsg., die zur Darst. anderer in W. unl. Salze der Reihe dienen kann. (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S verändert nicht merklich. H. LÖNDAHL (*Lunds Årsskr.* 27, (1890/91) II, No. 3, 24, 25).

	Berechnet	LÖNDAHL. Gefunden	
Pt	38.84	38.49	38.74
S	12.75	12.88	
Cl	14.14	14.25	

β) *Mit 1 Mol. Chloroform*. — Wie α), doch bei niedriger Zimmer-Temp. — Kurze dicke schiefe charakteristische Tafeln oder Prismen. — Gef. 20.33% CHCl<sub>3</sub> (ber. 19.22). LÖNDAHL.

2. *Dijodo-Verbindung*.  $[\text{MJ}_2]$ . — *Bzw. Platosisobutylacthylsulfinjodid*. J.Pt.  $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S.J}$ . — Aus  $\text{trans-}[\text{MCl}_2]$  und alkoh. KJ erhält man zwei isomere Prodd., die wohl beide der  $\alpha$ -[cis-Reihe angehören und durch die Formeln J.Pt. $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S.J}$  (I) und J.Pt. $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S.J}$  (II) charakterisiert werden. Wahrscheinlich ist Formel II die richtige für das in überwiegender Menge gebildete Prod. — Das Hauptprod. (diese Verb.) löst sich leicht in Chloroform und scheidet sich aus dieser Lsg. in sechsseitigen rhombischen Tafeln mit großem Achsenwinkel ab, die optisch übereinstimmen mit  $\text{trans-}[\text{Pt}((\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{S})_2\text{J}_2]$  [also die  $\text{trans-Verb.}$ ? L.]. — Gef. 27.97% Pt (ber. 28.47). — Das in geringerer Menge gebildete Prod. würde dann die Formel I haben [cis-Verb.? L.]. Es krist. aus Chloroform (in dem es schwerer l. ist als das Haupt-Prod.) in mkr. Prismen, die eine optische Unters. nicht gestatteten und nicht analysiert wurden. LÖNDAHL (a. a. O., 25).

d<sup>4</sup>) *Dijodo-normal-propylsulfino-iso-propylsulfino-platin*.  $[\text{Pt}((\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{S})((\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{S})\text{J}_2]$ . — Entsprechend der Aethyl-Propyl-Verb. dargestellt. — Dünne lange prismatische, wahrscheinlich rhombische Kristalle. Schmp. 131°. — Gef. 28.57% Pt, ber. 28.47). RUDELIIUS (I, 38; II, 500).

e) *Di-x-aethylsulfinaethylseleninplatin*.  $[\text{Pt}((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S})((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se})\text{X}_2] = [\text{MX}_2]$ . 1. *Dinitrito-Verbindung*.  $[\text{M}(\text{NO}_2)_2]$ . *Trans-Verbindung*. — Aus  $[\text{M}(\text{SO}_4)]$  und  $\text{NaNO}_2$ . — Schneeweißes voluminöses Nd.; aus Chloroform-A.-Gemisch wasserklare große Kristalle mit geriffelten Flächen. Schmp. 189°. Ll. in Chloroform; fast unl. in A. und Aether. J. PETRÉN (*Om Platinaethylseleninföreningar, Dissert., Lund 1898, 77*).

2. *Dinitrato-Verbindung*.  $[\text{M}(\text{NO}_3)_2]$ . *Trans-Verbindung* (?). — Man fällt  $\text{trans-}$  oder  $\text{cis-}[\text{MCl}_2]$  mit alkoh.  $\text{AgNO}_3$  und läßt den A. verdunsten. — Gelbes halbf. Prod., das nach einiger Zeit ziemlich gut ausgebildete Kristalle absetzt. Sehr zerfließlich. Schmp. 60° für das aus  $\text{trans-}$ , 56° für das aus  $\text{cis-}[\text{MCl}_2]$  dargestellte. PETRÉN (*Dissert.*, 76).

1.	PETRÉN.		2.	PETRÉN.	
	Berechnet	Gefunden		Berechnet	Gefunden
Pt	37.94	37.95	Pt	35.72	35.89
S	6.22	6.19	S	5.86	5.96
Se	15.37	15.60	N	5.13	4.98
N	5.45	5.46			

3. *Sulfato-Verbindung*.  $[\text{M}(\text{SO}_4)]$ . *Trans-Verbindung*. — Man läßt die ber. Menge  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  in wss. Lsg. bei 60° bis 70° auf  $\text{trans-}[\text{MCl}_2]$  einwirken und das W. auf dem Wasserbade verdunsten. — Gelbes dickflüssiges Oel, das nach einiger Zeit im Exsikkator zu einer kristallinischen M. gesteht. Hat dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie  $[\text{Pt}((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se})_2(\text{SO}_4)]$  [s. 593]. — Gef. 37.94% Pt, 12.48 S (ber. 37.64, 12.36). PETRÉN (*Dissert.*, 76).

4. *Dichloro-Verbindung*.  $[\text{MCl}_2]$ .  $\alpha$ ) *Allein*.  $\alpha^1$ ) *Trans-Verbindung*. — Aus  $\text{cis-}$  oder  $\text{trans-}[\text{Pt}((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S})_2\text{Cl}_2]$  und  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$ , oder aus  $\text{cis-}$  oder  $\text{trans-}[\text{Pt}((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se})_2\text{Cl}_2]$  und  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$ ; auch aus  $[\text{M}(\text{NO}_3)_2]$  oder  $[\text{M}(\text{SO}_4)]$  und KCl. Bei sämtlichen Methoden bildet sich daneben mehr oder weniger  $\text{cis-}[\text{MCl}_2]$ , da  $\text{trans-}[\text{MCl}_2]$  als die unbeständigere Verb. in  $\text{cis-}[\text{MCl}_2]$  übergeht. — Hellgelbe kleine dünne Tafeln aus Chloroform. Monoklin.  $a : b : c = 0.75813 : 1 : 0.63095$ .  $\beta = 81^\circ 28'$ .  $c\{001\}$ ,  $a\{100\}$  (nur ausnahmsweise),  $o\{121\}$ . Dünne vierseitige Tafeln nach  $c\{001\}$ .  $(100) : (001) = 81^\circ 28'$ ,  $(001) : (121) = 53^\circ 11'$ ,  $(100) : (121) = 58^\circ 45'$  (ber.).  $(121) : (121) = 84^\circ 36'$ . Schmp. 81°. Hat sehr ähnliche Eigenschaften wie  $\text{trans-}[\text{Pt}((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se})_2\text{Cl}_2]$ , ist aber viel leichter l., 1 T. in 118 T. Ae. bei ge-

wöhnlicher Temp. AgNO<sub>3</sub> oder Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> führen leicht in [M(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] oder [M(SO<sub>4</sub>)] über. KBr, KJ und 1 Mol. AgNO<sub>3</sub> liefern die entsprechenden gemischten Verb. [s. diese]. PETRÉN (*Dissert.*, 74).

α<sup>2</sup>) *Cis-Verbindung*. — Man gibt zu wss. K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> die ber. Menge eines äq. Gemisches von (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S und (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se in A. Dabei bildet sich auch eine geringe Menge trans-[MCl<sub>2</sub>]. — Hochgelbe lange Prismen oder (seltener) kleine sechsseitige Tafeln. Monoklin. b{010}, r{101}, a{100}, c{101}. Gewöhnlich prismatisch nach der b-Achse ohne ausgebildete Endflächen, bisweilen aber auch sechsseitige Tafeln nach b{010}. (100):(101) = 55°27', (101):(101) = 63°55', (100):(101) = 60°38'. Schmp. 86°. Sehr ähnlich cis-[Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]; aber etwas schwerer l., besonders in Ae. (1 T. in 4.01 T. bei gewöhnlicher Temp.). AgNO<sub>3</sub> (1 Mol.), KBr oder KJ geben die entsprechenden gemischten Verb. [s. diese]. KBr ersetzt auch im Ueberschuß nur 1 At. Cl durch Brom. PETRÉN (*Dissert.*, 68).

	PETRÉN.							
				(α <sup>1</sup> )		(α <sup>2</sup> )		
Pt	195	39.56	39.93	38.98	38.90	39.84	39.29	39.46
S	32	6.49		6.70	6.46			6.23
8C	96	19.47						
20H	20	4.06						
Se	79	16.02		15.42	14.99			15.70
2Cl	71	14.40		14.34	14.89			14.58

[Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S)((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se)Cl<sub>2</sub>] 493 100.00

β) *Mit Platochlorid*. [MCl<sub>2</sub>], PtCl<sub>2</sub>. (?) — Entsteht beim Versetzen von wss. [M(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] mit K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> nicht, zerfällt vielmehr unmittelbar in [Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S)Cl<sub>2</sub>] und [Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], PtCl<sub>2</sub>. PETRÉN.

5. *Nitratochloro-Verbindung*. [M(NO<sub>3</sub>)Cl]. *Cis-Verbindung*. — Aus cis- oder trans-[MCl<sub>2</sub>] und 1 Mol. AgNO<sub>3</sub>. — Braune halbflüssige M. Löslichkeit wie bei [Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)Cl]. — Gef. 38.22% Pt, 14.86 Se, 6.97 Cl (ber. 37.54, 15.21, 6.83). PETRÉN (*Dissert.*, 71).

6. *Dibromo-Verbindung*. [MBr<sub>2</sub>]. *Cis-Verbindung*. — 1. Aus K<sub>2</sub>PtBr<sub>4</sub> und einem alkoh. Gemisch äq. Mengen von (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S und (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se. — 2. Man fällt [M(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], [M(SO<sub>4</sub>)] oder trans-[MCl<sub>2</sub>] mit KBr. — 3. Aus (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S und [Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>]. — Gelbrote sechsseitige Tafeln oder lange Prismen aus Chloroform-Lsg. Monoklin. Gleiche Ausbildung wie bei cis-[MCl<sub>2</sub>]. (100):(101) = 55°22', (101):(101) = 65°13', (100):(101) = 59°25'. Schmp. 102°. Viel heller in der Farbe und viel schwerer l. in Ae. als [Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>]. PETRÉN (*Dissert.*, 72).

	PETRÉN.			
Pt	195	33.50	33.61	33.80
S	32	5.50	6.09	5.84
8C	96	16.50		
20H	20	3.44		
Se	79	13.57		12.91
2Br	160	27.49	27.63	27.26

[Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S)((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se)Br<sub>2</sub>] 582 100.00

7. *Chlorobromo-Verbindung*. [MClBr]. *Cis-Verbindung*. — 1. Aus cis-[MCl<sub>2</sub>] und 1 Mol. KBr. — 2. Aus trans-[MCl<sub>2</sub>] und überschüssigem KBr. — Gelbrote dünne sechsseitige Tafeln aus Chloroform-A. Monoklin. Gleiche Ausbildung und Formen wie cis-[MCl<sub>2</sub>] (100):(101) = 55°46', (101):(101) = 64°12', (100):(101) = 60°2'. Schmp. 90°. Ll. in Ae. — Gef. 36.02% Pt, 21.10 Cl + Br (ber. 36.29, 21.48). PETRÉN (*Dissert.*, 70).

8. *Dijodo-Verbindung*. [MJ<sub>2</sub>]. *Cis-Verbindung*. — Aus [M(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], [M(SO<sub>4</sub>)], [MBr<sub>2</sub>], trans- oder cis-[MCl<sub>2</sub>] und KJ. — Rote Kristalle mit sehr wechselnden Formen. Monoklin. a:b:c = 1.4776:1:0.98556. β = 89°34'.



a{100}, c{001}, r{101}, ρ{101}, p{110}, q{001}. Gewöhnlich mehr oder weniger tafelförmig nach r{101} oder ρ{101}, einmal auch nach a{100}. (101):(101) = \*67°24', (001):(101) = 33°32', (100):(101) = 55°54', (100):(101) = 56°42', (100):(110) = \*55°55', (101):(110) = 71°45', (110):(011) = 54°39', (101):(011) = 53°36', (101):(110) = \*72°2', (110):(011) = 54°11', (101):(011) = 53°47', (001):(110) = 89°46' (ber.), (001):(011) = 44°45'. Schmp. 117°.

PETRÉN (*Dissert.*, 73).

	PETRÉN.		
Pt	195	28.85	28.89
S	32	4.73	28.69
8C	96	14.20	5.15
20H	20	2.96	
Se	79	11.69	
2J	254	37.57	11.34
[Pt((C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> S)((C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Se)J <sub>2</sub> ]	676	100.00	37.16

9. *Chlorojodo-Verbindung*. [MClJ]. *Cis-Verbindung*. — Aus cis- und trans-[MCl<sub>2</sub>] und KJ. — Rote dünne sechsseitige Tafeln. Monoklin. a : b : c = 1.4991 : 1 : 0.9891. β = 89°50'. r{101}, ρ{101} (am besten ausgebildet), p{110} (oft fehlend). (101):(101) = \*67°19', (101):(110) = \*71°55', (101):(110) = \*72°1', (110):(110) = 68°30' (angenähert). Schmp. 95°. L. in Ae. — Gef. 33.79% Pt, 27.58 Cl + J (ber. 33.36, 27.80). PETRÉN (*Dissert.*, 71).

f) *Dichlorophosphortrihydroxydtriaethylphosphitplatin*. [Pt(P(OH)<sub>3</sub>)(P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>]. — Nach SCHÜTZENBERGER (*Compt. rend.* 70, (1870) 1415 [I]) *Diphosphotrioxaethylchloroplatinige Säure*. — Man läßt H<sub>2</sub>O auf [Pt(PCl<sub>3</sub>)(P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>] wirken und die Fl. über CaO in der Leere eindunsten. — Hellgelber Sirup. L. in W. — Gef. 12.91% C, 3.49 H (ber. 13.9, 3.48). P. SCHÜTZENBERGER mit C. FONTAINE (*Bull. soc. chim.* [2] 18, (1872) 105).

g) *Dichlorophosphortrichloridtriaethylphosphitplatin*. [Pt(PCl<sub>3</sub>)(P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>]. — Nach SCHÜTZENBERGER (I) *Trichlorotrioxaethylidiphosphoplatinchlorid*. — Man gibt PCl<sub>3</sub> (1 Mol.) zur Lsg. von [Pt(P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>] (1 Mol.) in reinem Bzl. — Farbloses oder sehr hellgelbes festes kristallisierbares Prod. SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE.

h) *Dichlorotrimethylphosphittriaethylphosphitplatin*. [Pt(P(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)(P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>]. — Aus [Pt(PCl<sub>3</sub>)(P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>] und Methylalkohol durch Fällen mit W. — Farblose durchsichtige schwere, nicht kristallisierbare Fl. SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE.

## I<sup>a,5</sup>. Monamminplato-Verbindungen.

### A. Verbindungen des Typus [PtAX<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.

[Die Konstitution vieler in diesem Abschnitt abgehandelten Verbb. bleibt fraglich. Die Verdoppelung der Komplexe, die im folgenden einheitlich durchgeführt wurde, ist für [Pt(PCl<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> und [Pt(P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> [S. 641, 643] nachgewiesen und wohl für die Mehrzahl der Verbb. sehr wahrscheinlich. L.]

*Übersicht*: a) [Pt(NH<sub>3</sub>)X<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, S. 632. — b) [Pt(NH<sub>2</sub>OH)(OH)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, S. 633. — c) [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, S. 633. — d) [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, S. 633. — e) [Pt(CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, S. 633. — f) [Pt(P(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>3</sub>)(OH)Cl<sub>2</sub>)]<sub>2</sub>, S. 634. — g) [Pt(P(C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>)(OH)Cl<sub>2</sub>)]<sub>2</sub>, S. 634. — h) [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, S. 634. — i) [Pt(CO)X<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, S. 635. — k) [Pt(C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, S. 633. — l) [Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S)X<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, S. 640. — m) [Pt(P(OH)<sub>3</sub>)X<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, S. 640. — n) [Pt(PX<sub>3</sub>)X<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, S. 641. — o) [Pt(P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)X<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, S. 643. — p) [Pt(P(OH)<sub>2</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)Cl<sub>2</sub>)]<sub>2</sub>, S. 644. — q) Verbindungen mit Metallphosphiten, S. 644. — r) [Pt(As<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>O)X<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, S. 645.

a) Di-x-aminplatin. [Pt(NH<sub>3</sub>X<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> = [MX<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. 1. *Dichloro-Verbindung*. [MCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. — Bzw. *Platosemiamminchlorür*. Cl.Pt.NH<sub>3</sub>.Cl. — Die Existenz der Verb. wurde vorausgesagt von C. W. BLOMSTRAND (*Ber.* 4, (1871) 51). — Man stellt aus [Pt(NH<sub>3</sub>)Cl<sub>3</sub>]K durch die ber. Menge H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> eine Lsg. von [Pt(NH<sub>3</sub>)Cl<sub>3</sub>]H dar, verdunstet sie bei gewöhnlicher Temp. im Luftzuge so oft, bis kein [Pt(NH<sub>3</sub>)Cl<sub>3</sub>]H mehr vorhanden ist, und löst K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> durch Schütteln mit k. W. heraus. — Gelbbraunes undeutlich kristallinisches Pulver. Bei längerem Erhitzen auf 108° (auch zusammen mit W. und Essigsäure) unverändert. Kaum l. in k. W., nicht unbedeutend l. in w. W. Aus der k. Lsg. krist. nichts aus. Die Verb. wird von W. stark hydrolysiert (die Lsg. reagiert stark sauer), sodaß die Lsg. in der Wärme nicht konz. werden kann, wohl aber bei gewöhnlicher Temp. und in der Leere. — Gef. 68.94% Pt, 24.76 Cl (ber. 68.90, 25.09). P. KLASON (*Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* [II] 28, (1902) No. 6, 18 [I]; *J. prakt. Chem.* [2] 67, (1903) 17 [II]).

2. *Dirhodano-Verbindung*. [M(SCN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. — Bzw. *Platosemiamminsulfocyanat*. SCN.Pt.NH<sub>3</sub>.SCN. — Man gibt in konz. Lsgg. zu [Pt(NH<sub>3</sub>)Cl<sub>3</sub>]K die mol. doppelte Menge KSCN. A. COSSA (*Atti di Torino* 32; *Gazz. chim. ital.* 27, (1897) II, 11; *Z. anorg. Chem.* 14, (1897) 371).

3. *Chloromercapto-Verbindung*. [MCl(SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. α) *Allein*. — Bzw. *Platosemiäthylmercaptidsemiamminchlorür*. SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.Pt.NH<sub>3</sub>.Cl. — Nur in Lsg. erhalten. — Man gibt zu wss. cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl(SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)] 1 Mol. HCl, wobei die Lsg. allmählich neutral wird. — Kann ohne Zers. nicht zur Trockne gebracht werden und wird auch von A.-Ae. nicht ausgefällt. HCl entwickelt beim Kochen keine Spur Mercaptan. KJ gibt das unl. [MJ(SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)]. Mercaptan liefert allmählich einen schleimigen gelben Nd. von wesentlich derselben Zus. wie das Rk.-Prod. von [MCl<sub>2</sub>] und 2 Mol. Mercaptan. KLASON (I, 22; II, 21).

β) *Mit Platochloridmercaptid*. [MCl(SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>2PtCl(SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. — Bzw. *Platosemiamminchlorürsemimercaptid-Platosemichlorürsemimercaptid*. SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.Pt.NH<sub>3</sub>.Cl.SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.Pt.Cl. — 1. Man gibt wiederholt W. zu [MCl(SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] und verdunstet zur Trockne. — 2. Man versetzt eine Lsg. von cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl(SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)] mit überschüssiger HCl. — 3. Man erhitzt cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl(SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)] bis zur Gewichtskonstanz. — Gelbes kristallinisches Pulver. Gibt NH<sub>3</sub> beim Erhitzen erst unter Zers. ab. Ll. in NH<sub>3</sub> bei gewöhnlicher Temp. unter Rückbildung von cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl(SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)]. HCl liefert bei 108° das polymere „Platosemichlorürsemimercaptid“, (PtCl(SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>))<sub>n</sub>. KLASON (I, 22; II, 21).

		KLASON.
N	2.33	2.52
Pt	65.00	64.91
Cl	11.84	11.69
S	10.67	10.46
C	8.00	7.81
H	2.16	2.24
[Pt(NH <sub>3</sub> )Cl(SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> 2PtCl(SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	100.00	99.63

γ) *Mit der Dichloro-Verbindung* (?). 4[MCl(SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[MCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (?). — Aus schwach alkoh. Lsg. von [Pt(NH<sub>3</sub>)Cl<sub>3</sub>]NH<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O durch alkoh. Mercaptan-Lsg. nach 1/2 Minute. — Gelblicher gelatinöser Nd. L. zum größten Teil in HCl beim Kochen oder Erhitzen auf 108° zu einer sehr tiefbraunen Lsg. ohne eine Spur von Mercaptangeruch. — Die Lsg. enthält neben NH<sub>4</sub>Cl „Platosemichlorürsemimercaptid“, Cl.Pt.SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, das nach dem Abdestillieren der HCl in der Leere durch ein A.-Ae.-Gemisch von NH<sub>4</sub>Cl getrennt werden kann, trimolekular ist [also vielleicht den Komplex [Pt(S(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)Cl<sub>3</sub>] enthält? L.] und nach dem Lösen in NH<sub>3</sub> auf Zusatz von A. eine braungelbe amorphe, der Zus. nach mit [Pt(NH<sub>3</sub>)Cl(SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)]<sub>2</sub> isomere M. ausfallen läßt, deren Mol.-Gew. etwa 900 beträgt, und die demnach 3 At. Pt im Mol. enthalten muß. KLASON (I, 18; II, 20).

Pt(NH<sub>2</sub>OH)(OH)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·[Pt(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·[Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·[Pt(CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. 633

KLASON.

S	8.43	8.47
C	6.32	6.35
Pt	64.27	63.72
N	4.61	4.05
H	2.31	2.49
Cl	14.04	14.14

4[Pt(NH<sub>3</sub>)Cl(SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)]<sub>2</sub>[Pt(NH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>]<sub>3</sub> 99.98 99.22

4. *Jodomercapto-Verbindung*. [MJ(SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)]<sub>2</sub>. — Bzw. *Platosemiaethylmercaptid-semiamminjodür*. SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.Pt.NH<sub>3</sub>.J. — Aus der Lsg. von 3, α) durch KJ. — Gelbes kristallinisches Pulver. Bildet beim Erhitzen auf etwa 175° PtJ(SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) (gef. 50.48% Pt, 32.82 J, 8.42 S; ber. 50.91, 33.16, 8.35), das mit NH<sub>3</sub> wieder die Ausgangs-Verb. zurückliefert. Unl. in W. Konz. NH<sub>3</sub> führt schon bei gewöhnlicher Temp. in cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>J(SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)] über. HCl entwickelt keine Spur Mercaptan. — Gef. 48.70% Pt, 3.61 N, 31.42 J (ber. 48.75, 3.50, 31.75). KLASON (I, 23; II, 21, 22).

5. *Pyrothiocarbonato-Verbindung*. [M(C<sub>2</sub>S<sub>5</sub>)]<sub>2</sub>. — Läßt man (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, NH<sub>3</sub> und CS<sub>2</sub> aufeinander wirken, so entsteht zuerst ein vollkommen amorphes Pulver und eine kräftig rotbraune Lsg., die beim Eindunsten über KOH die Verb. abscheidet. Man trocknet 1 Stunde in der Leere über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — Glänzend schwarze Kriställchen. Zll. in verd. und abs. A. mit rotstichig gelber Farbe. Wl. in W.; sll. in verd. NaOH mit schön gelbroter Farbe. NaOH liefert auf einer Silbermünze einen rotbraunen leicht abspülbaren Belag; Nitroprüssidnatrium keine Reaktion. K. A. HOFMANN (*Z. anorg. Chem.* 14, (1897) 280).

HOFMANN.

Pt	49.24	49.34
N	3.53	3.29
H	0.75	1.40
C	6.06	5.68
S	40.4	39.96

[Pt(NH<sub>3</sub>)(C<sub>2</sub>S<sub>5</sub>)]<sub>2</sub> 99.98 99.67

b) *Dihydroxohydroxylaminplatin*. [Pt(NH<sub>2</sub>OH)(OH)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. (?) — Ist vielleicht das Prod., das man bei Einw. von K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, NH<sub>2</sub>OH.HCl und KOH in verd. Lsgg. aufeinander erhält. — Gef. (außer etwas Cl) 73.7 u. 74.7% Pt, 4.73 N, 2.3 H (ber. 74.4, 5.34, 1.91). F. HOFFMANN (*Hydroxylaminhalt. Platinbasen, Dissert., Königsberg 1889*, 7).

c) *Dichloroäthylaminplatin*. [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. (?) — Bzw. *Platosemiaethylaminchlorid*. — Konnte in hinlänglicher Reinheit nicht erhalten werden. A. COSEA (*Z. anorg. Chem.* 2, (1892) 186).

d) *Dichloropyridinplatin*. [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. (?) — Bzw. *Platosemipyridinchlorid*. — Wie c) rein nicht darstellbar. COSSA.

e) *Dichlorothioharnstoffplatin*. [Pt(CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. — Man gibt Thioharnstoff zu einem bedeutenden Ueberschuß von K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> in h. konz. Lsg. — Orangegelber Nd. von mkr. rundlichen auf polarisiertes Licht wirkenden in W. unl. Körnern. N. KURNAKOFF (*J. prakt. Chem.* [2] 50, (1894) 496; *J. russ. phys. Ges.* 25, (1893) 565; *C.-B.* 1894 I, 460).

KURNAKOFF.

	Berechnet	Gefunden	
Pt	57.02	55.14	55.22
S	9.36	9.30	

## f) Hydroxochlorophosphortrianihidplatin.

[Pt(P(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N)<sub>3</sub>)(OH)Cl]<sub>2</sub>. — Man fällt alkoh. [Pt(C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N)(P(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N)<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>HCl mit W., versetzt mit überschüssigem W. und verfährt weiter wie bei g). — L. in A., unl. in Wasser. G. QUESNEVILLE (*Monit. scient.* [3] 6, (1876) 668).

	Berechnet		QUESNEVILLE. Gefunden		
	Pt	35.36	34.7	35.3	36.1
P	5.5				5.2
C	38.7	38.2			39.4
N	7.5	7.1			
H	3.5	4.3			4.2
Cl	6.36	6.3			6.7

## g) Hydroxochlorophosphortritoluididplatin.

[Pt(P(C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N)<sub>3</sub>)(OH)Cl]<sub>2</sub>. — Man löst [Pt(C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N)(P(C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N)<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>HCl in h. 36 grädigem A., versetzt mit überschüssigem W., filtriert, nimmt den flockigen Nd. mit W. auf, kocht lange, löst in A., fällt von neuem, wäscht, bis das Waschwasser keine Rk. auf Cl mehr gibt, und trocknet in der Leere. QUESNEVILLE (*a. a. O.*, 666).

	Berechnet		QUESNEVILLE. Gefunden		
	Pt	32.9	33.3	32.3	
P	5.1		4.6		4.7
C	41.2	41.7			41.2
N	7.0	6.6			6.6
H	4.1	4.67			4.3
Cl	6.0	6.2	5.67		5.66

h) Dichloroäthylenplatin. [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. — ZEISE'S „entzündliches Chlorplatin.“

Nach P. KLASON (*Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* [II] 28, (1902) No. 6, 24) *Platosemiaethylenchlorür*, Cl.Pt.C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.Cl, früher (*Ber.* 28, (1895) 1483) [s. KLASON'S Theorie, S. 523] *Platosaethylenchlorid*, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.PtCl<sub>2</sub>. — Das von ZEISE erhaltene Prod. stellt diese Verb. dar und ist nicht, wie früher (*Z. anorg. Chem.* 24, (1900) 165) angenommen wurde, [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>H. S. M. JÖRGENSEN (*Z. anorg. Chem.* 25, (1900) 376). S. a. J. VON LIEBIG (*Ann.* 9, (1834) 9; 23, (1837) 12). — 1. Man löst PtCl<sub>4</sub> in der zehnfachen Gew.-Menge A. (D. 0.823), filtriert, dampft über gelindem Feuer bis auf  $\frac{1}{6}$  ab, gibt NH<sub>4</sub>Cl zu, dampft ein, filtriert, dampft wieder vorsichtig ein, behandelt mit W., filtriert, verdampft zur Trockne, wäscht mit W. braune sll. Substanz fort, löst in einer größeren Menge W., filtriert und läßt in der Leere über KOH verdunsten. W. C. ZEISE (*De chlorido platinae et alcohole vini sese invicem permutantibus nec non de novis substantiis inde oriundis commentatio, Universitätsprogramm, Kopenhagen 1830; Danske Vidensk. Selsk. Förh.* 1829/30, 51; 1830/31, 78; *Pogg.* 21, (1831) 499). — 2. Vielleicht erhält man dieselbe Verb., wenn man H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> mehrere Tage mit Chloroform, bis sich HCl entwickelt, kocht, die gelbliche Lsg. vom dunkelbraunen dickflüssigen Rückstande abgießt, verdunstet, den Rückstand mit Ae. aufnimmt, die Lsg. filtriert, in der Leere über NaOH verdunstet (wobei Entw. von HCl erfolgt), nochmals mit Ae. aufnimmt und aus h. Toluol umkrist. W. PRANDEL u. K. A. HOFMANN (*Ber.* 33, (1900) 2982). — 3. Man läßt [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>H lange im Dunkeln neben CaCl<sub>2</sub> und KOH in einem mit CO<sub>2</sub> gefüllten Exsikkator stehen. JÖRGENSEN. — 4. Besser als Darst. (1): Man gibt zur gesättigten Lsg. von [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>NH<sub>4</sub> in W. konz. PtCl<sub>4</sub>-Lsg., bis kein (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> mehr ausfällt, filtriert schnell, verdampft langsam in der Leere, zuerst über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> allein, dann über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und KOH, wäscht nötigenfalls Verunreinigungen von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> und [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>NH<sub>4</sub> mit kleinen Mengen W. fort und reinigt nötigenfalls durch nochmaliges Ausziehen mit W. und Verdunstenlassen. ZEISE (*a. a. O.*, 506). — 5. Wird

als dargestellt erwähnt von P. GRIESS u. C. A. MARTIUS (*Compt. rend.* 53, (1861) 922; *Ann.* 120, (1861) 326).

Nach (1) und (4) blaß citronengelb; wird, besonders am Licht, braun und dann schwarz. ZEISE (*a. a. O.*, 507). Nach (2) hellgelbe nadelförmige, gegen Licht beständige Kristalle. PRANDTL u. HOFMANN. Nach (3) braungelb, kristallinisch, nicht ganz rein. JÖRGENSEN. — Wird bei 140°, ohne zu schm., unter Schwärzung zers. PRANDTL u. HOFMANN. Trockne Dest. liefert unter mäßigem Aufbrausen viel Gas (HCl und C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>). Der schwarze Rückstand verwandelt sich beim Verbrennen an der Luft in metallisches Pt, wobei er wie Kohle verglimmt. Die unzers. M. entflammt über offenem Feuer leicht. ZEISE (*a. a. O.*, 508). (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> gibt mit dem trocknen unter Entw. von CO<sub>2</sub> weißgelbes [Pt(NH<sub>3</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)Cl<sub>2</sub>]. JÖRGENSEN. — Nicht hygroskopisch. ZEISE; PRANDTL u. HOFMANN. Zwl. in Wasser. ZEISE (*a. a. O.*, 507). Wl. in k. W., ll. in k. Lsg. von NH<sub>4</sub>Cl (1:15) mit gelbér Farbe. JÖRGENSEN. Wl. in A., außer bei Ggw. von freier Säure, wie in der rohen Fl. der Darst., in der es in weit größerer Menge gel. enthalten ist, als es in A. allein möglich wäre. ZEISE (*a. a. O.*, 507). — Die wss. Lsg. wird beim Erhitzen, wenigstens im Anfange des Kochens, schnell trübe unter schneller Abscheidung fast des sämtlichen Pt, entwickelt entzündliches Gas (wohl C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) und läßt eine stark nach HCl riechende Fl. dest. Diese Zers. erfolgt auch freiwillig oder bei mäßiger Wärme, sodaß die Lsg. in einigen Tagen (am Licht anscheinend beschleunigt) durch Ablagerung einer braunen schleimigen M. fast farblos wird. Bei starkem Gehalt an HCl wird die Lsg. auch beim Sieden nicht zers. KOH und MgO fallen. [Näheres im Original.] AgNO<sub>3</sub> gibt einen reichlichen Nd. Die davon abfiltrierte Fl. zers. sich schnell unter Abscheidung des sämtlichen Pt. Das Filtrat davon gibt mit AgNO<sub>3</sub> nochmals eine Fällung von AgCl. [Weitere Einzelheiten im Original.] ZEISE (*a. a. O.*, 508, 509). — Die Zns. der Verb. folgt aus der Analyse von [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> [s. dieses]. ZEISE (*a. a. O.*, 535). Gef. (nach (2)) 66.49% Pt, 8.10 C, 1.45 H, 23.93 Cl (ber. 66.32, 8.17, 1.37, 24.14). PRANDTL u. HOFMANN.

i) Di-x-carboxylplatin. [Pt(CO)X<sub>2</sub>]<sub>2</sub> = [MX<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. 1. *Allgemeines.* — Der Atomkomplex PtCO kann als zusammengesetztes zweiwertiges Radikal in zahlreiche Verb. der verschiedensten Art übergeführt werden. Das Radikal verhält sich in diesen Verb. durchaus wie ein dem Pt ähnliches Metall. Das Kohlenoxydplatin konnte nicht isoliert werden. F. MYLIUS u. F. FOERSTER (*Ber.* 24, (1891) 2441).

2. *Oxo-Verbindung.* [Pt(CO)O]<sub>2</sub>(?) — *Bzw. Kohlenoxydplatinoxyd.* COPtO.(?) — Das Bestehen der Verb., die durch unmittelbare Einw. von Alkalihydroxyd auf [Pt(CO)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> oder dessen Lsg. in HCl nicht erhalten werden kann (dabei wird nur metallisches Pt gefällt), läßt sich folgendermaßen nachweisen: Gießt man die Lsg. von [Pt(CO)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> in HCl in eine mit Essigsäure angesäuerte Lsg. von NaC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub> oder (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, so färbt sich die Mischung violett und setzt nach wenigen Sekunden blauschwarze Flocken ab, die nach dem Filtrieren (das Filtrat ist farblos) und Auswaschen mit verd. Essigsäure und zuletzt mit wenig W. frei von Cl sind. Beim Zusammenbringen mit wenig KCN-Lsg. erhält man unter starker Entw. von CO eine dunkelgrüne, bei weiterem KCN-Zusatz in Rot umschlagende und dann bald verblässende Färbung, wobei gewöhnlich etwas metallisches Pt, das in dem Nd. enthalten war, ungelöst zurückbleibt. Die Möglichkeit der Isolierung der Verb. in reinem Zustand bleibt fraglich. Die Ndd. enthalten um so mehr Pt als Metall beigemischt, je länger das Waschen mit W. dauert; beim Erwärmen mit W. erfolgt völlige Zers. Die bei der B. der Verb. auftretenden Rkk. sind wohl [Pt(CO)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> + 2NaC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub> = [Pt(CO)(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] + 2NaCl und [Pt(CO)(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] + H<sub>2</sub>O = [Pt(CO)O] + 2C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Das noch feuchte Prod. gibt bei Berührung mit HCl wiederum die gelbe Lsg. von [Pt(CO)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. Beim Trocknen in der Leere bleibt der Nd. kohlenoxydhaltig, auch verträgt er schwaches Erwärmen, verpufft aber bei 300° bis 400° schwach unter B. von Pt und CO<sub>2</sub>. Wahrscheinlich beruht also die schon von SCHÜTZENBERGER festgestellte Zers. von [MCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> durch W. in Pt, HCl und CO<sub>2</sub> auf der B. des vorliegenden unbeständigen Oxyds als Zwischenprod. MYLIUS u. FOERSTER (*a. a. O.*, 2440).

3. *Sulfo-Verbindung*. [Pt(CO)S]<sub>2</sub>. a) *Allein*. — Bzw. *Kohlenoxydplatin-sulfid*. COPTs. — Man gibt H<sub>2</sub>S zur Lsg. von [MCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> in HCl. — Braunschwarzer Nd. Ziemlich leicht zersetzbar. Mit W. auswaschbar. Gibt schon beim Trocknen in der Leere den größten Teil des CO ab und läßt ein große Mengen PtS<sub>2</sub> enthaltendes Prod. zurück. Das getrocknete verpufft beim Erwärmen auf 300° bis 400° schwach unter Feuererscheinung und B. von Pt, CO<sub>2</sub>, S und SO<sub>2</sub>, nicht aber reinem COS. Beim Ueberleiten von H tritt zwischen 100° und 200° H<sub>2</sub>S und CO auf, während bei höherer Temp. Verpuffung erfolgt. Unl. in den gebräuchlichen Mitteln. HNO<sub>3</sub> zers. leicht unter Entw. von CO<sub>2</sub> und Stickstoffoxyden. L. in Königswasser. Konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bildet (unter andern Gasen) SO<sub>2</sub>. H<sub>2</sub>S liefert eine Sulfosäure, deren H durch Metalle ersetzbar ist. [Siehe β.] Wl. in (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S. KCN-Lsg. entwickelt mit dem feuchten reichlich CO. MYLIUS u. FOERSTER (a. a. O., 2438).

	MYLIUS u. FOERSTER.	
Pt	194.8	76.45
CO	28	10.99
S	32	12.56
[Pt(CO)S]	254.8	100.00

Die Analyse wurde durch Feststellung des Verhältnisses CO : S unter Annahme des ber. Pt-Gehalts ausgeführt. MYLIUS u. FOERSTER.

β) *Mit 2 Mol. H<sub>2</sub>S*. — Bzw. *Schwefelwasserstoff-Kohlenoxydplatin-sulfid*. H<sub>2</sub>COPTs<sub>2</sub>. — Man trägt [MJ<sub>2</sub>]<sub>2</sub> in kleinen Anteilen in Na<sub>2</sub>S-Lsg. ein und fällt aus der erhaltenen dunkelgelben Lsg. mit HCl die Verb., die eine Sulfosäure darstellt, in der der H durch Metalle ersetzbar ist. — Braugelbe an Fe(OH)<sub>3</sub> erinnernde Flocken. Sehr unbeständig. Verliert beim Trocknen in der Leere nach dem Auswaschen mit W. H<sub>2</sub>S und geht in [Pt(CO)S]<sub>2</sub> über. — Gef. 8.1% CO. MYLIUS u. FOERSTER (a. a. O., 2439).

4. *Dichloro-Verbindung*. [Pt(CO)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. — Nach P. SCHÜTZENBERGER (*Compt. rend.* 70, (1870) 1134 [I]; *Bull. soc. chim.* [2] 14, (1870) [II]) und nach W. PULLINGER (*J. Chem. Soc.* 59, (1891) 598; *Ber.* 24, (1891) 2293) *Carbonyldichloroplatin*. Nach SCHÜTZENBERGER (*Compt. rend.* 70, (1870) 1287) *Platosocarbonylchlorid*. Nach MYLIUS u. FOERSTER (a. a. O., 2426) *Kohlenoxydplatinchlorid*. Nach P. KLASON (*J. prakt. Chem.* [2] 67, (1903) 23) *Platosemikohlenoxydchlorür* mit der Formel Cl.Pt.CO.Cl. S. a. A. J. FERREIRA DA SILVA (*Bull. soc. chim.* [3] 15, (1896) 835). — 1. Man erhitzt das durch Einw. von CO auf PtCl<sub>2</sub> erhaltene Gemenge von (PtCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub> und [Pt(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] [s. das letztere] in einem langsamen Strome von trockenem CO<sub>2</sub> auf 250° bis 260°. SCHÜTZENBERGER (I; II; *Bull. soc. chim.* [2] 10, (1866) 188; *Compt. rend.* 66, 666, 747; *Ann. Chim. Phys.* [4] 15, 100; 21, 350; *J. B.* 1868, 174, 277; 1870, 381; *J. prakt. Chem.* [2] 4, (1871) 144). Konnte mit Phosgen an Stelle von Cl und CO bei 235° nicht erhalten werden. Die Verflüchtigung einer bestimmten Menge Pt braucht mehr Zeit, als man nach SCHÜTZENBERGER vermuten sollte. MYLIUS u. FOERSTER. — Goldgelbe lange Nadeln, SCHÜTZENBERGER, von ausgesprochen basischem Charakter. MYLIUS u. FOERSTER. Schmp. 194°, SCHÜTZENBERGER, 195°. Verhält sich gegen Feuchtigkeit und Reagentien wie [Pt(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] [s. dieses]. PULLINGER. Sublimiert bei 240° in trockenem CO<sub>2</sub>. Nimmt bei 250° CO auf und geht in (PtCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub> über. Wird bei 300° bis 400° in COCl<sub>2</sub> und Pt zers. W. zers. sofort in HCl, CO<sub>2</sub> und Pt. Doch ist die Gleichung der Rk. verwickelter als [Pt(CO)Cl<sub>2</sub>] + H<sub>2</sub>O = CO<sub>2</sub> + Pt + 2HCl, da etwa 26% des Pt gel. bleiben und nur zum kleinsten Teil durch H<sub>2</sub>S gefällt werden können. SCHÜTZENBERGER. Ll. in konz. HCl zu einer citronengelben Fl., in der wohl [Pt(CO)Cl<sub>3</sub>]H enthalten ist. MYLIUS u. FOERSTER. A. zers. unter Abscheidung von Pt und wahrscheinlich unter B. von Chlorkohlensäureaether. CCl<sub>4</sub> löst in der Hitze und setzt die Verb. beim Erkalten in Nadeln ab. SCHÜTZENBERGER. — Beim

schnellen Verdampfen der HCl-Lsg. zur Trockne verflüchtigt sich mit freiem HCl zugleich der gebundene Anteil, und es bleiben unter geringer Platinabscheidung gelbe Nadeln der Verb. (gef. 23.97, ber. 24.16) zurück. Beim langsamen Verdampfen (auf dem Wasserbade), selbst bei wiederholtem HCl-Zusatz, völlige Zers. zu Pt. Die Lsg. bleibt unzers., wenn die anwesende HCl eine höhere Konz. besitzt. Bei Verd. mit W. ist zwar zunächst eine Veränderung nicht wahrnehmbar. Wenn aber die hydrolytische Zers. einen bestimmten Grad erreicht hat, wird die Lsg. tief braunschwarz und scheidet nach einiger Zeit den größten Teil des Pt in dichten Flocken aus, während ein sehr kleiner Teil der Verb. noch unverändert in der Fl. enthalten ist. Außer der Säure-Konz. hängt das Gleichgewicht der Lsg. auch von der Temp. und dem Gehalt an gel. Verb. ab. Bei Zugabe von überschüssigem Alkalihydroxyd ist die Zers. nach  $[Pt(CO)Cl_2] + H_2O = Pt + CO_2 + 2HCl$  vollständig. Das ausgeschiedene leicht mit W. auswaschbare Platinschwarz enthält eine Spur Cl. Die HCl-Lsg. reduziert kräftig, fällt die Metalle aus den Lsgg. von  $AgNO_3$ ,  $AuCl_3$ ,  $HgCl_2$  und  $HgCl$  und wird durch  $SnCl_2$  stark gelbrot, durch konz.  $H_2SO_4$  und Furfurol prachtvoll purpurrot gefärbt. In der HCl-Lsg. ist der H der in ihr enthaltenen Verb.  $[Pt(CO)Cl_3]H$  durch metallische Radikale ersetzbar, doch sind die entstehenden gelben kristallisierbaren Verbb. mit  $NH_4$ , K, Na, Zn usw. so ll. und werden durch W. so leicht zers., daß sie nur schwierig isolierbar sind. MYLIUS u. FOERSTER (*a. a. O.*, 2428). HSCN und KSCN liefern in der HCl-Lsg. einen schwefelgelben amorphen, bei 100° nicht zersetzlichen, gegen W. beständigen, im Ueberschuß des Fällungsmittels ll., in den gewöhnlichen Mitteln unl. Nd. mit 65.1 bis 67.7% Pt, 12.1 bis 12.3 S, 5.2 N, 2.4 Chlor. MYLIUS u. FOERSTER (*a. a. O.*, 2436).  $K_3Fe(CN)_6$  und  $K_4Fe(CN)_6$  geben amorphe unl. CO enthaltende Niederschläge. MYLIUS u. FOERSTER (*a. a. O.*, 2438). — Gef. 66.2% Pt, 4.34 C (ber. 66.67, 4.04). SCHÜTZENBERGER.

5. *Dibromo-Verbindung*.  $[Pt(CO)Br_2]_2$ . — Nach PULLINGER *Kohlenoxydbromplatinit*. Nach MYLIUS u. FOERSTER *Kohlenoxydplatinbromid*. — 1. Man leitet [Apparatur im Original] langsam trocknes CO über im Schiffchen im Verbrennungsrohr befindliches  $PtBr_2$ , erhitzt dabei allmählich auf 180° und schm., wenn die dunkelrote Fl. nur noch geringe Flüchtigkeit zeigt, das Sublimat von gelben und weißen Kristallen und einem ziegelroten Pulver im Paraffinbad unter weiterem Durchleiten von CO 1 Stunde lang. W. PULLINGER (*a. a. O.*, 603; 2295; *Proc. Chem. Soc.* 7, (1891) 111). — 2. Man verdampft HCl-Lsg. von  $[MCl_2]_2$  in einem Strom von HBr oder unter wiederholter Zugabe von HBr-Lsg. auf dem Wasserbade zur Trockne, krist. aus h. Bzl. um und trocknet in der Leere. MYLIUS u. FOERSTER (*a. a. O.*, 2432). — Rote, PULLINGER, orangefarbene, MYLIUS u. FOERSTER, Nadeln. Schm. bei 177.7° (Mittel aus 4 Bestt.), PULLINGER, 181° bis 182° unter unwesentlicher Zers. MYLIUS u. FOERSTER. Gegen Feuchtigkeit viel weniger empfindlich als  $[MCl_2]_2$ ; kann lange an der Luft liegen, ohne sich dunkel zu färben. Geht beim Schmelzen in  $CO_2$  unter Verlust von CO anscheinend in  $PtBr_2$  über. Gibt mit  $Na_2CO_3$  eine dunkelblaue Schmelze. In W. zunächst l. zu einer roten Fl., die aber sehr bald einen schwarzen in HBr l. Nd. abscheidet. PULLINGER. W. und A. zers. augenblicklich unter Abscheidung von Pt,  $CO_2$  und HBr. MYLIUS u. FOERSTER. L. in abs. A. ohne Abscheidung mit braunroter Farbe. PULLINGER. Ziemlich ll. in Bzl., unl. in Ligroin, l. in  $CCl_4$ . Sil. in HBr. Die Lsg. gibt mit Bromiden anorganischer und organischer Basen Doppelsalze. [Vgl. das Pyridinsalz.] Das in der Lsg. befindliche  $[Pt(CO)Br_2]H$  konnte nicht isoliert werden. MYLIUS u. FOERSTER.

	nach	PULLINGER.		MYLIUS u. FOERSTER.	
		(1)		(2)	
Pt	50.90	50.44	50.33	51.04	
CO	7.31	8.06	8.67		7.04
Br	41.79	41.50	41.03		41.72
[Pt(CO)Br <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	100.00	100.00	100.03		

6. *Dijodo-Verbindung*. [Pt(CO)J<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. — Man versetzt die HCl-Lsg. von [MCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (aus einer Lsg. von [MBr<sub>2</sub>]<sub>2</sub> in HBr erhält man keinen Nd.) mit verd. HJ, wäscht mit W. aus, löst den Nd., der ziegelrot, amorph und unl. in W., A. und Bzl. ist, sich mit Alkalihydroxyd schwarz färbt, mit KCN-Lsg. CO entwickelt und 54,2% Pt enthält, in HJ, dampft die Lsg. auf dem Wasserbade zur Trockne und behandelt mit h. Bzl. Oder man dampft das rohe Gemisch der CO enthaltenden Chloride mit konz. HJ direkt ein und löst in Bzl. Man filtriert, läßt erkalten und trocknet in der Leere. — Rote stabförmige Kristalle mit violetter Oberflächenschimmer. Kaum flüchtig. Schm. unter teilweiser Zers. bei 140° bis 150° und gibt schon bei wenig höherer Temp. J-Dämpfe ab. An der Luft beständig und nicht hygroskopisch. W. zers. ziemlich träge zu jodhaltigen dunklen (nicht weiter untersuchten) Ndd. Alkalihydroxyde setzen Pt in Freiheit, KCN-Lsg. CO. Ll. in Bzl. und in Ae. Die alkoh. Lsg. trübt sich beim Erwärmen unter Abscheidung von PtJ<sub>2</sub> und dann von Pt. HJ und l. Jodide liefern, entsprechend dem Verhalten der Cl- und Br-Verb., zahlreiche teils l., teils unl. Doppelsalze. [Siehe [Pt(CO)J<sub>3</sub>]K.] Trimethylaminjodhydrat gibt [Pt(CO)J<sub>3</sub>]H.(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N [siehe dieses]. MYLIUS u. FOERSTER (*a. a. O.*, 2434).

	MYLIUS u. FOERSTER.		
Pt	194.8	40.85	41.23
CO	28	5.87	5.53
J <sub>2</sub>	254	53.28	53.26
[Pt(CO)J <sub>2</sub> ]	476.8	100.00	

7. *Cyano-Verbindung*. [Pt(CO)(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. (?) — Befindet sich sicherlich unter den Zwischen-Prod. der Einw. von HCN auf [MCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>: Beim Einträufeln von HCN-Lsg. in HCl-Lsg. von [MCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> entsteht ein dunkler flockiger Nd., der nach dem Filtrieren und Waschen mit W. in NaOH [wohl KOH, s. unten, gemeint] mit prächtig grüner Farbe l. ist. Die grüne Farbe wird beim Erwärmen häufig purpurrot. Dabei entweicht CO; die Mischung wird allmählich farblos und liefert Kristalle von K<sub>2</sub>Pt(CN)<sub>4</sub>. MYLIUS u. FOERSTER (*a. a. O.*, 2436).

8. *Chlorovinyl-Verbindung*. [Pt(CO)Cl(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. (?) — Wird bei der Darst. von [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(CO)Cl<sub>2</sub>)]<sub>2</sub> [s. dieses] gebildet, wenn man höher als auf 95° erhitzt. — Dunkel, unl. in Wasser. P. SCHÜTZENBERGER mit TOMMASI (*Compt. rend.* 70, (1870) 1288; *Ber.* 3, (1870) 678).

k) *Dichloromesityloxydplatin*. [Pt(C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. — Nach ZEISE *Acchlorplatin*. — Mol.-Gew. (in Phenol) 340 (statt 364) [?]. W. PRANDTL u. K. A. HOFMANN (*Ber.* 33, (1900) 2982). — Bildet sich neben andern Prod. bei der Einw. von Aceton auf PtCl<sub>4</sub>. [Näheres im Original.] W. C. ZEISE (*Danske Vidensk. Selsk. Afh.* [4] 8, (1841) 171; *Danske Vidensk. Selsk. Forh.* 1838, 2; 1839, 11; *Pogg.* 45, (1838) 332; 47, (1839) 478; *Pogg. Ergänz.* 1, (1842) 155, 312; *Ann.* 33, (1840) 34). — 1. Man versetzt trocknes PtCl<sub>4</sub> mit so viel Aceton, daß eine breiartige M. entsteht, läßt in gut verschlossener Flasche 40 Stunden stehen, trennt die schwarzbraun und krümelig-kristallinisch gewordene M. auf dem Filter von dem noch fl. Teile und wäscht sie wiederholt mit kleinen Mengen Aceton, wobei sich ein schwarzbrauner Körper löst und der Rückstand gelb wird. Das Filtrat gibt nach 24stündigem Stehen weitere Ausbeute an der Verb.; auch hier ist mit Aceton zu waschen. Den Rest der in der Mutterlauge und den Waschwässern enthaltenen Verb. gewinnt man, indem man das meiste Aceton abdest., den dicken Sirup abgießt und mit Aceton nachspült, die M. langsam in der Leere über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und KOH verdunsten läßt, pulvert und mit Aceton wäscht. Das so erhaltene Prod. löst man, um es von einem noch beigemengten,



in säurefreiem Aceton unl. Körper zu reinigen, in w. Aceton und filtriert in eine verschließbare weithalsige Flasche. Aus der Mutterlauge kann man weitere Mengen der Verb., wie eben beschrieben, erhalten, kann aber auch die heiß filtrierte Lsg. in Aceton gleich bis fast zur Trockne verdampfen und dann den Rückstand durch Waschen mit W. von dem braun färbenden verunreinigenden Körper befreien. Ausbeute auf 100 T. PtCl<sub>4</sub> 20 T. der Verb. ZEISE. — 2. Man läßt die Lsg. von H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> in Mesityloxyd mehrere Tage über NaOH in der Leere stehen, bis sie zu einem Kristallbrei erstarrt, wäscht diesen mit einer Mischung von Ae. und Aceton, bis er hellgelb geworden ist, und krist. aus sd. Aceton um. PRANDTL u. HOFMANN.

Gelbe kleine, ZEISE, hellgelbe nadelförmige, PRANDTL u. HOFMANN, Kristalle. Geruchlos, von zusammenziehendem Geschmack. — Verliert nach dem Trocknen an der Luft bei 180° nichts an Gew. Bei 195° noch unzers.; bei 200° bis 203° unter Schwärzung Entw. eines säuerlich stechenden Geruchs; bei 215° beginnende, bei 240° sehr starke Entw. eines Gemenges von HCl, brennbarem Gase und einer Spur CO<sub>2</sub>; bis 300° geht mit dem Gase ein sich zu einer braunen Fl. verdichtender Dampf über, und es bleibt ein schwarzer Rückstand, der beim Glühen 60.36% PtCl<sub>2</sub> liefert. ZEISE. Bei 170° zers. PRANDTL u. HOFMANN. — Swl. in W. mit gelber Farbe, die durch Zers. allmählich, beim Erhitzen schnell, in Braun übergeht. ZEISE. L. in k. W. Die Lsg. zers. sich beim Stehen, besonders beim Erwärmen, unter Trübung und Braunfärbung. PRANDTL u. HOFMANN. Wl. in k. KOH mit brauner Farbe (infolge beginnender Zers.). ZEISE. Ll. in NaOH mit gelber Farbe. Die Lsg. wird beim Kochen tief dunkelbraun und scheidet schwarzbraune Flocken ab, bleibt aber nach Zusatz von NH<sub>3</sub> beim Kochen unverändert, ebenso wie die Lsg. in reinem NH<sub>3</sub>. PRANDTL u. HOFMANN. In wenig wss. NH<sub>3</sub> teilweise l. zu einer erst gelben, dann rotbraunen alkal. nach Aceton riechenden Fl., beim Kochen völlig l. unter teilweiser Zers. L. selbst in konz. HCl erst beim Erwärmen, ohne jede Veränderung. Swl. in Ae.; leichter l., besonders beim Erwärmen, in A., aus dem es beim Abkühlen wieder unverändert krist.; viel leichter l. in Aceton, doch löst 1 T. kaum über  $\frac{1}{30}$  T. der Verb. bei gewöhnlicher und nur etwas mehr bei höherer Temp. — Trocknes NH<sub>3</sub> fällt aus der Lsg. in Aceton ein hellgelbes Pulver, das sich bei längerem Durchleiten des NH<sub>3</sub> wieder zu einer braungelben klaren Fl. löst, die bei der Dest. nacheinander Aceton mit NH<sub>3</sub>, ein farbloses mit W. milchig werdendes Destillat, eine gelbliche und zuletzt eine braungelbe dicke Fl. abgibt, während der honiggelbe dickflüssige Rückstand beim Erkalten rotbraune Körner von „*Acechlorplatin-Ammoniak*“ [Formel und Analysen fehlen] absetzt, das nach dem Ausziehen der rotbraunen sirupartigen Mutterlauge mit Ae. und Aceton zurückbleibt. Das „*Acechlorplatin-Ammoniak*“ erhält man auch durch Leiten von trockenem NH<sub>3</sub> über fein gepulvertes trocknes [Pt(C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O)Cl<sub>2</sub>], das dabei seine Farbe nicht verändert, und durch Lösen von [Pt(C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O)Cl<sub>2</sub>] in ammoniakalischem A., Filtrieren, Fällen durch Schütteln mit viel Ae., Filtrieren und Trocknen in der Leere als hellgelbes, nur an den Kanten braungelbes klebriges Prod. [Angaben über das Verhalten im Original.] Die gelbe Lsg. der Verb. in Aceton überzieht P sogleich schwarz, färbt sich nach einander dunkelbraun und schwarzbraun und entfärbt sich dann unter Absetzen eines rotbraunen Schlamms. Sie überzieht Cu in 6 Stunden, bei Ggw. von HCl sofort, mit einer schwarzen Schicht; liefert mit Hg zunächst ein Amalgam und läßt nach längerem Stehen ein schwarzes Pulver fallen, wobei das Hg wieder dünnflüssiger wird; gibt mit einem Gemisch von wss. AgNO<sub>3</sub> und Aceton sogleich unter bleibender Trübung der Fl. einen gelben, dann schwarzbraun werdenden Nd. ZEISE. [Zahlreiche weitere Angaben im Original.]

				ZEISE.			PRANDTL u. HOFMANN
Pt	53.56	53.23	53.59	53.94			53.84
C	19.80				19.63	19.22	19.77
H	2.77				2.86	2.94	3.00
O	4.38						
Cl	19.49	19.10					19.56
[Pt(C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O)Cl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	100.00						

1) Di-x-aethylsulfinplatin.  $[\text{Pt}((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S})\text{X}_2]_2 = [\text{MX}_2]_2$ . 1. *Dichloro-Verbindung*.  $[\text{MCl}_2]_2$ . — Bzw. *Aethylsulfinplatochlorür* oder *Platosemichlorürsemi-aethylsulfinchlorür*, Cl.Pt.(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S.Cl. — Man digeriert bei etwa 30° trans- oder cis-[Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] mit K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>-Lsg. — Gelbes Pulver. Unl. in W. L. in HCl bei 108°. Die Lsg. enthält wahrscheinlich [Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S)Cl<sub>3</sub>].H. Uebergießt man mit Chloroform und unterwirft der Einw. von (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S, so löst es sich allmählich unter Entw. von HCl zu  $[\text{MCl}(\text{SC}_2\text{H}_5)]_2$ . P. KLASON (*Ber.* 28, (1895) 1499 [I]; *J. prakt. Chem.* [2] 67, (1903) 19 [II]; *Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* [II] 28, (1902) No. 6, 21 [III]).

2. *Chloroethylmercapto-Verbindung*.  $[\text{MCl}(\text{SC}_2\text{H}_5)]_2$ . — Bzw. *Platosemiaethylmercaptidsemiaethylsulfinchlorür*. (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S.Pt.SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.Cl. [Gemeint ist wohl SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.Pt.(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S.Cl.] — Man gibt (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S in Chloroform-Lsg. von  $[\text{MCl}_2]_2$ , läßt bei gewöhnlicher Temp. stehen, bis das Chloroform verdunstet ist, löst in Chloroform und krist. durch Zusatz von A. vorsichtig aus. — Gelbe Kristalle. KLASON (I, 1498; II, 20; III, 21). Rhombisch bipyramidal. a:b:c = 0.901:1:1.352. Dicke Tafeln nach c mit o{111}. (111):(001) = 63°40½'; (111):(1̄1̄1) = 73°43'; (111):(1̄11) = 83°31'. HAMBERG bei KLASON (I). S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig 1906, I, 284). Schmp. 124°. Das geschm. ist lange fl. haltbar. Sl. in Chloroform und CS<sub>2</sub>; einigermäßen l. in sd. A.; wl. in k. A. Ein zweckmäßiges Kristallisationsmittel für die Verb. ist Aldehyd-A. Ist nach dem Lösen in (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S beim Schütteln mit großen Mengen von w. W. l.; aus der Lsg. krist. beim Verdunsten bei gewöhnlicher Temp. die Verb. wieder aus. Br in ber. Menge in Chloroform-Verd. liefert mit der Lsg. in Chloroform  $[\text{Pt}((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S})\text{ClBr}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})]$  [s. dieses bei den Monaminplatinisalen]. NH<sub>3</sub> bildet beim Einleiten in die Lsg. cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl(SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)] [s. dieses] in unreiner Form. KBr oder KJ scheidet aus der alkoh. Lsg. die Br- oder J-Verb. in schönen Kristallen ab. — Gef. 50.86% Pt, 16.33 S, 18.54 C, 4.12 H (ber. 51.12, 16.77, 18.87, 3.93). KLASON (I, 1498).

3. *Dithiophenyl-Verbindung*.  $[\text{M}(\text{SC}_6\text{H}_5)_2]_2$ . — Bzw. *Aethylsulfidplatothiophenyl*. C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>SPt(SC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. — Aus Phenylsulphydrat und  $[\text{Pt}((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S})_2\text{Cl}_2]$  (trans- oder cis-) in alkoh. Lsg. — Nd. von mkr. Nadeln. L. in A. Kann ohne Verlust von etwa 3 bis 4% (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S (das langsam fortgeht, bis nur etwa 8 bis 9% zurückbleiben) nicht getrocknet werden und wird dabei teilweise unl. in A. Bei 108° geht das gesamte (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S fort, und es hinterbleibt Platosothiophenyl. KLASON (I, 1497).

m) Di-x-phosphortrihydroxydplatin.  $[\text{Pt}(\text{P}(\text{OH})_3)\text{X}_2]_2 = [\text{MX}_2]_2$ . 1. *Dichloro-Verbindung*.  $[\text{MCl}_2]_2$ . — Nach SCHÜTZENBERGER (*Compt. rend.* 70, (1870) 1414 [I]) *Phosphochloroplatinige Säure*. Ist vielleicht Orthophosphorsäure, in der PtCl<sub>2</sub> ein At. O ersetzt. [Näheres im Original.] W. GIBBS (*Am. Chem. J.* 8, (1886) 289). — Man löst  $[\text{Pt}(\text{P}(\text{OH})_3)\text{Cl}_2]_2$  in W. und verdunstet in der Leere neben H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und CaO. Die Zers. erfolgt nach  $[\text{Pt}(\text{P}(\text{OH})_3)\text{Cl}_2]_2 + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{HCl} + [\text{Pt}(\text{P}(\text{OH})_3)\text{Cl}_2]$ . — Orangegelbe prismatische sehr zerfließliche Kristalle von saurem und metallischem Geschmack. Dreibasisch. Alkalisalze sind nicht darstellbar, weil die Lsg. sich beim Neutralisieren mit Alkalihydroxyden oder -karbonaten sogleich

schwärzt und mit A. dann einen schwarzen flockigen chlorfreien Nd. gibt. Bleiacetat (normales und basisches) fällt einen gelben Nd., AgNO<sub>3</sub> einen weißen von nicht völlig konstanter Zus. P. SCHÜTZENBERGER mit C. FONTAINE (*Bull. soc. chim.* [2] 17, (1872) 493 [II]).

2. *Chlorophosphito-Verbindungen*(?). α) [MCl(OPO)]<sub>2</sub>. — Beim Erhitzen von β) auf etwa 150°. — Hellgelbes nicht zerfließliches Pulver. L. in W. AgNO<sub>3</sub> gibt eine weiße Fällung. P. SCHÜTZENBERGER mit C. FONTAINE (*Bull. soc. chim.* [2] 18, (1872) 154 [III]).

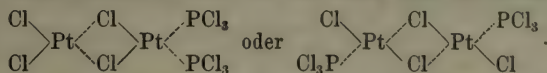
SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE.				SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE.			
1.				2α)			
Pt	198	56.28	55.27	Pt	198	52.31	52.50
P	31	8.85	8.94	3H	3	0.79	
3O	48	13.71		Cl	35.5	9.38	9.46
3H	3	0.85		2P	62	16.38	16.85
2Cl	71	20.28	20.00	5O	80	21.14	
[MCl]	351	100.00		[MCl(OPO)]	378.5	100.00	

β) [MCl(OP(OH)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. — Bei Einw. von W. auf [Pt(PCI<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] statt [Pt(P(OH)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], wenn die Temp. höher ist. — Farblos, kristallinisch. Weniger zerfließlich als [Pt(P(OH)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. Erhitzen auf 150° führt in [MCl(OPO)]<sub>2</sub> über. SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE (III, 154).

SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE.					
Berechnet		Gefunden			
Pt	49.81			48.08	50.18
Cl	8.97	9.16	9.42		
P	15.67			15.86	14.8

n) Di-x-phosphortrihalogenidplatin. [Pt(PX<sub>3</sub>)X<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.

n<sup>1</sup>) *Dichlorophosphortrichloridplatin*. [Pt(PCI<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. α) *Allein*. — Nach SCHÜTZENBERGER (I) *Trichlorophosphoplatinchlorid*. — Ist bimolekular, A. ROSENHEIM u. W. LOEWENSTAMM (*Z. anorg. Chem.* 37, (1903) 394), und hat daher wohl die Formel:



A. WERNER (*Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie*, 2. Aufl., Braunschweig 1909, 52). — E. BAUDRIMONT (*Compt. rend.* 55, (1862) 363; *Ann. Chim. Phys.* [4] 2, 47; *J. B.* 1861, 114; *J. prakt. Chem.* 88, (1863) 79; *Thèse*), der durch Einw. von PCI<sub>5</sub> auf Platinschwamm [Pt(PCI<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] [s. dieses] erhalten haben will, hatte keine bestimmte Verb. in Händen. SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE (II, 483). — 1. Man erhitzt in einem langhalsigen Kolben 1 At. in h. Luft getrocknetes schwammiges Pt mit 1 Mol. reinem, von PCI<sub>3</sub> und POCl<sub>3</sub> durch trockne Luft bei 110° befreitem, PCI<sub>5</sub> auf 250°. Die Rk. geht schnell von statten unter B. eines rotbraunen Körpers, der zu einem das Glas nicht benetzenden Oele schmilzt. SCHÜTZENBERGER mit TOMMASI (*Compt. rend.* 70, (1870) 1289); SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE (II, 487); G. QUESNEVILLE (*Monit. scient.* [3] 6, (1876) 660). Um die letzten Spuren des PCI<sub>5</sub> zur Absorption zu bringen, ist halbstündiges Erhitzen unter Umschütteln nötig. Hierbei entsteht kein Destillat [vgl. [Pt(PCI<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]] und wird kein Cl frei. SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE. Bei Anwendung von völlig reinem Platinschwamm (durch Glühen von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>) wird das gesamte Pt ohne jeden Rest angegriffen. Die Rk. erfolgt umso schneller, je leichter der Schwamm ist. QUESNEVILLE. Man gießt von wenig unangegriffenem Pt in eine Platinschale ab, erhitzt die rotbraune spröde strahlige Kristallmasse im trocknen Luftstrom auf etwa 200°, wobei sich wieder etwas Platinpulver abscheidet und krist. aus h. Bzl. um. SCHÜTZENBERGER u. FONTAINE. — 2. Man überschichtet reinen Platinmohr in einem engen langen, unten geschlossenen Rohr aus schwer schmelzbarem Glase mit PCI<sub>5</sub>, erhitzt auf dem Sandbad auf etwa 250°, wobei die Rk. unter Schmelzen

und geringer Entw. von Cl eintritt, läßt erkalten, zieht die rotbraune M. mit trockenem Bzl. aus und läßt die rotgelbe Lsg. kristallisieren. ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM (*a. a. O.*, 395). — 3. Man erhitzt 1 Mol. PtCl<sub>2</sub> mit 1 Mol. PCl<sub>3</sub> im Einschlußrohr mehrere Stunden auf 130°. Konnte durch Einw. von PCl<sub>3</sub> in Lösungsmitteln auf PtCl<sub>2</sub> nicht erhalten werden. ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM. S. a. SCHÜTZENBERGER mit TOMMASI. — 4. Durch Einw. von PCl<sub>3</sub> in der Kälte auf [Pt(CO)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. SCHÜTZENBERGER mit TOMMASI.

Nach (1) kastanienbraune Nadeln, SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE (II, 487), mit sämtlichen von SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE angegebenen Eigenschaften. Nach (3) Kristalle an den Wänden des erkalteten Rohrs. ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM. Schm. gegen 170° unter beginnender Zers. Werden 400 g im Porzellantiegel geschm., so erhält man durch teilweises Erstarrenlassen und Abgießen des nicht erstarrten eine Kristallkruste mit Nadeln von 3 bis 5 mm Länge. Bei vorsichtigem Erhitzen entweicht PCl<sub>3</sub>, während PtCl<sub>2</sub> zurückbleibt; bei schnellem entwickelt sich PCl<sub>5</sub>, dessen Dämpfe etwas [Pt(PCl<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> mit fortreißen, und Pt bleibt zurück. — Reichlich l. in h. Bzl., SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE, QUESNEVILLE, und Toluol, auch in CCl<sub>4</sub> und reinem Chloroform; krist. daraus beim Erkalten unverändert. Ueber CaCl<sub>2</sub> getrocknetes Handelschloroform greift unter Entw. von HCl an; wird das Chloroform aber zuvor mit PCl<sub>3</sub>, dann mit W. behandelt und neben CaCl<sub>2</sub> getrocknet, so löst es einfach. — Zerfließt an feuchter Luft und entwickelt HCl-Dämpfe. SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE. W. löst schnell zu HCl und [Pt(P(OH)<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, SCHÜTZENBERGER mit TOMMASI, SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE, zu einer gelben Lsg., aus der durch AgNO<sub>3</sub> nur  $\frac{3}{5}$  des Cl gefällt werden. SCHÜTZENBERGER mit TOMMASI. Alkohole wirken entsprechend unter B. von HCl und Aethern von [Pt(P(OH)<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. Essigsäure liefert Chloracetyl und [Pt(P(OH)<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. Cl verwandelt in gelinder Wärme in [Pt(PCl<sub>3</sub>)Cl<sub>4</sub>]<sub>2</sub> [s. dieses]. Trocknes NH<sub>3</sub> gibt beim Einleiten in die Bzl.-Lsg. einen weißen, in W. l. Körper. SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE. Ueber die Einw. von Methylamin und Aethylamin s. QUESNEVILLE (*a. a. O.*, 668).

	SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE.				ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM.	
	nach	(1)			(2)	
Pt	48.32	49.2	48.1	47.7	48.85	48.47
P	7.70				7.45	7.68
Cl	43.97	43.03	44.1			43.22
[Pt(PCl <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	99.99					

β) *Mit Platochlorid.* [Pt(PCl<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, 2PtCl<sub>2</sub>. (?) — Konnte nicht erhalten werden und existiert auch nicht. A. ROSENHEIM u. W. LEVY (*Z. anorg. Chem.* 43, (1905) 46). [Jedoch ging D. COCHIN (*Compt. rend.* 86, (1878) 1402; *Bull. soc. chim.* [2] 31, (1879) 498) bei seiner Darst. der Verb. von [Pt(PCl<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, ROSENHEIM aber irrthümlicherweise (doch in der Meinung, die Verss. COCHIN's zu wiederholen) von [Pt(PCl<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> aus. L.] — Man gibt äq. Mengen von trockenem PtCl<sub>2</sub> zu geschm. [Pt(PCl<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, wobei sich die M. unter beträchtlicher Steigerung der Temp. verdickt und gegen Ende der Rk. fast fest wird. — L. in A. unter B. von [Pt(P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, 2PtCl<sub>2</sub>, dessen tiefrote Lsg. mit W. oder Ae. keinen Nd. gibt, mit Anilin, Toluidin und andern ähnlichen Stoffen aber reagiert, indem das Gemenge beim Erhitzen auf dem Wasserbad [Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] oder [Pt(C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] in Kristallen abscheidet. Die von diesen Kristallen befreite Fl. gibt auf Zusatz von W. reichliche kristallinische Ndd. von [Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)Cl]Cl oder [Pt(C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N)<sub>2</sub>(P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)Cl]Cl, die schon von SCHÜTZENBERGER erhalten wurden. COCHIN.

n<sup>2</sup>) *Dibromophosphortribromidplatin.* [Pt(PBr<sub>3</sub>)Br<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. — 1. Man erwärmt im kurzen Rohr aus dickem schwer schmelzbarem Glase äquimol. Mengen von Pt. und PBr<sub>3</sub>  $\frac{1}{2}$  Stunde auf 200°, läßt das unveränderte Pt in der rotbraunen oder auch dunkleren Schmelze möglichst sich absetzen und gießt noch fl. ab.

— 2. Man erhitzt  $\text{PtBr}_2$  und  $\text{PBr}_3$  in äquimol. Mengen im Schießrohr 3 Stunden auf  $200^\circ$ . So weniger rein als nach (1). — Nach (2) rotbraune, in der unveränderten M. des  $\text{PtBr}_2$  eingebettete Kristalle. Unl. in Bzl., Toluol, Xylol,  $\text{CCl}_4$ . — Gef. (nach (1)) 31.21% Pt, 4.54 P, 61.90 Br (ber. 31.16, 4.95, 63.89). ROSENHEIM u. LEVY (a. a. O., 42).

o) Di-x-trialkylphosphitplatin.  $[\text{Pt}(\text{P}(\text{OC}_n\text{H}_{2n+1})_3)_2\text{X}_2]$ .

o<sup>1</sup>) Dichlorotrimethylphosphitplatin.  $[\text{Pt}(\text{P}(\text{OCH}_3)_3)_2\text{Cl}_2]$ . — „Éther méthylphosphoplatineux.“ — Man läßt  $[\text{Pt}(\text{P}(\text{Cl}_3)_2)_2]$  auf reinen abs. Methylalkohol wirken, verdunstet die Fl. in der Leere über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{CaO}$  und reinigt durch wiederholtes Umkristallisieren aus A. oder durch Lösen in Bzl. — Orange-gelbe feine Nadeln. Wärme schm. und zers. Wl. in W.; l. in  $\text{HCl}$  enthaltendem W., A., Ae. und Bzl. P. SCHÜTZENBERGER mit C. FONTAINE (*Bull. soc. chim.* [2] 18, (1872) 101 [III]).

SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE.

Pt	197	50.25	50.3
P	31	7.90	7.36
3O	48	12.27	
3C	36	9.18	9.18
9H	9	2.29	2.56
2Cl	71	18.11	18.36

$[\text{Pt}(\text{P}(\text{OCH}_3)_3)_2\text{Cl}_2]$  392 100.00

o<sup>2</sup>) Di-x-triaethylphosphitplatin.  $[\text{Pt}(\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3)_2\text{X}_2]$ .  $\text{Pt}(\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3)_2 = \text{M}$ .

1. Dihydroxo-Verbindung.  $[\text{M}(\text{OH})_2]_2$ . — Als Trioxaethylphosphoplatinhydroxyd erwähnt [nähere Angaben fehlen] von SCHÜTZENBERGER (*Compt. rend.* 70, (1870) 1414).

2. Dinitrato-Verbindung.  $[\text{M}(\text{NO}_3)_2]_2$  (?) — Nach SCHÜTZENBERGER Trioxaethylphosphoplatin-nitrat. — Man fällt eine alkohol. Lsg. von  $[\text{MCl}_2]_2$  mit  $\text{AgNO}_3$ , filtriert und verdunstet in der Leere. Das erste Mol. Cl wird dabei sofort gefällt, wobei wahrscheinlich  $[\text{M}(\text{NO}_3)\text{Cl}]_2$  gebildet wird, das zweite erst beim Konz. der Fl., wobei aber gleichzeitig etwas Ag niedergeschlagen wird. — Rotgelber dicker, in dünnen Schichten durchsichtiger unkrystallisierbarer Sirup. Wärme zers. leicht. Unl. in W.; l. in Alkohol. SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE (III, 103).

SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE.

Pt	197	40.45	41.1	41.70
P	31	6.36		
6C	72	14.78	15.60	
15H	15	3.08	3.74	
2N	28	5.75	5.7	
9O	144	29.57		

$[\text{Pt}(\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3)(\text{NO}_3)_2]$  487 100.00

3. Dichloro-Verbindung.  $[\text{MCl}_2]_2$ . a) Allein. — Nach SCHÜTZENBERGER Trioxaethylphosphoplatinchlorid. Nach SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE „Éther éthylphosphoplatineux“. — Ist, wie die Bestt. des Mol.-Gew. [s. unten] ergeben, bimolekular. ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM (*Z. anorg. Chem.* 37, (1903) 399). — Man behandelt  $[\text{Pt}(\text{P}(\text{Cl}_3)_2)_2]$  (1 Mol.) mit abs. A. (3 Mol.) und isoliert aus der unter Erwärmung und Entw. von  $\text{HCl}$  erhaltenen Lsg. die Verb., indem man entweder mit W. verd., dann vorsichtig mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  neutralisiert und durch Kristallisation aus A. reinigt, oder die alkoh. Lsg. unter einer Glocke über  $\text{CaO}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verdunsten läßt, die Kristalle mit W. wäscht und aus A. umkrist. Besonders rein, wenn man dann trocknet und aus reinem Bzl. umkrist. SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE (III, 101). Ebenso erhalten von ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM. — Gelbe sehr voluminöse, SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE, tiefgelbe große, ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM, anorthische, häufig auf einer der Flächen Anzeichen einer Pyramide

anweisende Prismen. Schm. bei 83°. Bei etwa 180° unter Gas-Entw. (hauptsächlich Aethylchlorid, Aethylen und HCl) zers., wobei die M. zuletzt breiig wird, und in den gasförmigen Prodd. „formene“ und CO enthalten sind, während der Rückstand aus glasiger Phosphorsäure und an P gebundenem Pt [Pt<sub>2</sub>PC(?), SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE (*Bull. soc. chim.* [2] 17, (1872) 386 [III])] besteht. Diese Zers. verläuft nach [Pt(P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>] = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl + Pt.OP(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.Cl und Pt.OP(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.Cl = HCl + 2C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> + HPO<sub>3</sub> + Pt. SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE (III, 101). — Beim Erhitzen von 11 g der Verb. mit 16 g PCl<sub>5</sub> im Oelbad (so sollte versucht werden, die Verb. [Pt(P(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl)<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> darzustellen) schm. das Gemenge bei 40° zu einer dunkelroten Fl., entwickelt Aethylchlorid und hinterläßt endlich eine braune feste M., die durch Erhitzen mit PCl<sub>5</sub> beim nachfolgenden Erkalten [Pt(PCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> liefert. E. POMEY (*Compt. rend.* 92, (1881) 794; *Bull. soc. chim.* [2] 35, (1881) 420). — Aus der Lsg. in NH<sub>3</sub> erhält man durch Verdampfen in der Leere [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-(P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)Cl]Cl [s. dieses]. SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE (II, 386; III, 101). L. in A., SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE (III, 101), Bzl. Sdp.-Erhöhungen und Schmp.-Erniedrigungen darin ergeben die Mol.-Geww. 918, 1074, 934 und 793, 826 (ber. 431.8). ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM. AgNO<sub>3</sub> gibt mit der alkoh. Lsg. einen Nd. von AgCl, wobei zuerst nur die Hälfte des Cl unter B. von [M(NO<sub>3</sub>)Cl]<sub>2</sub>, dann die andere Hälfte unter B. von [M(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> gefällt wird. [Näheres s. bei den beiden Verbb.] SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE (II, 101).

	SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE.		ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM.	
Pt	197	45.39	44.9	44.93
P	31	7.40	7.19	7.33
3O	48	10.60		
6C	72	16.81	17.3	
15H	15	3.45	3.57	
2Cl	71	16.35		
			15.74	16.46

[Pt(P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>] 434 100.00

β) *Mit Platochlorid.* [MCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.2PtCl<sub>2</sub>. — Ist in der tiefroten Lsg. von [Pt(PCl<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, 2PtCl<sub>2</sub> [s. dieses] in A. enthalten. D. COCHIN (*Compt. rend.* 86, (1878) 1402; *Bull. soc. chim.* [2] 31, (1879) 498).

4. *Nitratochloro-Verbindung.* [M(NO<sub>3</sub>)Cl]<sub>2</sub>.(?) — Wird wahrscheinlich als erstes Prod. bei der Fällung von alkoh. [MCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> mit AgNO<sub>3</sub> gebildet. SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE (III, 103).

5. *Dibromo-Verbindung.* [MBr<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. — Man läßt A. auf [Pt(PBr<sub>3</sub>)Br<sub>2</sub>]<sub>2</sub> wirken und gibt zur tiefgelben Lsg. W. — Gelbes nicht kristallisierendes Oel. Anilin gibt weißes und tiefgelbes trans- und cis-[Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)(P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)Br<sub>2</sub>]<sub>2</sub> [s. dieses]. A. ROSENHEIM u. W. LEVY (*Z. anorg. Chem.* 43, (1905) 44).

o<sup>3</sup>) *Dichlorotripropylphosphitplatin.* [Pt(P(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. — Man löst [Pt(PCl<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> in Propylalkohol bei gewöhnlicher Temp., wobei das Gemisch sich erhitzt, fällt nach beendeter Rk. mit viel W., krist. aus A. um und trocknet über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und CaO. — Gelblich kristallinisch. — Gef. 41.70% Pt, 15.14 Cl (ber. 42.50, 15.22). E. POMEY (*Compt. rend.* 104, (1887) 364).

p) *Dichloromonoallylphosphitplatin.* [Pt(P(OH)<sub>2</sub>(OC<sub>3</sub>H<sub>5</sub>))Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. Aus [Pt(PCl<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> und Amylalkohol. — Kristallisierbar. L. in W. [Nähere Angaben fehlen.] SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE (III, 153).

q) *Verbindungen mit Metallphosphiten.* [Pt(P(OMe)<sub>3</sub>X<sub>2</sub>)]<sub>2</sub>. q<sup>1</sup>) *Mit Kalium. Oxotrikaliumphosphitplatin.* [Pt(P(OK)<sub>3</sub>O)]<sub>2</sub>.(?) — Konnte rein nicht erhalten werden. Sättigt man die saure Lsg. von [Pt(P(OH)<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> mit KOH (oder NaOH oder einem Alkalikarbonat), so wird sie sofort schwarz und gibt mit A. einen schwarzen flockigen Nd., der nur Pt, P, K (oder Na) und O enthält. SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE (II, 495).

q<sup>2</sup>) *Mit Natrium. Oxotrinatriumphosphitplatin.* [Pt(P(ONa)<sub>3</sub>O)]<sub>2</sub>. (?) — S. die Angaben bei q<sup>1</sup>).

q<sup>3</sup>) *Mit Blei. Tetrachlorotribleiphosphitdiplatin.* [Pt<sub>2</sub>(P<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>Pb)<sub>3</sub>)Cl<sub>4</sub>].  
 α) *Mit 5 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Man fällt die Lsg. von [Pt(P(OH)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] mit Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, wäscht mit W. und trocknet in der Leere. — Hellgelber Nd. Erwärmen zers. ohne Detonation unter reichlicher Abgabe von W. — Gef. 26.57% Pt, 43.52 Pb (ber. 26.93, 42.68). SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE (II).

β) *Mit 2 Mol. PbO und 4 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Man fällt die Lsg. von [Pt(P(OH)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] mit basischem Bleiacetat, wäscht mit lauwarmem W. und trocknet in der Leere. — Gelber Nd. Erhitzen zers. plötzlich unter schwacher Detonation, geringem Verspritzen und Entbinden von etwas Wasser. SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE (II).

	Berechnet	SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE.	
		Gefunden	
Pt	21.43	20.40	
P	3.37	3.8	
Cl	7.72		7.8
Pb	56.58	56.18	

q<sup>4</sup>) *Mit Silber. α) Di-x-trisilberphosphitplatin.* [Pt(P(OAg)<sub>3</sub>X<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]. Pt(P(OAg)<sub>3</sub>)<sub>3</sub> = M.  
 1. *Dichloro-Verbindung.* [MCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. — Als *Silberphosphochloroplatin* erwähnt [weitere Angaben fehlen] von P. SCHÜTZENBERGER u. C. FONTAINE (*Compt. rend.* 70, (1870) 1414).

2. *Chlorophosphito-Verbindung mit Chlorophosphitdisilberphosphitplatin.* [MCl(OPO)]<sub>2</sub>[Pt(P(OH)(OAg)<sub>2</sub>Cl(OPO))]. (?) — Nach SCHÜTZENBERGER P<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(AgO)<sub>3</sub>PtCl, P<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(OH)(AgO)<sub>2</sub>PtCl. — Man fällt die Lsg. von [Pt(P(OH)<sub>3</sub>Cl(OPO))]<sub>2</sub> mit AgNO<sub>3</sub> und trocknet in der Leere. — Weißer Nd. — Gef. 41.8% Ag, 5.57 Cl (ber. 41.8, 5.5). P. SCHÜTZENBERGER mit C. FONTAINE (*Bull. soc. chim.* [2] 18, (1872) 155 [III]).

3. *Chlorohydroxosilberphosphito-Verbindung mit der Nitratohydroxosilberphosphito-Verbindung.* [MCl(OP(OH)(OAg))]<sub>2</sub>[M(NO<sub>3</sub>)(OP(OH)(OAg))]. (?) — Nach SCHÜTZENBERGER P<sub>2</sub>O(OH)(AgO)<sub>4</sub>PtCl, P<sub>2</sub>O(OH)(AgO)<sub>4</sub>PtNO<sub>3</sub>. — Man fällt [Pt(P(OH)<sub>2</sub>Cl(OP(OH)<sub>2</sub>)]<sub>2</sub>-Lsg. mit AgNO<sub>3</sub> und trocknet in der Leere. — Schwach gelblicher, fast weißer Nd. — Gef. 2.19% Cl, 23.33 Pt, 6.83 P, 51.25 Ag (ber. 2.1, 23.6, 7.5, 51.6). SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE (III).

β) *Dichlorodisilberphosphitplatin.* [Pt(P(OH)(OAg)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]. — [Pt(P(OH)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] gibt mit AgNO<sub>3</sub> einen gelbweißen Nd. von nicht völlig konstanter Zus. — Gef. 38.19% Ag (ber. 38.1). SCHÜTZENBERGER mit FONTAINE (II, 494).

r) *Di-x-kakodyloxydplatin.* [Pt(As<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>O)X<sub>2</sub>] = [MX<sub>2</sub>].  
 [Die Zugehörigkeit dieser Verb. zu den Monamminplatosalzen ist fraglich.]

1. *Dimitrato-Verbindung.* [M(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O. — Man vermischt in Lsgg. [MCl<sub>2</sub>] mit AgNO<sub>3</sub> in äq. Mengen, filtriert und verdunstet in der Leere, wobei die Verb. schwierig auskrist. — Feine höchst bitter schmeckende luftbeständige Nadeln. In sämtlichen Verhältnissen l. in W. KCl verwandelt in [MCl<sub>2</sub>] zurück. R. BUNSEN (*Berz. J. B.* 21, (1842) 502).

2. *Sulfato-Verbindung.* [M(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O. — Man fällt [MCl<sub>2</sub>] mit Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — Feine harte luftbeständige, bitter schmeckende Nadeln. BUNSEN.

3. *Dichloro-Verbindung.* [MCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O. — Man vermischt PtCl<sub>4</sub>-Lsg. mit Kakodylchlorid, kocht den rotbraunen Nd. von 2As(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl, PtCl<sub>4</sub> mit der Fl., wobei er sich löst, die Fl. farblos wird und die Verb. abscheidet, und reinigt durch Umkristallisieren. BUNSEN (*a. a. O.*, 500). Verfährt man so und trocknet in der Leere, so erhält man ein Prod. mit 24.96% Pt, das bei 70° Dämpfe von Kakodylchlorid abgibt, citronengelb wird und dann erst (nach dem Trocknen bis zur

Gewichtskonstanz) die Verb. darstellt. W. M. DEHN u. B. B. WILCOX (*Am. Chem. J.* **35**, (1906) 33). — Große Nadeln. Verliert das H<sub>2</sub>O bei 164° und wird dabei citronengelb. Das wasserfreie wird bei 284° zers. Nimmt beim Kochen das H<sub>2</sub>O wieder auf. Rötet Lackmuspapier. Zwl. in W. Die Lsg. gibt keine der gewöhnlichen Rkk. des Pt. Das H<sub>2</sub>O kann durch 1 Mol. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O ersetzt werden, wodurch ein völlig normales, bei 100° unzers., ll. Salz entsteht. BUNSEN.

		BUNSEN.	DEHN u. WILCOX.
Pt	37.98	38.34	38.54
As	29.54	29.29	
C	9.49	9.52	
Cl	13.85	13.79	
H	2.75	2.73	
O	6.39		

[Pt(As<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>O)Cl<sub>3</sub>],H<sub>2</sub>O 100.00

4. *Dibromo-Verbindung*. [MBr<sub>2</sub>],H<sub>2</sub>O. — Aus der Cl-Verb. und KBr. — Größere und glänzendere Kristalle, im übrigen völlig ähnlich [MCl<sub>2</sub>],H<sub>2</sub>O. BUNSEN (*a. a. O.*, 501).

5. *Dijodo-Verbindung*. [MJ<sub>2</sub>],H<sub>2</sub>O. — Aus der Cl-Verb. und KJ. — Gelbe äußerst feine Schuppen. Verliert bei 100° das H<sub>2</sub>O und wird kupferrot. Swl. in W. — Die Analysen [deren Angabe fehlt] bestätigen die Formel. BUNSEN (*a. a. O.*, 501).

## B. Verbindungen des Typus [PtAX<sub>3</sub>]R.

*Uebersicht*: a) [Pt(NH<sub>3</sub>)Cl<sub>3</sub>]R, S. 646. — b) Trichloroalkyl- und -allylaminplatoate, S. 648. — c) [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N)(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]R, S. 649. — d) [Pt<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>)Cl<sub>6</sub>]R<sub>2</sub>, S. 649. — e) [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)Cl<sub>3</sub>]R, S. 649. — f) [Pt(NH<sub>2</sub>.C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>.CO<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>]R, S. 651. — g) [Pt(CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>]R, S. 651. — h) [Pt(P(C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>-6N)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>]R, S. 652. — i) [Pt(C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>)X<sub>3</sub>]R, S. 652. — j) [Pt(CO)X<sub>3</sub>]R, S. 656. — l) [Pt(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>OH)X<sub>3</sub>]R, S. 659.

a) Trichloroamminplatoate. [Pt(NH<sub>3</sub>)Cl<sub>3</sub>]R = QR. 1. *Säure*. QH, H<sub>2</sub>O. — *Bzw. Wasserstoffplatochloraminaquochlorür*, HPtCl  $\begin{matrix} \text{NH}_3\text{Cl} \\ \text{H}_2\text{OCl} \end{matrix}$  — Wird als dargestellt erwähnt [s. [Pt(NH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>] von P. KLASON (*Ber.* **28**, (1895) 1483).

2. *Ammoniumsals*. QNH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O. — Nach JÖRGENSEN und KLASON *Ammoniumplatosemiamminchlorid* mit der Formel  $\frac{\text{NH}_4\text{Pt.NH}_3\text{Cl}}{\text{Cl.Pt.Cl}}$ . — 1. *Darst.* entsprechend der des K-Salzes: Zers. von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]X<sub>2</sub> mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>, Erkaltenlassen, Abfiltrieren vom [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub>, Konz. auf dem Wasserbade bis zum Beginn der Abscheidung von Kristallen von cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], Filtrieren und Einengen in der Kälte über konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. S. M. JÖRGENSEN (*Danske Selsk. Skr.* [6] **9**, (1900) 229; *Z. anorg. Chem.* **24**, (1900) 174). — 2. Man erhitzt cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] mit n.HCl im Wasserbade, bis der Uebergang in QNH<sub>4</sub> erfolgt ist, fällt H<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> durch die ber. Menge [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> aus, verdampft die Lsg. in der Leere zur Trockne und krist. aus W. um. P. KLASON (*Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* [II] **28**, (1902) No. 6, 18; *J. prakt. Chem.* [2] **67**, (1903) 16). — Nach (1) orangefarbene glänzende ziemlich große Prismen, genau von der Gestalt des K-Salzes. Verwittert neben konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, indem es sehr langsam das H<sub>2</sub>O abgibt, nimmt es aber neben W. wieder auf und gibt es bei 98° von neuem ab (gef. 5.08%, ber. 5.08). [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> scheidet aus der wss. Lsg. sogleich und fast quantitativ



Q<sub>2</sub>[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] ab. JÖRGENSEN. Mercaptan gibt in alkoh. Lsgg. in 1/2 Minute einen gelblichen gelatinösen Nd. der ungefähren Zus. 4[Pt(NH<sub>3</sub>)Cl(SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)], [Pt(NH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>] [s. dieses]. Bei 2 Mol. Mercaptan geht die Rk. langsamer zu Ende, und das entstandene [Pt(NH<sub>3</sub>)(SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> verliert einen großen Teil des NH<sub>3</sub> unter B. von Platinmercaptid. KLASON (*a. a. O.*, 18).

3. Kaliumsalz. QK<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O. — Nach COSSA bzw. JÖRGENSEN Kaliumplatoseiminchlorid mit der Formel Cl.Pt.NH<sub>3</sub>.Cl.KCl.H<sub>2</sub>O (II) bzw. K.Cl<sub>2</sub>.Pt.NH<sub>3</sub>.Cl.H<sub>2</sub>O. — Daß die Verb. die Formel II und nicht die von WERNER angenommene hat, geht daraus hervor, daß, wenn auch aus der Verb. [Pt(NH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> nicht frei erhalten werden konnte [von KLASON dargestellt, s. diese Verb.], so doch das entsprechende [Pt(NH<sub>3</sub>)(SCN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> [siehe dieses] dargestellt wurde, dessen B. aus QK mit der Theorie von WERNER dafür unvereinbar ist. A. COSSA (*Gazz. chim. ital.* 27, (1897) II, 11; *Z. anorg. Chem.* 14, (1897) 371). — 1. Bei Einw. begrenzter Mengen NH<sub>3</sub> auf K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>. COSSA (*Mem. Accad. Torino* [2] 41, (1891) 1; *Atti dei Linc. Rend.* [4] 7, (1891) 3; *Gazz. chim. ital.* 20, (1890) 725; *Ber.* 23, (1890) 2509). [Die folgenden Angaben nach der letzten Stelle.] — 2. Man läßt eine ber. Menge (1:1 Mol.) K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> auf Q<sub>2</sub>[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] wirken und trennt vom gleichzeitig gebildeten [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub>. COSSA (*a. a. O.*, 2506). Wurde ebenso dargestellt von JÖRGENSEN (*a. a. O.*, 173).

Orangegelbe im polarisierten Licht stark pleochroitische trimetrische Prismen. COSSA. Rotgelb, etwas verschieden in den verschiedenen Teilen desselben Kristalls. Sehr charakteristischer Pleochroismus. JÖRGENSEN. Rhombisch bipyramidal (pseudooktaedrisch). a:b:c = 1.2620:1:0.8231. BÖGGILD bei JÖRGENSEN. Das von COSSA dargestellte Salz wurde von A. SELLA (*Riv. Min. Crist. ital.* 12, (1893) 31; *Z. Kryst.* 25, (1896) 393) untersucht. m{110}, a{100}, r{101}. SELLA fand a manchmal vorherrschend, während es an BÖGGILD's Kristallen oft fehlte, und beobachtete noch eine zweifelhafte Form, {302}?. (110):(100) = \*52°25', (101):(100) = \*56°53', (101):(110) = 70°30'. BÖGGILD. Auch SELLA maß die Winkel. Keine deutliche Spaltbarkeit. Negative Doppelbrechung; Achsenebene a{100}, c erste Mittellinie; 2 V = etwa 64°. α = 1.5438, β = 1.5754 Na. Rotgelb (a gelblich rot, b rötlich gelb, c tiefgelb oder rot). BÖGGILD. Nach P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* 1906, I, 379). — Härte 1 bis 2. JÖRGENSEN. Erhitzen liefert Pt, KCl, NH<sub>4</sub>Cl und HCl. — Ll. in Wasser. COSSA. Die Leitfähigkeit μ der wss. Lsg. beträgt bei den Verdd. v (1 auf 1 g-Mol.) bei 25° nach A. WERNER u. A. MIOLATI (*Z. physik. Chem.* 12, (1893) 53; s. a. 14, (1894) 507):

v	125	250	500	1000	2000
μ	96.62	101.3	103.3	106.8	111.2

— NaOH scheidet beim Kochen nicht merklich NH<sub>3</sub> ab, bildet aber ein schwarzes amorphes chlorfreies Prod., das beim Erhitzen lebhaft explodiert und dem von CLEVE aus Alkali und cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] erhaltenen Körper ähnlich ist. COSSA. 1 Mol. NH<sub>3</sub> führt in k. wss. Lsg. in cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] über. P. KLASON (*Ark. Kem.* 1, (1904) 185; *Ber.* 37, (1904) 1355). Von NH<sub>3</sub> werden schrittweise 1, 2 und 3 Mol. absorbiert, indem [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl]Cl und [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> entstehen. Cl oder KMnO<sub>4</sub> verwandelt in [Pt(NH<sub>3</sub>)Cl<sub>5</sub>]K<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O [s. dieses]. HCl spaltet bei längerem Erwärmen sämtliches NH<sub>3</sub> unter B. von K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> und NH<sub>4</sub>Cl ab. COSSA. AgNO<sub>3</sub> im Ueberschuß fällt aus der k. Lsg. nur 2/3 des Cl als AgCl aus, beim Kochen sämtliches. HgCl<sub>2</sub>, SnCl<sub>2</sub> und ZnCl<sub>2</sub> geben keine wl. Doppelsalze. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> in ber. Menge erzeugt Q<sub>2</sub>[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]. COSSA. Löst man einen großen Ueberschuß der Verb. mit [Pt(NH<sub>3</sub>)Cl<sub>5</sub>]K in wenig h. W. und läßt erkalten, so erstarrt bei einem bestimmten Punkt des Abkühlens das Ganze zu einem Brei von grün schimmernden an Fuchsinkristalle erinnernden Blättchen, die jedoch beim weiteren Abkühlen wieder vollständig verschwinden, falls also überhaupt, so nur innerhalb bestimmter Temp.-Grenzen beständig sind. A. WERNER (*Z. anorg. Chem.* 12, (1896) 48). A. löst nicht, scheidet beim Kochen Pt ab. COSSA.

	COSSA.		
	Ber c net	Gefunden	
Pt	51.90	51.76	51.57
N	3.72	3.87	
Cl	28.34	28.02	28.11
K	10.42	10.49	
H <sub>2</sub> O	4.79	4.94	4.92

4. *Silbersalz*.  $\text{QAg}$ . — Aus  $\text{QK}, \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{AgNO}_3$ . — Chamoisfarbiger Nd. Verreiben mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  liefert  $\text{QNH}_4$ . Scheint sich in verd. Lsgg., die freies  $\text{AgNO}_3$  enthalten, verhältnismäßig schnell zu zers., indem sich 1 At. Cl als  $\text{AgCl}$  ausscheidet, nach  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]\text{Ag} + \text{AgNO}_3 = [\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{NO}_3)\text{Cl}_2]\text{Ag} + \text{AgCl}$ . — Dafür, daß die Formel der Verb. die obige ist, also die B. der Verb. nach  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]\text{K}, \text{H}_2\text{O} + \text{AgNO}_3 = [\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]\text{Ag} + \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  verläuft, sprechen folgende Zahlen: Die verbrauchte Ag-Menge beträgt 30.28 und 30.11% des K-Salzes (ber. 29.76), das Gew. von trockenem  $\text{QAg}$  ist 114.58 und 114.10% des K-Salzes (ber. 113.58) (die zweiten der gef. Zahlen stammen von S. P. L. SÖRENSEN). — Gef. in  $\text{QAg}$  71.14% Pt + Ag, 24.44 Cl (ber. 71.04, 24.94). JÖRGENSEN (*a. a. O.*, 177). — S. zu der B. dieser Verb., die wegen der Stellung des Cl im Mol. wichtig ist, auch die Angaben von COSSA (*Z. anorg. Chem.* 14, (1897) 367), der fand, daß sich mit überschüssigem  $\text{AgNO}_3$   $\frac{2}{3}$  des Cl als  $\text{AgCl}$  abscheiden, und die privaten Mitteilungen von BLOMSTRAND und von COSSA bei JÖRGENSEN (*a. a. O.*, 176, 178).

5. *Tetramminplatosalze*.  $\alpha$ )  $\text{Q}_2[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]$ . —  $\beta$ )  $\text{Q}_2[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_4]$ . —  $\gamma$ )  $\text{Q}_2[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4]$ . — S. bei den Tetramminplatosalzen, S. 445, S. 462 und S. 472.

b) Trichloroalkyl- und allylaminplatoate. b<sup>1</sup>) *Allyl-Trichlorotrimethylaminplatoat*.  $[\text{Pt}((\text{CH}_3)_3\text{N})\text{Cl}_3]\text{C}_3\text{H}_5$ . — [Es ist fraglich, ob die Allylgruppe (wie hier angenommen) oder eine der Methylgruppen außerhalb des Komplexes steht.] — Man kocht wss.  $2(\text{CH}_3)_3(\text{C}_3\text{H}_5)\text{NCl}, \text{PtCl}_4$  längere Zeit unter Ergänzungs des verdampfenden W. und läßt, wenn die Fl. wesentlich heller geworden ist, erkalten. — Citronengelbe kleine Warzen. — Gef. 48.47% Pt (ber. 48.50). J. WEISS (*Ann.* 268, (1892) 150).

b<sup>2</sup>) *Trichloroethylaminplatoate*.  $[\text{Pt}((\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}_2)\text{Cl}_3]\text{R} = \text{QR}$ . 1. *Kaliumsalz*.  $\text{QK}$ . — Bzw. *Platosemiaethylaminchlorid-Kaliumchlorid*.  $\text{Pt}, \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2, \text{Cl}_2, \text{KCl}$ . — Konnte in reinen Kristallen nicht isoliert werden, weil sich die Lsg. der Verb. äußerst leicht selbst bei gewöhnlicher Temp. verändert. A. COSSA (*Z. anorg. Chem.* 2, (1892) 194).

2. *Tetramminplatosalze*.  $\alpha$ )  $\text{Q}_2[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]$ . —  $\beta$ )  $\text{Q}_2[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_4]$ . —  $\gamma$ )  $\text{Q}_2[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4]$ . — S. bei den Tetramminplatosalzen, S. 445, S. 462 und S. 472.

b<sup>3</sup>) *Trichloroallylaminplatosäure*.  $[\text{Pt}((\text{C}_3\text{H}_5)\text{NH}_2)\text{Cl}_3]\text{H}$ . — Hell ockerfarbige zu Kugeln gruppierte Nadeln. — Gef. 54.14% Pt (ber. 54.17). C. LIEBERMANN u. C. PAAL (*Ber.* 16, (1883) 530).

b<sup>4</sup>) *Trichloroethylallylaminplatosäure*.  $[\text{Pt}((\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_5)\text{NH})\text{Cl}_3]\text{H}$ . — Citronengelbe Nadeln. Wird bei 200° schwarz; schm. bei 220° unter Entw. von Gas. — Gef. 49.97% Pt (ber. 50.25). LIEBERMANN u. PAAL.

b<sup>5</sup>) *Trichlorodialkylallylaminplatoate*.  $\alpha$ ) *Trichlorodiaethylallylaminplatosäure*.  $[\text{Pt}((\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_3\text{H}_5)\text{N})\text{Cl}_3]\text{H}$ . — Chamoisfarbige zu Kugeln gruppierte bei 189° schm. Nadelchen. — Gef. 46.57% Pt (ber. 46.86). LIEBERMANN u. PAAL.

$\beta$ ) *Trichlorodipropylallylaminplatosäure*.  $[\text{Pt}((\text{C}_3\text{H}_7)_2(\text{C}_3\text{H}_5)\text{N})\text{Cl}_3]\text{H}$ . — Man kocht die orangefarbige wss. Lsg. von  $2(\text{C}_3\text{H}_7)_2(\text{C}_3\text{H}_5)\text{NH}, \text{HCl}, \text{PtCl}_2$  einige Zeit unter Erneuerung des verdunstenden W., wobei die Lsg. sich beträchtlich aufhellt und später bei einer gewissen Konz. beim Erkalten

trübe wird, fügt dann etwas W. zu, kocht auf und läßt langsam erkalten. — Citronengelbe feine Nadeln. Das feuchte läßt sich wiederholt aus W. umkristallisieren, das trockne oder länger aufbewahrte nicht; es scheidet teilweise Pt ab. Wird auch bei gewöhnlicher Temp. nach einigen Tagen am Licht etwas reduziert. Schmp. 152° bis 153°. Zwl. in W.; ll. in A. als Oel, wl. in festem Zustand; aus der alkoh. Lsg. kleine Nadelchen. — Gef. 43.04% Pt, 24.10 C, 23.95 Cl, 4.95 H (ber. 43.90, 24.37, 24.04, 4.51). LIEBERMANN u. PAAL (*a. a. O.*, 529).

c) Trinitritotoluidinplatoat. [Pt(C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N)(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]R. *p*-Toluidiniumtrinitrito-*p*-toluidinplatoat. [Pt(C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N)(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]H.C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N. — Man schüttelt aus 13 g AgNO<sub>3</sub> und 7 g NaNO<sub>2</sub> in Ggw. von 30 ccm W. bereitetes noch feuchtes AgNO<sub>2</sub> und 8 g K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> mit 50 ccm W. mehrere Stunden, befreit das Filtrat durch vorsichtigen Zusatz von verd. HCl vollkommen von Ag, fügt unter Eiskühlung 7 g *p*-Toluidin in 50 ccm A. zu, läßt 12 Stunden stehen und entfernt die noch vorhandenen Beimengungen an Diazoaminotoluol, Toluidin und Alkalisalz durch Waschen mit W., A. und Ae. — Blaßgelbliche fast farblose spießige Kristalle. Zerfällt beim trocknen Erhitzen unter Funkenprühen und Entw. von nitroresolartigen Prodd. Nicht merklich l. in W., A. und Ae. KOH (von 10%) wirkt erst beim Kochen langsam ein; in Ggw. von Hydrazin fällt allmählich Pt aus. Eine Mischung von konz. NH<sub>3</sub>-W. mit dem gleichen Vol. A. scheidet in einigen Tagen das gesamte *p*-Toluidin als solches, und einen Teil des N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aus, ohne daß Diazoaminotoluol nachgewiesen werden kann, und gibt einen Rückstand von trans-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] [s. dieses]. Rauchende HCl greift langsam an, indem sie allmählich die NO<sub>2</sub>-Gruppen durch Cl ersetzt und das salzartig gebundene Toluidin entzieht; die zurückbleibenden blaßgrünlichgelben Nadeln sind ein Toluidinoplatochlorid. K. A. HOFMANN u. K. BUCHNER (*Ber.* 42, (1909) 3393).

	Berechnet	HOFMANN u. BUCHNER.			
		Gefunden			
Pt	35.62	35.66	35.31		
C	30.65			30.82	
H	3.46			3.43	
N	12.78				12.54 12.48

d) Hexachloroäthylendiamindiplateat. [Pt<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>)Cl<sub>6</sub>]R<sub>2</sub>. *Äthylendiaminium-Hexachloroäthylendiamindiplateat*. [Cl<sub>3</sub>Pt(NH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>)PtCl<sub>3</sub>]H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. (?) — Besteht anscheinend nicht. — Konnte als Zwischenprodukt der Rk. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.2HCl.PtCl<sub>2</sub> — 2HCl = [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>] durch Abgang von nur 1 Mol. HCl nicht erhalten werden. S. M. JÖRGENSEN (*Z. anorg. Chem.* 25, (1900) 374).

e) Trichloropyridinplatoate. [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)Cl<sub>3</sub>]R = QR. 1. *Ammoniumsalz*. QNH<sub>4</sub>. — *Bzw. Ammoniumplatosemipyridinchlorid*. — Man erwärmt 13.56 g wasserfreies Pyridinchlorhydrat mit 24.36 g K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> und 230 ccm W. 12 Stunden auf dem Wasserbad im bedeckten Kolben, läßt erkalten, filtriert vom cis-[Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (6.9 g) ab, versetzt die Lsg. mit 7.5 g [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>, filtriert die w. Lsg. des dabei abgeschiedenen Q<sub>2</sub>[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (14.04 g neben 1.85 g [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub>) in die Lsg. der ber. Menge (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>, filtriert nach mehrtägigem Stehen von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub> ab und verdunstet das Filtrat zuerst im Zug und dann über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — Die Lsg. zers. sich teilweise schon beim Eindampfen auf dem Wasserbad. JÖRGENSEN (*a. a. O.*, 357).

2. *Pyridiniumsalz*. QH.C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N. — Man kocht 2C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N.HCl.PtCl<sub>2</sub>, aber nicht so lange, bis sich [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] gebildet hat, und filtriert. — Orange-

gelbe bis 2 cm lange Prismen ohne merklichen Pleochroismus. Die wss. Lsg. bildet beim Kochen cis-[Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. — Hat nach den Analysen [die nicht angeführt werden] die obige Formel. A. COSSA (*Atti dei Linc. Rend.* [5] 2, (1893) II, 333; *Gazz. chim. ital.* 24, (1894) I, 394).

3. Kaliumsalz. QK. — Bzw. (nach COSSA) Platosemipyridinchlorid-Kaliumchlorid. Pt<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.KCl. — 1. Man gibt zu einer h. Lsg. von Q<sub>2</sub>[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (7 g) K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> (2.8 g), filtriert von grünem [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub> (3.8 g statt der ber. 4.1 g) ab und läßt in der Leere über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verdunsten. A. COSSA (*Z. anorg. Chem.* 2, (1892) 189). — 2. Man versetzt 1 Mol. K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> in wss. Lsg. mit 2 Mol. Pyridinchlorhydrat, erhitzt auf dem Wasserbade etwa zwei Stunden, wobei die zunächst rote Lsg. unter Abscheidung eines grauschwarzen Pulvers langsam orange-gelb wird, konz., schwemmt die orange-gelbe Kristallmasse, ein Gemisch von K- und Pyridin-Salz, in abs. A. auf, versetzt mit überschüssigem Methyljodid, gibt unter Umrühren konz. KOH zu, filtriert, wäscht gut mit A. aus und krist. aus h. W. um. A. WERNER u. F. FASSBENDER (*Z. anorg. Chem.* 15, (1897) 137); FASSBENDER (*Andersonsche Rk. und isomere Platosooxalsäuren, Dissert.*, 1896).

Nach (1) orange-gelbe regelmäßige Prismen. COSSA. Nach (2) büschelförmig oder garbenförmig angeordnete wahrscheinlich rhombische stark doppelbrechende Nadeln. WERNER u. FASSBENDER. — L. in W. mit hellgelber Farbe. Fällt aus der Lsg. beim Erkalten wieder aus. A. WERNER (*Z. anorg. Chem.* 12, (1896) 47). Viel leichter l. in W. als [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)Cl<sub>5</sub>].K. Die elektrische Leitfähigkeit  $\mu$  (Mittelwerte aus 2 Best.) beträgt bei den Verd. v (l auf 1 g-Mol.).

v	128	256	512	1024	2048	4096
$\mu$	91.10	92.72	94.33	98.57	115.53	131.68

Trotz dieser normal erscheinenden Werte erleidet die Lsg. Hydrolyse, wie sich an der Veränderung der Leitfähigkeit mit der Zeit ( $z$  = Minuten nach dem Lösen) zeigt:

z	3	4	5	30	35	40	50	60	90	120	150
$\mu$	88.6	90.7	91.4	98.7	100.4	102.6	104.1	105.3	109.7	109.7	109.7

Vielleicht ist das anfängliche schnelle Steigen [Kurve im Original] auf eine äußerst schnelle hydrolytische Spaltung in KCl und Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)Cl<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>) zurückzuführen. WERNER u. FASSBENDER. — Cl verwandelt die konz. Lsg. nach dem Durchgange weniger Blasen in einen Brei prachtvoller kupferfarbiger Blättchen mit schönem Metallglanz, die ein stabiles Gemenge von QK und [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)Cl<sub>5</sub>].K darstellen. Bei weiteren Einleiten von Cl verschwindet dieses Prod. nach und nach wieder und wird ersetzt durch seidenglänzende hellgelbe Nadeln von [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)Cl<sub>5</sub>].K. Das kupferrote Prod. erhält man unmittelbar beim Zusammenbringen einer Lsg. von QK mit wenigen Kristallen von [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)Cl<sub>5</sub>].K. Verd. Bromwasser gibt mit der Aufschwemmung in W. einen fast schwarzen Nd., der aus h. wss. Lsg. dunkelbraune Blättchen mit intensiv grüner Oberflächenfarbe liefert, die trocken bei auffallendem Licht glänzend grün erscheinen. WERNER (*a. a. O.*, 48). [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> bildet mit der wss. Lsg. die Ausgangs-Verb. Q<sub>2</sub>[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (Ausbeute 1.8 g statt 2.09 g) zurück. Ueberschüssiges Pyridin liefert [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>, wovon eine aeq. Menge Q<sub>2</sub>[Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>4</sub>] [s. dieses] liefert. COSSA.

	Berechnet	COSSA.		WERNER u. FASSBENDER.	
		nach	(1)	Gefunden	(2)
Pt	46.45	46.18	46.34	46.3	
N	3.35			3.42	
Cl	25.60	25.32	25.47		
K	9.32	9.25			
Pt + KCl	64.2			64.4	

4. *Rubidiumsalsz.* QRB. — Man gibt zu konz. wss. K-Salz die ber. Menge H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, versetzt mit A., filtriert, versetzt mit konz. RbCl-Lsg., dampft ein und krist. den Rückstand aus h. W. um. — Orangefarbige gelbgrünlich schimmernde seidenglänzende, ausscheinend rhombische, stark doppelbrechende Nadeln. Die Endabgrenzung der Kristalle ist eine spitze Pyramide oder schiefe Bruchfläche. Ll. in h. W. — Gef. 41.83% Pt (ber. 41.78). WERNER u. FASSBENDER (*a. a. O.*, 139).

5. *Cäsiumsalsz.* QCS. — Darst. ähnlich wie bei 4. — Orangegelbe glänzende rhombische Nadeln mit Pleochroismus und eigentümlichen Spalt- rissen. — Gef. 37.96% Pt (ber. 37.87). WERNER u. FASSBENDER (*a. a. O.*, 140).

6. *Tetramminplatosalz.* α) Q<sub>2</sub>[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]. — β) Q<sub>2</sub>[Pt(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]. — Q<sub>2</sub>[Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>4</sub>]. — S. bei den Platotetramminsalzen, S. 445, S. 462 und S. 472.

f) *Dichloroamidoacetato- und -propionatoplatoat.* [Pt(NH<sub>2</sub>.C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>.CO<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>]R. f<sup>1</sup>) *Kalium-Dichloroamidoacetatoplatoat.* [Pt(NH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>]K. — [Die Verb. ist ein inneres Komplexsalz: NH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub> ist mit zwei nichtionogenen Valenzen an das Pt gebunden, mit N in positiver, mit COO in negativer Bindung.] — *Bzw. Kaliumplatinchloroglycin.* — Ist erhältlich. H. LEY u. K. FICKEN (*Ber.* 45, (1912) 379).

f<sup>2</sup>) *Kalium-Dichloro-α-amidopropionatoplatoat.* [Pt(NH<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub>.CH.CO<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>]K. — [Inneres Komplexsalz wie f<sup>1</sup>.] — *Bzw. Kaliumplatinchloroalanin.* — Man kocht eine konz. Lsg. von 1 Mol. K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> (1 g in 15 ccm W.) am Rückflußkühler mit etwa 2 Mol. α-Alanin mehrere Stunden, filtriert von etwas Platin- schwamm und einer geringen Menge eines weißen Salzes ab und versetzt die w. Lsg. mit A. — Gelbe Nadeln. Zll. in W.; unl. in Alkohol. LEY u. FICKEN (*a. a. O.*, 380).

	Berechnet	LEY u. FICKEN.		
		Gefunden		
Pt	49.63	49.57	49.61	49.71
N	3.56	3.65		
K	9.94		9.96	

g) *Trichlorothioharnstoffplatoate.* [Pt(CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)Cl<sub>3</sub>]R = QR.

1. *Säure.* QH.(?) — [Die folgenden Angaben beziehen sich vielleicht auf diese Verb. Die von REYNOLDS angegebene Formel ist CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.Cl<sub>3</sub>.Pt, enthält also nur 1 At. H weniger.] — Konnte in zur Analyse geeignetem Zustande nicht erhalten werden. G. PRÄTORIUS-SEIDLER (*J. prakt. Chem.* [2] 21, (1880) 143). — Man gibt wss. Thioharnstoff-Lsg. zu überschüssiger freie HCl enthaltender PtCl<sub>4</sub>-Lsg., läßt einige Zeit stehen, wäscht bis zu beginnender Zers. aus und trocknet. — Schmutzig brauner Nd., der sich schwer von überschüssigem PtCl<sub>4</sub> befreien läßt. — Gef. 52.38% Pt (ber. 51.97). J. E. REYNOLDS (*J. Chem. Soc.* [2] 7, (1869), 1; *Ann.* 150, (1869) 235).

2. *Thioharnstoffsalz.* QH.CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. — *Bzw. PtCl<sub>2</sub>.HCl.2CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.* — Man gibt eine möglichst wenig freie Säure enthaltende PtCl<sub>4</sub>-Lsg. zu einer schwach überschüssigen Lsg. von Thioharnstoff, wäscht schnell mit W. und dann mit A., preßt zwischen Papier und trocknet bei nicht mehr als 80°. REYNOLDS (*a. a. O.*, 233). Man mischt kalt gesättigte Lsgg. von Thioharnstoff und PtCl<sub>4</sub>. PRÄTORIUS-SEIDLER (*a. a. O.*, 142). — Roter voluminöser stark kristallinischer Nd., u. Mk. lange prismatische Kristalle von charakteristischem eigentümlichen federartigen Aussehen. REYNOLDS. Dunkelrote mkr. Prismen. PRÄTORIUS-SEIDLER. Dunkel, trotz der mkr. Beschaffenheit intensiv braunrot. B. RATHKE (*Ber.* 17, (1884) 307). Das feuchte wird leicht zers.; das völlig trockne und von PtCl<sub>4</sub> vollständig befreite läßt sich aufbewahren. REYNOLDS.

			REYNOLDS.		PRÄTORIUS-SEIDLER.
Pt	197.4	43.20	43.18	42.94	43.18
3Cl	106.5	23.30	22.62		23.30
2C	24	5.25			5.29
2S	64	14.00	13.95		14.24
4N	56	12.25	12.22		12.30
9H	9	1.96			2.04
[Pt(CS.NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]Cl <sub>3</sub> .H.CS(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	456.9	99.96			100.35

h) Trichlorophosphortrianihid- und -toluididplatoat. [Pt(P(C<sub>n</sub>H<sub>2n-6</sub>N)<sub>3</sub>)Cl<sub>3</sub>]R. h<sup>1</sup>) Anilinium-Trichlorophosphortrianihidplatoat. [Pt(P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>3</sub>)Cl<sub>3</sub>]H.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>. — Bzw. HCl(P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>3</sub>).C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>.PtCl<sub>2</sub>. — Man gibt in Bzl.-Lsgg. Anilin zu [Pt(PCI<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> und verdunstet das Bzl. auf dem Wasserbad. — Kochen mit W. liefert [Pt(P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>3</sub>)(OH)Cl] [s. dieses]. — Gef. 30.0% Pt, 4.9 P, 14.5 Cl, 40.9 C, 7.8 N, 4.0 H (ber. 29.1, 4.5, 15.7, 42.5, 8.2, 3.5). G. QUESNEVILLE (*Monit. scient.* [3] 6, (1876) 668).

h<sup>2</sup>) Toluidinium-Trichlorophosphortritoluididplatoat. [Pt(P(C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N)<sub>3</sub>)Cl<sub>3</sub>]H.C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N. — Bzw. HCl/P(C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N)<sub>3</sub>.C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N.PtCl<sub>2</sub>. — Man gibt in Bzl.-Lsgg. zu 13 g [Pt(PCI<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (1 Mol.) allmählich 20 g Toluidin (6 Mol.), filtriert vom ausgeschiedenen Toluidinchlorhydrat ab und verdunstet auf dem Wasserbade zur Trockne. Dabei läßt sich eine geringe Zers. nicht vermeiden. — W. im Ueberschuß gibt mit der Lsg. der Verb. in A. von 36° einen flockigen reichlichen Nd., in dem wahrscheinlich [Pt(C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N)(P(C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N)<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>] enthalten ist (die davon abgegossene Lsg. enthält Cl, durch AgNO<sub>3</sub> nachweisbar). Dieser flockige Nd. gibt nach langem Kochen mit W. Lösen in A., erneutem Fällen und Waschen, bis das Waschwasser keine Rk. auf Cl mehr liefert, [Pt(P(C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N)<sub>3</sub>)(OH)Cl] [s. dieses]. QUESNEVILLE (*a. a. O.*, 664).

	QUESNEVILLE.				
	Pt	25.9	26.3	27.6	27.1
P	4.0	4.4			
Cl	14.0	12.5			12.6
C	44.2	42.6	42.0		
H	4.4	4.8	4.7		4.8
N	7.3				7.3
[Pt(P(C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> N) <sub>3</sub> )Cl <sub>3</sub> ]H.C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> N	99.8				

i) Tri-x-alkylenplatoate. [Pt(C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>)X<sub>3</sub>]R. i<sup>1</sup>) Tri-x-äthylenplatoate. [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)X<sub>3</sub>]R. i<sup>1,a</sup>) Trichloroverbindungen. [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)Cl<sub>3</sub>]R = QR. 1. Säure. QH.(?) — Während JÖRGENSEN (*Z. anorg. Chem.* 24, (1900) 179 [I]) früher dem [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> Zeise's diese Formel zuerteilte, bestätigte er später (*Z. anorg. Chem.* 25, (1900) 376) die Formel Zeise's.

2. Ammoniumsalz. QNH<sub>4</sub>. α) Wasserfrei. — Als dargestellt erwähnt von P. GRIESS u. C. A. MARTIUS (*Compt. rend.* 53, (1861) 922; *Ann.* 120, (1861) 326).

β) Wasserhaltig. β<sup>1</sup>) Mit 1 Mol. H<sub>2</sub>O. — Man zerreibt fein gepulvertes Q<sub>2</sub>[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] mit wss. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> in ber. Menge, filtriert vom [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub> ab, versetzt das gelbe Filtrat mit einigen Tropfen verd. HCl und läßt neben H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in der Leere oder in einer CO<sub>2</sub>-Atm. verdunsten. Ausbente aus 4 g Q<sub>2</sub>[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] mehr als 2 g. Kann auch wie die K-Verb. erhalten werden. JÖRGENSEN (I, 167). — Kristalle, cm-lang und etwa 1/2 mm dick. Farbe und Pleochroismus wie bei der K-Verb. Isomorph mit der K-Verb.; mit sehr annähernd demselben Achsenverhältnis: a : b : c = 0.6456 : 1 : 0.8690. β = 95° 29'. {100}, m {120}, m<sub>1</sub> {120}, {130}, t {102}, p {102}, f {011}, {011}, y {724}. (100) : (120) = 52° 7', (100) : (102) = 52° 19', (100) : (102) = 59° 52', (102) : (102) = 67° 42', (120) : (102) = 67° 35', (100) : (130) = 63° 8', (102) : (011) = 50° 39', (102) : (011) = 51° 42', (120) : (011) = 55° 43', (120) : (011) = 61° 34', (102) : (724) = 38° 23', (120) : (724) = 46° 34', (120) : (724) = 65° 47'. Optisch zweiachsig mit negativem Charakter. Ebene der optischen Achsen senkrecht auf der Ebene

durch die a- und c-Achsen. [Weitere kristallographische und optische Angaben, auch Abbildungen des Kristalls, im Original.] D. 2.68. Härte 1 bis 2. Deutliche Spaltbarkeit nach {100}, sonst fast muschlicher Bruch. O. B. BÖGGILD bei JÖRGENSEN. S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig 1906, I, 380).

β) Mit 1<sup>1</sup>/<sub>4</sub> Mol. H<sub>2</sub>O. — Darst. wie bei QK, H<sub>2</sub>O. Nur nimmt man etwa 0.718 T. NH<sub>4</sub>Cl auf 4 T. des umgewandelten PtCl<sub>4</sub>. — Eigenschaften wie die des K-Salzes. Kristallform hemiprismatisch, doch anscheinend in einigen Punkten vom K-Salz abweichend. Oft über 12 mm lange Kristalle. Leichter l. in W. und A. als das K-Salz. W. C. ZEISE (*Universitätsprogramm*, Kopenhagen 1830; *Pogg.* 21, (1831) 539).

			ZEISE.	
Pt	56.35	55.93	56.39	
C	6.99			
H	1.14			
Cl	30.34		29.9	30.14
NH <sub>4</sub>	5.19			
<hr/>				
[Pt(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )Cl <sub>3</sub> ]NH <sub>4</sub>	100.01			
H <sub>2</sub> O	6.04		6.02	6.35

3. *Aniliniumsalz*. QH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>. — Als dargestellt erwähnt von GRIESS u. MARTIUS.

4. *Aethylendiaminiumsalz*. Q<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. — Als dargestellt erwähnt von GRIESS u. MARTIUS. — 1. Man behandelt 20 g Na<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> mit 100 ccm abs. A. in einer konischen Kochflasche mit Rückflußkühler auf dem Wasserbade bis zum schwachen Kochen etwa 10 Stunden, bis konz. NH<sub>4</sub>Cl-Lsg. nichts mehr fällt, filtriert vom NaCl ab, fügt 20 ccm W. zu, engt bei 20 mm Druck auf dem Wasserbade zur Kristallisation ein, löst die Kristalle in wenig W., filtriert von Verunreinigungen ab, gibt zu dem mit dem Waschwasser vereinigten Filtrat (etwa 25 ccm) eine Lsg. von 2.5 g Aethylendiaminchlorhydrat, verdunstet bei gewöhnlicher Temp. in der Leere über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und KOH auf 1/3 des Vol. (einige Tage), wäscht mit salzsaurem W. und trocknet zwischen Papier und dann in der Leere über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Ausbeute 8.5 g. S. M. JÖRGENSEN (*Z. anorg. Chem.* 48, (1906) 375). — 2. Aus der Mutterlauge von durch W. abgeschiedenem [Pt<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]. [S. dieses bei den Salzen des Typus [PtABX<sub>2</sub>].] JÖRGENSEN. — Nach (1) braungelbe große schlecht ausgebildete Kristalle, nach (2) cm-lange Prismen. W. führt das Pulver in [Pt<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] über, das in HCl unter Rückbildung von R<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> l. ist, und dessen Filtrat beim Verdunsten in der Leere über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und KOH ebenfalls R<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> liefert, beim Neutralisieren mit stark verd. NaOH dagegen [Pt<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] abscheidet. JÖRGENSEN. Die wss. Lsg. gibt beim Kochen viel Gas ab und scheidet gelbe in W. wl. Blättchen von trans-[Pt(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>] aus. GRIESS u. MARTIUS. Uebergießt man mit W. und stellt in sd. W. (bei längerem Erhitzen tritt völlige Zers. ein), so erhält man unter Entw. von Gas eine Lsg., die beim Erkalten cis-[Pt(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>] abscheidet. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> gibt sofort Q<sub>2</sub>[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]. Ohne Zers. l. in verd. HCl und in einer Lsg. von Aethylendiaminchlorhydrat. JÖRGENSEN.

	Berechnet		JÖRGENSEN. Gefunden	
			nach (1)	(2)
2Pt	390	54.09	53.98	54.33
6Cl	213	29.53	29.06	29.00

## 5. Kaliumsalz. QK. α) Wasserfrei. — S. unter β).

	ZEISE (I, 533).									
Pt	53.16	51.33	51.25	50.45	50.20	52.57				
C	6.59	7.15	6.95	6.89	6.62	5.71				
H	1.08	1.53	1.64	1.20	1.04		1.42	1.50		
2Cl	19.08	} 28.31	28.56	{ 18.36	} 20.38	19.74				
1Cl	9.54*						} 9.29	} 10.28		
K	10.56*									

[Pt(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)Cl<sub>3</sub>]K 100.01

(\*) Diese beiden Zahlen sind im Original durch ein Versehen verwechselt.]

	ZEISE (II).			
Pt	53.16	52.94	52.90	
C	6.59			} 7.89 { 6.33 6.47
H	1.08			
Cl	28.62	28.64		} 1.04 1.10
K	10.56			

[Pt(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)Cl<sub>3</sub>]K 100.01

β) Mit 1 Mol. H<sub>2</sub>O. — Wurde von LIEBIG (*Pogg.* 31, (1834) 326) als „Aetherchlorplatin“ aufgefaßt, was ZEISE (*Danske Vidensk. Selsk. Skr.* [4] 6, (1837) 333; *Danske Vidensk. Selsk. Förh.* 1836/37, 9; *Ann.* 23, (1837) 1; *Pogg.* 40, (1837) 234 [II]) widerlegte. [Näheres in den Originalen.] — 1. Man leitet [Apparatur im Original] unter Druck Aethylen in eine Lsg. von PtCl<sub>2</sub>, wobei die zuerst weinrote Fl. in einigen Tagen braunrot und etwas trübe wird, läßt stehen, filtriert von einer geringen Menge eines zarten schwarzen Pulvers, das größtenteils Pt ist, ab, setzt festes KCl zur Lsg., löst den gelbroten Kristallbrei in wenig W., dunstet über CaO und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ein und krist. die nach den zuerst abgesetzten roten Nadeln von K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> ausgeschiedenen Kristalle der Verb. wiederholt aus W. um. K. BIENBAUM (*Ann.* 145, (1868) 69). — 2. Man löst PtCl<sub>4</sub> [bzw. H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>] in der zehnfachen Menge A. (D. 0.823), filtriert, dampft über gelindem Feuer bis auf  $\frac{1}{6}$  ab, fügt KCl hinzu, dampft vorsichtig ein, verd. mit etwa dem vierfachen Gew. W., gießt vom Nd. ab, vermischt mit gepulvertem KCl, sodaß 1 T. auf 4 T. des ursprünglich zur rohen Fl. verwendeten trocknen Chlorids kommt, gibt, wenn zum Lösen nötig, noch mehr W. hinzu, dampft über mäßigem Feuer bis auf etwa den dritten Teil ein, läßt erkalten, zerstoßt die gewöhnlich aus braunen Kristallen bestehende M., gießt die überstehende noch braunere und sehr saure Fl. ab, löst die zerstoßenen Kristalle in W., dampft die Lsg. abermals bis auf  $\frac{1}{3}$  ab (zuletzt bei sehr gelindem Feuer), läßt erkalten, wäscht mit sehr wenig W. und läßt ohne Erwärmen in der Leere verdunsten. Aus den abgessenen Fl. lassen sich noch weitere Kristalle, aber nur schwierig rein, erhalten. W. C. ZEISE (*De chlorido platinae et alcohole vini sese invicem permutantibus nec non de novis substantiis inde oriundis commentatio, Universitätsprogramm, Kopenhagen 1830; Pogg.* 21, (1831) 517 [I]). Diese Darst.-Methode ist etwas unsicher. Besten Falls ist die Ausbeute aus 10 g H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> nur 2 g. S. M. JÖRGENSEN (*Z. anorg. Chem.* 24, (1900) 164). — 3. Kann wie das entsprechende NH<sub>4</sub>-Salz erhalten werden. Oder man erwärmt 25 g krist. Na<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> mit 250 ccm abs. A. 16 Stunden [s. die Darst. von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][Pt(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)Cl<sub>3</sub>]<sub>2</sub>], wodurch 4.91 g NaCl (ber. 5.21 g) abgeschieden werden, filtriert, versetzt mit der Lsg. von 3.3 g KCl in 70 ccm W., erwärmt schwach bis zum Klarwerden, verdampft auf dem Wasserbade in CO<sub>2</sub> bis auf 125 ccm und verdunstet in CO<sub>2</sub> neben CaCl<sub>2</sub>. Ausbeute an lufttrocknen Kristallen nach zweimaligem Waschen mit wenig W. 15.05 g. Man krist. aus lauwarmem sehr schwach salzsaurem W. neben CaCl<sub>2</sub> in CO<sub>2</sub> um, wobei 1.56 g K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> entfernt werden, und man 11.68 g reines Salz (ber. 17.2 g) erhält. JÖRGENSEN (*a. a. O.*, 167).



Nach (1) und (2) zitronengelbe, BIRNBAUM, ZEISE (I, 513), nach (3) gelbe ziemlich schwach pleochroitische Kristalle. O. B. BÖGGILD bei JÖRGENSEN. Fast völlig durchsichtig. ZEISE (I). Hemiprismatisch. Winkel zwischen den Säulenflächen 103° 58', zwischen den Säulenflächen und der Endfläche 112° 5'. G. FORCHHAMMER bei ZEISE (I). Monoklin hemimorph (Groth's sphenoidische Klasse). a : b : c = 0.6374 : 1 : 0.8637 (bzw. nach GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig 1906*, I, 379) 1.2748 : 1 : 0.8637). β = 95° 29½'. Beobachtete Flächen a{100}, b<sub>1</sub>{010}, m{120}, m<sub>1</sub>{130}, {340}, t{102}, p{102}, f{106}, {201}, {302}, {7.0.10}, u{146}, {254}, v<sub>1</sub>{254}. [Abbildungen im Original.] (100) : (120) = 51° 45½', (102) : (120) = 67° 41', (102) : (102) = 68° 9', (100) : (102) = 52° 9½', (100) : (102) = 59° 43', (102) : (120) = 71° 47½', (100) : (342) = 40° 24', (201) : (100) = 19° 29', (302) : (100) = 24° 58½', (7.0.10) : (100) = 43° 10', (106) : (100) = 72° 1', (146) : (102) = 34° 31', (146) : (120) = 57° 9', (146) : (102) = 54° 41', (146) : (120) = 77° 54', (254) : (100) = 68° 12', (254) : (120) = 108° 3', (254) : (120) = 39° 2'. Zwillinge nicht beobachtet. Optisch zweiachsig mit negativem Charakter. Ebene der optischen Achsen senkrecht auf der Ebene durch die a- und c-Achse. Sehr starke Doppelbrechung. D. 2.88. Härte 1 bis 2. Sehr schwache Spaltbarkeit nach {100}, {102} und vielleicht mehreren Querdomen. Sonst muschlicher Bruch. [Weitere kristallographische und optische Angaben im Original.] BÖGGILD. Metallischer zusammenziehender lange anhaltender Geschmack. ZEISE (I, 513). — Ueberzieht sich allmählich, besonders an der Luft und im Licht, mit einer schwarzen undurchsichtigen Kruste. ZEISE; BIRNBAUM. Verliert in trockner Luft etwas W.; wird in der Leere über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bald opak, verliert das H<sub>2</sub>O jedoch erst nach dem Zerreiben gänzlich. Erhitzen im offenen Gefäß (wohl nicht über 200°) schwärzt bald, entwickelt bei höherer Temp. HCl und ein entzündliches [mit rußender Flamme brennendes, BIRNBAUM] Gas [Aethylen, P. GRIESS u. C. A. MARTIUS (*Ann.* 120, (1861) 325)] und verwandelt schließlich in eine graue Masse. ZEISE. Der Rückstand besteht aus Pt und KCl. BIRNBAUM. — Das wasserfreie Salz ist etwas hygroskopisch. ZEISE (I, 514). L. bei mäßiger Wärme in 5 T. W.; etwas weniger l. in A. zu einer gelben Lösung. ZEISE (I, 513). — Die wss. Lsg. wird schon bei etwa 90° zers., ZEISE (I, 515), beim Kochen unter Abscheidung eines schwarzen Pulvers getrübt. BIRNBAUM. Diese Zers. wird durch Ggw. von HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und bisweilen durch viel KCl verhindert. ZEISE. H reduziert die Lsg. und ebenso das trockne Salz. Beim Durchleiten von Cl durch die Lsg. tritt Geruch nach Ae. auf, bei Einw. von Cl auf das trockne Salz im Glasrohr unter Erwärmung erfolgt B. von HCl und von farblosen flüchtigen aromatisch riechenden Kristallen von „Chlorkohlenstoff“. Br und J wirken auf die Lsg. ähnlich wie Chlor. ZEISE (I, 516). NH<sub>3</sub> und KOH geben Ndd. [Näheres im Original.] ZEISE (I, 515). NH<sub>3</sub> scheidet gelbe Flocken ab. BIRNBAUM. AgNO<sub>3</sub> fällt nur einen Teil des Cl, den Rest erst nach völliger Zers. der Verbindung. ZEISE (I, 516). — Gef. 5.32, 4.51, 4.74, 5.22, 5.17 u. 6.61 % H<sub>2</sub>O, ZEISE (I, 533); 4.82, 4.68, 4.59 u. 4.80 (ber. 4.63). ZEISE (II).

	BIRNBAUM.			
Pt	197.4	50.73	50.54	
C	24	6.17		5.98
H	4	1.03		1.21
Cl	106.5	27.37	27.41	
K	39.2	10.07		
H <sub>2</sub> O	18	4.63	4.61	4.62
<hr/>				
[Pt(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )Cl <sub>3</sub> ]K, H <sub>2</sub> O	389.1	100.00		

6. Silbersalz. QAg.(?) — Aus wss. K-Salz und 1 Mol. AgNO<sub>3</sub>. — Gelblicher Nd. Beim Waschen mit A. von 96% Tr. wird der Nd. zum Teil gel., zum Teil zers. und wiegt dann nach dem Trocknen an der Luft nur noch etwa die Hälfte des angewendeten K-Salzes. Dieses ist also viel löslicher in W. als [Pt(NH<sub>3</sub>)Cl<sub>3</sub>]Ag. NH<sub>3</sub>-Cl-Lsg. liefert AgCl und ein Filtrat, das mit [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> sogleich Q<sub>3</sub>[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] abscheidet. JÖRGENSEN (*a. a. O.*, 179).

7. *Tetramminplatosalz*. Q<sub>2</sub>[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]. — S. bei den Tetramminplatosalzen, [S. 446].

i<sup>1. b</sup>) *Kalium-Tribromoäthylenplatoat*. [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)Br<sub>3</sub>]K, H<sub>2</sub>O. — Man löst Pt in einem Gemisch von HNO<sub>3</sub> und HBr, verdampft die Lsg. auf dem Wasserbade zur Trockne, löst den Rückstand in A., erhitzt in einer Retorte mit aufsteigendem Kühler anhaltend, filtriert, wenn KBr keine Fällung mehr hervorruft, versetzt mit KBr, dampft zur Kristallisation ein und krist. aus möglichst wenig W. um. — Hellgelbe Nadeln. — Gef. 37.7% Pt, 45.4 Br, 7.6 K, 4.2 H<sub>2</sub>O (ber. 37.8, 45.9, 7.5, 3.5). C. CHOJNACKI (*Z. Chem.* [2] 6, (1870) 420).

i<sup>2</sup>) *Kalium-Trichloropropylenplatoat*. [Pt(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)Cl<sub>3</sub>]K, H<sub>2</sub>O. — Man verfährt unter Anwendung von Propylen wie bei der Äthylen-Verb. [S. 652]. — Gelbe Tafeln. In Form und Verhalten der Äthylen-Verb. vollständig gleich. — Gef. 48.50% Pt, 26.50 Cl, 4.64 H<sub>2</sub>O (ber. 48.97, 26.42, 4.47). K. BIRNBAUM (*Ann.* 145, (1868) 71).

i<sup>3</sup>) *Kalium-Trichloroämylenplatoat*. [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)Cl<sub>3</sub>]K, H<sub>2</sub>O. — Man kocht die Lsg. von PtCl<sub>4</sub> in Amylalkohol längere Zeit am Rückflußkühler, dest. den überschüssigen Amylalkohol bis auf etwa  $\frac{1}{6}$  des ursprünglichen Vol. ab und scheidet aus der klaren braunen Fl. durch Schütteln mit einer konz. Lsg. von KCl den darin noch enthaltenen Amylalkohol ab, der sich in einer Schicht über der wss. Lsg. sammelt. An der Grenze dieser beiden Schichten bildet sich dann eine kristallinische M., die man aus möglichst wenig w. W. umkrist. — Gelbe glänzende, dem PbJ<sub>2</sub> ähnliche Blättchen. Der beim Eindampfen der wss. Lsg. schließlich erhaltene Brei von Kristallblättern zeigt u. Mk. dieselbe Form wie das Äthylen-Salz. Ungemein ll. in W. Längeres Kochen der wss. Lsg. treibt das Ämylen vollständig aus und hinterläßt eine rote Lsg. von KCl und PtCl<sub>2</sub>. K. BIRNBAUM (*Ann.* 145, (1868) 73).

				BIRNBAUM.	
Pt	197.4	45.79	45.81	46.03	
5C	60	13.92			13.65
10H	10	2.32			2.98
3Cl	106.5	24.71	24.88		
K	39.2	9.10		9.34	
H <sub>2</sub> O	18	4.16		4.25	4.42
[Pt(C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> )Cl <sub>3</sub> ]K, H <sub>2</sub> O	431.1	100.00			

k) *Tri-x-carboxylplatoate*. [Pt(CO)X<sub>3</sub>]R. k<sup>1</sup>) *Trichlorocarboxylplatoate*. [Pt(CO)Cl<sub>3</sub>]R = QR. 1. *Amylaminumsalz*. QH.C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>NH<sub>2</sub>. — Bzw. *Kohlenoxydplatinchlorid-Amylaminchlorhydrat*. COPtCl<sub>2</sub>.C<sub>5</sub>H<sub>13</sub>N.HCl. — Man krist. das Gemenge von Amylaminchlorhydrat-Lsg. und HCl-Lsg. von [Pt(CO)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> aus verd. HCl um und trocknet bei 100°. — Goldgelbe Bättchen. Schmp. 184°; bei weiterem Erhitzen Zers. Ziemlich ll. in HCl; sll. in A. und in Essigäther; etwas schwerer l. in Ae., Bzl. und Chloroform. W. zers. unter Schwärzung. F. MYLIUS u. F. FOERSTER (*Ber.* 24, (1891) 2428).

				MYLIUS u. FOERSTER.
Pt	194.8	46.68		46.50
O	16	3.84		
3Cl	106.5	25.52		25.49
6C	72	17.26		17.64
N	14	3.35		3.68
14H	14	3.35		3.36
[Pt(CO)Cl <sub>3</sub> ]H.C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> NH <sub>2</sub>	417.3	100.00		

2. *Aniliniumsalz*.  $\text{QH.C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ . — Bzw. *Anilinchlorhydrat-Kohlenoxydplatinchlorid*.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N.HCl.COPtCl}_5$ . — Man gibt Anilinchlorhydrat-Lsg. zu HCl-Lsg. von  $[\text{Pt}(\text{CO})\text{Cl}_2]_2$  und trocknet bei  $100^\circ$ . — Fettglänzende gelbe Blättchen. Schm. bei  $210^\circ$  bis  $212^\circ$  unter Schwarzfärbung und Gasentwicklung. Ziemlich ll. in w. HCl; wl. in den gebräuchlichen Mitteln; ll. in A. und in Essigäther. MYLIUS u. FOERSTER (*a. a. O.*, 2429).

			MYLIUS u. FOERSTER.	
Pt	194.8	46.02	46.09	
O	16	3.78		
3Cl	106.5	25.16	24.96	
7C	84	19.84	19.87	
N	14	3.31	3.39	
8H	8	1.89	1.92	
$[\text{Pt}(\text{CO})\text{Cl}_3]\text{H.C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$		423.3	100.00	

3. *Phenylhydraziniumsalz*.  $\text{QH.C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{H}_3$ . — Bzw. *Kohlenoxydplatinchlorid-Phenylhydrazinchlorhydrat*.  $\text{COPtCl}_5.\text{C}_6\text{H}_5.\text{N}_2\text{H}_3.\text{HCl}$ . — Man löst  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5.\text{N}_2\text{H}_3)(\text{CO})\text{Cl}_2]$  in h. HCl-Lsg. von  $[\text{Pt}(\text{CO})\text{Cl}_2]_2$  (beim Lösen in HCl allein erfolgt Spaltung in  $[\text{Pt}(\text{CO})\text{Cl}_2]_2$  und Phenylhydrazinchlorhydrat), läßt erkalten, krist. aus HCl-Lsg. von  $[\text{Pt}(\text{CO})\text{Cl}_2]_2$  um und trocknet in der Leere. — Orangegelbe Nadeln. Erhitzen auf  $100^\circ$  zers. allmählich. W. zers. Ll. in A. und Essigäther. Aus diesen Lsgg. in langen Nadeln. Wl. in Bzl., Ae. und  $\text{CS}_2$ . F. FOERSTER (*Ber.* 24, (1891) 3764).

			FOERSTER.	
Pt	194.8	44.44	44.23	
O	16	3.66		
3Cl	106.5	24.29	24.13	
7C	84	19.17	18.89	
2N	28	6.39	6.55	
9H	9	2.05	2.18	
$[\text{Pt}(\text{CO})\text{Cl}_3]\text{H.C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{H}_3$		438.3	100.00	

4. *Pyridiniumsalz*.  $\text{QH.C}_5\text{H}_5\text{N}$ . — Bzw. *Kohlenoxydplatinchlorid-Pyridinchlorhydrat*.  $\text{COPtCl}_5.\text{C}_5\text{H}_5\text{N.HCl}$ . — Aus der HCl-Lsg. der Bestandteile. Trocknen in der Leere. MYLIUS u. FOERSTER (*a. a. O.*, 2429). — 2. Aus der Lsg. von  $\text{COPtCl}_5.\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  [s. dieses bei den Platiaken unbekannter Natur] in HCl. FOERSTER (*a. a. O.*, 3758). — 3. Aus  $[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})(\text{CO})\text{Cl}_2]$  und HCl bei Ggw. von etwas Alkohol. FOERSTER (*a. a. O.*, 3752). — Nach (1) goldgelbe stark glänzende durchsichtige Prismen. Aus verd. HCl umkristallisierbar. Längere Berührung mit W. schwärzt. MYLIUS u. FOERSTER.

			MYLIUS u. FOERSTER.		FOERSTER.
		nach	(1)	(2)	(2)
Pt	194.8	47.59	47.50		47.57
O	16	3.91			
3Cl	106.5	26.02	25.76		25.58
6C	72	17.59	17.76		
6H	6	1.47	1.57		
N	14	3.42	2.95		
$[\text{Pt}(\text{CO})\text{Cl}_3]\text{H.C}_5\text{H}_5\text{N}$		409.3	100.00		

5. *Chinoliniumsalz*.  $\text{QH.C}_9\text{H}_7\text{N}$ . — Bzw. *Chinolinchlorhydrat-Kohlenoxydplatinchlorid*.  $\text{C}_9\text{H}_7\text{N.HCl.COPtCl}_5$ . — Aus den HCl-Lsgg. der Bestandteile. — Aus HCl hellgelbe Nadeln. Schm. bei  $166^\circ$ . Bei höherer Temp. Zers. Wl. und ziemlich beständig in wss. Mitteln; so ohne Zers. l. in w. W. Ll. in A. und in Essigäther. MYLIUS u. FOERSTER (*a. a. O.*, 2430).

MYLIUS u. FOERSTER.

Pt	194.8	42.41	42.54
O	16	3.48	
3Cl	106.5	23.19	22.13
10C	120	26.13	26.22
8H	8	1.74	1.88
N	14	3.05	3.38

[Pt(CO)Cl<sub>3</sub>]H.C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N      459.3      100.00

k<sup>2</sup>) *Tribromocarboxylplatoat. Pyridiniumsalz.* [Pt(CO)Br<sub>3</sub>]H.C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N. — Bzw. *Pyridinbromhydrat-Kohlenoxydplatinbromid.* COPtBr<sub>3</sub>.C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N.HBr. — 1. Man gibt die HBr-Lsgg. der Bestandteile zusammen und krist. aus HBr um. MYLIUS u. FOERSTER (*a. a. O.*, 2433). — 2. Man löst COPtBr<sub>3</sub>.C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N in HBr. FOERSTER (*a. a. O.*, 3761). — 3. Krist. unter allen Umständen beim Zusatz von HBr zur Lsg. der Base. FOERSTER (*a. a. O.*, 3752). — Nach (1) gelbe, MYLIUS u. FOERSTER, nach (2) orangefote, FOERSTER, Nadeln. Schm. bei 203° bis 205° ohne Zers. Ll. in A. Wasser zers., besonders beim Erwärmen. MYLIUS u. FOERSTER.

Berechnet		MYLIUS u. FOERSTER.		FOERSTER.	
		nach	(1)	(2)	(3)
Pt	35.88		35.53	35.82	36.03
Br	44.21		44.16		

k<sup>3</sup>) *Trijodocarboxylplatoate.* [Pt(CO)J<sub>3</sub>]R = QR. 1. *Trimethylaminiumsalz.* QH.(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N. — Bzw. *Trimethylaminjodhydrat-Kohlenoxydplatinjodid.* N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>HJ.CO<sub>2</sub>PtJ<sub>2</sub>. — Aus den Bestandteilen. — Orangegelbe schiefwinklige gewöhnlich zu Kristallskeletten geordnete Tafeln. Schm. bei 95° ohne Zers. unter B. eines beim Abkühlen wieder zu Kristallen erstarrenden Oels. W. löst leicht unter Zers. — Gef. 29.26% Pt (ber. 29.34). MYLIUS u. FOERSTER (*a. a. O.*, 2435).

2. *Kaliumsalz.* QK. — Bzw. *Kaliumjodid-Kohlenoxydplatinjodid.* KJ.CO<sub>2</sub>PtJ<sub>2</sub>. — Man bringt [Pt(CO)J<sub>2</sub>]<sub>2</sub> mit der ber. Menge KJ und wenig W. zusammen und verdampft die Lsg. in der Leere oder bei höherer Temp. — Gelbbraune blättrige Kristalle. Schm. zwischen 150° und 180° unter langsamer Zers. in CO, Pt und KJ. Sll. in W., A. und Ae.; unl. in Bzl. und Chloroform. NH<sub>3</sub> gibt mit der wss. Lsg. einen gelben Nd. (unl., aus A. kristallisierbar, l. in überschüssigem NH<sub>3</sub>) und eine Lsg., die sich durch ausgeschiedenes Pt schnell dunkel färbt; aus dem Filtrat lassen sich kristallisierte Platinbasen gewinnen. MYLIUS u. FOERSTER (*a. a. O.*, 2435). [Analysen fehlen.]

k<sup>4</sup>) *Trirhodanocarboxylplatoate.* [Pt(CO)(SCN)<sub>3</sub>]R = QR. 1. *Ammoniumsalz.* QNH<sub>4</sub>. — Bzw. *Ammoniumrhodanid-Kohlenoxydplatinrhodanid.* [NH<sub>4</sub>SCN.CO<sub>2</sub>Pt(SCN)<sub>2</sub>]. — Darst. entsprechend der der K-Verb. — Leichtlöslich. MYLIUS u. FOERSTER (*a. a. O.*, 2438). [Nähere Angaben fehlen.]

2. *Kaliumsalz.* QK. — Bzw. *Kaliumrhodanid-Kohlenoxydplatinrhodanid.* KSCN.CO<sub>2</sub>Pt(SCN)<sub>2</sub>. — 1. Man gibt in kleinen Anteilen konz. HCl-Lsg. von [Pt(CO)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> zu 10- bis 20%ig. KSCN-Lsg., so lange der zuerst gebildete amorphe Nd. sich noch wieder löst, kühlt genügend ab und trocknet in der Leere oder bei 100°. — 2. Man gibt Kristalle von [Pt(CO)J<sub>2</sub>]<sub>2</sub> zu KSCN-Lsg. In dem Maße wie sie sich lösen, krist. die Verb. aus. Beim leichten Erwärmen der Mischung lösen sich die Kristalle unter Gasentwicklung. Aus der gelbroten Lsg. erhält man leicht Pt(SCN)<sub>2</sub>. — Gelbe kleine nadelförmige Kristalle.

Ll. in A. Diese Lsg. färbt sich beim gelinden Erwärmen mit W. unter Gasentwicklung rot. Auch die Lsgg. in KSCN und HSCN entwickeln allmählich CO, färben sich rot und scheiden gleichzeitig einen dunkelroten amorphen, CO enthaltenden Nd. mit 65.9% Pt, doch ohne K, aus. MYLIUS u. FOERSTER (a. a. O., 2437).

MYLIUS u. FOERSTER.

		(nach (1))			
Pt	194.8	44.69	44.86	44.74	44.37
O	16.0	3.68			
3S	96.0	22.02	22.25		
4C	48.0	11.01	10.92		
3N	42.0	9.63	9.61		
K	39.1	8.97		8.80	8.18
[Pt(CO)(SCN) <sub>3</sub> ]K	435.9	100.00			
CO		6.42			5.77

1) Tri-x-allylalkoholplatoate. [Pt(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>OH)X<sub>3</sub>]R. 1<sup>1</sup>) *Trichloroallylalkoholplatoat*. 1. *Cinchoniniumsalz*. [Pt(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>OH)Cl<sub>3</sub>]<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O. — Aus RK-Lsg. und Cinchoninsalz. — Blaßgelbes kristallinisches Pulver. — Gef. 38.88% Pt (ber. 38.42). E. BILLMANN (Ber. 33, (1900) 2200).

2. *Kaliumsalz*. [Pt(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>OH)Cl<sub>3</sub>]K. — Konnte in festem analysenreinen Zustand nicht isoliert werden, ist aber in der hellgelben Lsg. enthalten, die man durch Erhitzen von K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> mit Allylalkohol in wenigen Minuten erhält, wie daraus hervorgeht, daß diese mit [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> die Verb. R<sub>2</sub>[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] [s. dieses] gibt. Das Rk.-Gemisch liefert durch Verdunsten bei gewöhnlicher Temp. dunkelgelbe sll. Kristalle; durch Fälln mit viel A. einen weißen Nd. von KCl. Auch durch Eindampfen zur Trockne, Ausziehen mit A. und Verdunsten der Lsg. bei gewöhnlicher Temp. konnte nur ein nicht kristallisierbarer Sirup erhalten werden. Die Lsg. gibt beim Behandeln mit NH<sub>3</sub> nach Uebersättigen mit HCl und Zusatz von K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> ein Gemisch von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub> mit einem dunkelroten Salz, das wohl gleichzeitig Allylalkohol und NH<sub>3</sub> im elektropositiven Rest enthält; bei genügend langer Behandlung mit NH<sub>3</sub> nur [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub> (gef. darin 65.4% Pt, ber. 65). BILLMANN (a. a. O., 2198, 2200).

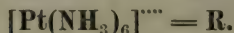
3. *Tetramminplatosalz*. [Pt(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>OH)Cl<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]. — S. bei den Tetramminplatosalzen, S. 446.

1<sup>2</sup>) *Tribromoallylalkoholplatoat*. 1. *Kaliumsalz*. [Pt(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>OH)Br<sub>3</sub>]K. — Konnte nur im Gemenge mit KBr erhalten werden. — Aus Allylalkohol und K<sub>2</sub>PtBr<sub>4</sub>. Eindunsten im Exsikkator. — Dunkelrote prismatische Kristalle. E. BILLMANN u. A. C. ANDERSEN (Ber. 36, (1903) 1569).

2. *Tetramminplatosalz*. [Pt(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>OH)Br<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]. — S. bei den Tetramminplatosalzen [S. 447].

I<sup>b</sup>. Platiniamminsalze.I<sup>b.1</sup>. Hexamminplatinisalze.Verbindungen des Typus [PtA<sub>6</sub>]X<sub>4</sub>.

## Ammoniakverbindungen.



1. *Allgemeines.* — Nachdem E. DRECHSEL (*J. prakt. Chem.* [2] 20, (1879) 378; 22, (1880) 257) beobachtet hatte, daß bei der Elektrolyse von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>- und Carbaminat-Lsgg. durch Wechselstrom an Platinelektroden komplexe Platinisalze entstehen, fand B. GERDES (*Ueber die bei Elektrolyse des carbaminsauren und kohlen-sauren Ammons mit Wechselströmen und Platinelektroden entstehenden Platinbasen, Dissert., Leipzig 1882* [I]; *J. prakt. Chem.* [2] 26, (1882) 257 [II]), daß die Prodd. je nach den Temp. verschieden sind, und daß unter 0° die Hexamminsalze gebildet werden. DRECHSEL (*J. prakt. Chem.* [2] 26, (1882) 277) betrachtete die Verb. als *Ammonplatinidiammoniumsalze* (X.NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt<sup>IV</sup>(NH<sub>3</sub>.NH<sub>3</sub>.X)<sub>2</sub> und hob die Aehnlichkeit im Verhalten mit den Erdalkalisalzen hervor. Die richtige konstitutionelle Deutung gaben A. WERNER u. A. MIOLATI (*Z. physik. Chem.* 12, (1893) 54).

2. *Hydroxyd.* R(OH)<sub>4</sub>. — Man kocht die Chlorid-Lsg. mit der äq. Menge von frisch gefälltem Ag<sub>2</sub>O, filtriert noch h. und läßt erkalten. — Weiße hexagonale Täfelchen. Swl. in W. Die Lsg. reagiert stark alkal., zers. NH<sub>4</sub>-Salze, absorbiert CO<sub>2</sub> aus der Luft unter B. des Karbonats und gibt mit Säuren Ndd. der betreffenden Salze. GERDES (I; II, 268).

3. *Nitrat.* R(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. — Aus dem Karbonat und HNO<sub>3</sub>. — Farblose Nadeln. Ll. in W. HNO<sub>3</sub> fällt aus der Lsg. die Verb. wieder aus. — Gef. 36.13% Pt, 25.88 N (ber. 36.13, 25.55). GERDES (II, 267).

4. *Sulfat.* R(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O. — Man gibt H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder die Lsg. eines Sulfats zur Lsg. eines Salzes der Hexamminreihe, dekantiert mit W. und trocknet. — Weißes mikrokristallinisches Pulver. Fast unl. in W. — Gef. 38.84% Pt (ber. 38.82). GERDES.

5. *Chlorid.* RCl<sub>4</sub>. α) *Allein.* — Von P. KLASON (*Ber.* 28, (1895) 1483) nach seiner Theorie der hydratischen und anhydrischen Bindung des NH<sub>3</sub> als *Ammoniakchloraminoplatingchlorid*, (NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(ClNH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt(NH<sub>3</sub>Cl)<sub>2</sub>, angesehen. S. a. S. H. CL. BRIGGS (*Proc. Chem. Soc.* 24, 94; *J. Chem. Soc.* 93, 1564; *C.-B.* 1908 II, 1337); J. A. N. FRIEND (*Proc. Chem. Soc.* 24, 122; *J. Chem. Soc.* 93, 1006; *C.-B.* 1908 II, 388). — Aus der Lsg. des Karbonats in verd. NaOH durch HCl. GERDES (*a. a. O.*, 257). — Weiße Nadeln, die sich allmählich in bernsteingelbe Rhomboeder verwandeln. Letztere bilden sich beim langsamen Erkalten der Lsg. unmittelbar. Bei 110° beständig. Zll. in Wasser. GERDES. Molarleitfähigkeit μ (Mittelwerte) bei den Verd. v nach WERNER u. MIOLATI (*a. a. O.*; s. a. *Z. physik. Chem.* 14, (1894) 508):

v	250	500	1000	2000
μ	432.5	483.9	522.9	553.5

PtCl<sub>4</sub> und AuCl<sub>3</sub> geben swl. Ndd., ähnlich dem (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. GERDES.

	GERDES.			
Pt	44.79	44.77	44.69	44.72
N	19.00			18.99
H	4.08			
Cl	32.13	31.95	31.79	32.05

---

<sup>1</sup>Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>Cl<sub>4</sub> 100.00

$\beta$ ) *Mit Platinichlorid.*  $\text{PtCl}_4, \text{RCl}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ . — Man fällt  $\alpha$ ) mit  $\text{PtCl}_4$ , wäscht den Nd. mit wenig W., darauf mit A. und trocknet an der Luft und dann bei  $110^\circ$ . — Gelbe kleine Oktaeder. Verliert bei  $120^\circ$  das  $\text{H}_2\text{O}$  und wird heller. Wl. in h. Wasser. GERDES (II, 266).

	Berechnet	GERDES.	
		Gefunden	
Pt	48.41	48.61	
N	10.27		9.92
Cl	34.72	37.74	
$\text{H}_2\text{O}$	4.40		4.05

6. *Karbonat.*  $\text{R}(\text{CO}_3)_2$ . — 1. Man elektrolysiert eine  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lsg. unter Eiskühlung an Platinelektroden ( $7 \times 2,5$  cm) mit Wechselstrom (Primärstrom aus einer Batterie von 4 bis 6 Grove-Elementen) von 10 Polwechseln in der Sekunde 10 bis 12 Stdn. lang, wobei sich Gas entwickelt, filtriert den weißen Nd. ab, wäscht mit k. W., löst in wenig verd.  $\text{NaOH}$ , verd. mit W. und sättigt das Filtrat mit  $\text{CO}_2$ . — 2. Man fällt eine 0.1% ige Lsg. des Chlorids mit einer noch verdünnteren Lsg. von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . — Nach (1) weißes Pulver, nach (2) mkr. Oktaeder. Unl. in W.; das W. reagiert nach dem Kochen mit der Verb. alkal. GERDES (II, 257).

	GERDES.				
Pt	47.14		47.01*)		46.84*)
N	20.00	19.54		20.24	20.05
H	4.29		4.28		4.44
C	5.71		5.55		5.71
O	22.86				

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6](\text{CO}_3)_2$  100.00

\*) Mittelwerte von mehreren Best.

## I<sup>b, 2</sup>. Tetramminplatinisalze.

### A. Verbindungen des Typus $[\text{PtA}_4\text{X}_2]\text{Y}_2$ .

#### A<sup>1</sup>. Ammoniakverbindungen.

*Uebersicht:* X in  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2]\text{Y}_2$  ist: a) OH, S. 661. — b)  $\text{NO}_2$ , S. 664. — c)  $\text{NO}_3$ , S. 665. — d)  $\frac{1}{2}\text{SO}_4$ , S. 666. — e) Cl, S. 667. — f) Br, S. 673. — g) J, S. 676. — h)  $\frac{1}{2}\text{CO}_3$ , S. 677.

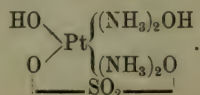
a) *Dihydroxotetramminplatinisalze.*  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]\text{Y}_2 = \text{RY}_2$ .  
 1. *Nitrit.*  $\text{R}(\text{NO}_2)_2$ . — Aus dem Chlorid und der ber. Menge  $\text{AgNO}_2$ . — Beim Erhitzen detonierende ll. Nadeln. — Gef. 21.84% Pt (ber. 21.62). O. CARLGREN u. P. T. CLEVE (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 47, (1890) 305; *Z. anorg. Chem.* 1, (1892) 74).

2. *Nitrat.*  $\text{R}(\text{NO}_3)_2$ . — Nach GERHARDT (*Ann.* 76, (1850) 316) *neutrales Diplatinamininitrat*. Hat die Formel  $(\text{HO})_2\text{Pt}(\text{H}_7\text{N}_2)_2 \cdot 2\text{HNO}_3$ . ODLING (*Ber.* 3, (1870) 687). — 1. Man löst  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)_2$  durch Kochen in  $\text{NH}_3$  und läßt erkalten. GERHARDT. — 2. Durch Einw. von  $\text{H}_2\text{O}_2$  auf  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ . CARLGREN u. CLEVE. — 3. Durch Einw. von  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  auf das Sulfat. CARLGREN u. CLEVE. — Weißes amorphes Pulver, GERHARDT; verzweigte Aggre-

gate von rhombischen Tafeln. CARLGREN u. CLEVE. Verpufft beim Erhitzen heftig, CARLGREN u. CLEVE, unter Erglühen. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bläut das trockne unter Entw. von roten Dämpfen. Ziemlich ll. in w. W., wl. in k., GERHARDT; l. in 343 T. k., 38 T. sd. Wasser. CARLGREN u. CLEVE. Verreiben mit HNO<sub>3</sub> liefert kein Aquisalz. WERNER (*Ber.* 40, (1907) 4097). Die mäßig konz. Lsg. gibt mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> schwere weiße Nadeln; mit Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> weiße im Ueberschuß des Fällungsmittels l. Flocken; mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> einen leichten kristallinischen Nd., mit NH<sub>4</sub>Cl keinen; mit HCl in der Kälte keinen, nach dem Kochen einen leichten weißen kristallinischen Nd. von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. GERHARDT.

			GERHARDT.	CARLGREN u. CLEVE.
Pt	198	46.69	46.33	45.81
H	14	3.30	3.32	
N	84	19.81	20.24	20.37
O	128	30.20		
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	424	100.00		

3. Sulfat. RSO<sub>4</sub>. α) Wasserfrei. — Nach CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* [2] 7, (1868) No. 6, 12) *Hydroxyloplatindiamminsulfat* mit der Formel:



— 1. Man kocht die Lsg. gleicher Aeqq. von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O und Ba(OH)<sub>2</sub>, wobei sich BaSO<sub>4</sub> absetzt, und eine Spur NH<sub>3</sub> entweicht, filtriert und konz. durch Kochen die farblose oder schwach gelbliche Lsg., die weder Ba(OH)<sub>2</sub> noch NH<sub>3</sub>, wahrscheinlich aber [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> enthält, da sie schnell CO<sub>2</sub> absorbiert, alkal. reagiert, Lsgg. von CuSO<sub>4</sub> blau färbt, diesen Nd., obwohl in geringer Menge, mit blauer Farbe wieder auflöst und HgNO<sub>3</sub> schwarz fällt. CLEVE. — 2. Aus [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]SO<sub>4</sub> durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. So neben γ). CARLGREN u. CLEVE (*a. a. O.*, 75). Scheidet sich, wenn die Lsg. des [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]SO<sub>4</sub> konz. und das H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 3%ig ist nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade ab. Man krist. aus W. um. So nur α). WERNER (*Ber.* 40, (1907) 4095). — 3. Man versetzt wss. PtCl<sub>4</sub> im Ueberschuß mit konz. stark ammoniakalischer (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>-Lsg., löst durch vorsichtiges Erhitzen zuerst gebildetes (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> wieder auf, erhitzt weiter, bis die Lsg. sich kurz vor dem Sieden entfärbt und plötzlich die Verb. abscheidet, wäscht und trocknet bei 120°. So in weit besserer Ausbeute als nach (1) und (2). N. TARUGI (*Gazz. chim. ital.* 36 I, 364; *C.-B.* 1906 II, 492). — Die nach den verschiedenen Darst. erhaltenen Salze sind dieselben. Das wasserhaltige ist labil und wird bei mehrmaligem Umkristallisieren entwässert. WERNER. — Nach (1) an den Gefäßwänden stark haftende, aus prismatischen Kristallen bestehende Halbkugeln, CLEVE; nach (2) kleine gut ausgebildete Prismen. CARLGREN u. CLEVE. Verliert über konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder bei 100° nicht an Gewicht. CLEVE. Swl. in sd. Wasser. CLEVE; CARLGREN u. CLEVE. Die elektrische Leitfähigkeit (μ), die in der Größenordnung mit der angegebenen Konstitution übereinstimmt (3 Ionen), beträgt bei 20° und den Verd. v:

v	125	250	500	1000
μ	134.38	162.36	181.61	196.53

WERNER. HCl scheidet nicht [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>, sondern [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> ab (gef. 47.46% Pt, 33.07 Cl; ber. 48.53, 34.79). CLEVE. BaCl<sub>2</sub> fällt das SO<sub>4</sub> vollständig, CLEVE, CARLGREN u. CLEVE, (gef. 18.89% SO<sub>4</sub>, ber. 20.21). CLEVE.



			CLEVE.	CARLGREN u. CLEVE.	WERNER.	TARUGL.
			(1)	(2)	(2)	(3)
Pt	198	49.88	50.16	49.65 49.45	49.23 49.70	49.62
N	56	14.15	14.69		14.49	17.39
H	14	3.53				
O	48	12.13				
SO <sub>3</sub>	80	20.21	19.94	20.70 20.65	24.88	24.17

[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>]SO<sub>4</sub> 396 100.00

Die Zahlen von CARLGREN u. CLEVE und WERNER für Pt und sämtliche von TARUGL sind Mittelwerte.

β) Mit 1 Mol. H<sub>2</sub>O. — [S. hierzu die Bemerkung von WERNER bei α.)] — AUS der Mutterlauge von γ) [nach Darst. (2)] durch 3% ig. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Geringe Ausbeute. — Farblose große tafelhähnliche Kristalle. Verwittert über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nicht. Verliert das H<sub>2</sub>O bei 100°. Swl. in Wasser. — Gef. 49.78% Pt, 14.77 N, 21.01 SO<sub>3</sub>, 4.73 H<sub>2</sub>O (ber. 49.55, 14.27, 20.38, 4.38). CARLGREN u. CLEVE (a. a. O., 69).

γ) Mit 4 Mol. H<sub>2</sub>O. — [S. hierzu die Bemerkung von WERNER bei α.)] — 1. Durch Umkristallisieren von α) aus W., CARLGREN u. CLEVE (a. a. O., 69), CARLGREN (Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh. 47, (1890) No. 6), besonders nach Einsäen eines Kristalls von γ). WERNER (a. a. O., 4096). — 2. Bei Einw. von 3% ig. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> auf [J(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Pt(NH)<sub>2</sub>Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>J]SO<sub>4</sub>[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]SO<sub>4</sub> [s. bei den mehrkernigen Platiaken] neben [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)J]SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O. CARLGREN u. CLEVE (a. a. O., 68). — Farblose gut entwickelte mehrere cm lange Nadeln mit schiefen Endflächen. Wird an der Luft und bei 100° wasserfrei. CARLGREN u. CLEVE. BaCl<sub>2</sub> fällt SO<sub>4</sub> quantitativ; in salzsaurer Lsg. neben [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>. CARLGREN u. CLEVE.

Berechnet	WERNER.		CARLGREN u. CLEVE.	
	nach (1)	(1)	Gefunden	(2)
Pt	49.60	49.57 49.44	49.66 49.59	
N	14.29	14.11		14.56
SO <sub>4</sub>	24.43	24.87		
SO <sub>3</sub>	20.88		20.42 20.56	
H <sub>2</sub> O	15.58	15.25		15.84

4. Chloride. α) RCl<sub>2</sub>. — 1. Aus [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> und 3% ig. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. CARLGREN u. CLEVE (a. a. O., 73). — 2. Durch Umsetzung des Sulfats mit BaCl<sub>2</sub>. CARLGREN u. CLEVE. — Die nach beiden Methoden dargestellten Prodd. sind gleich. WERNER (a. a. O., 4097). — Farblose tafelförmige monokline kleine Kristalle. CARLGREN u. CLEVE. Monoklin prismatisch. a : b : c = 1.5310 : 1 : 0.6702. β = 100° 34'. Tafelig nach c{001}, mit m{110}, a{100}, o{111}, r{201}. (110):(110) = \*112° 48'; (110):(001) = \*84° 10'; (111):(110) = \*55° 17'; (001):(100) = 79° 26'; (111):(100) = 77° 51'; (101):(201) = 54° 9'. Unvollkommen spaltbar nach m. JOHANSSON (Z. anorg. Chem. 1, (1892) 73). S. a. P. GROTH (Chem. Kryst., Leipzig 1906, I, 267). L. in etwa 49 T. sd., 206 T. k. Wasser. CARLGREN u. CLEVE. Elektrische Leitfähigkeit μ der wss. Lsg. bei 20° und den Verdd. v nach WERNER:

v	125	250	500
μ	204.9	218.8	225.7

HCl gibt [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>. CARLGREN u. CLEVE. Uebergang in β) und Rückbildung daraus s. bei β). [Analysen auf S. 664.]

β) Hydroxoäquatetramminplatinichlorid. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)(H<sub>2</sub>O)]Cl<sub>3</sub>. — Man verreibt α) mit konz. HCl, bringt auf Thon und wäscht zur Entfernung der Säure mehrere Male mit abs. Aceton. — Verliert beim Liegen an der Luft HCl. Wenig W. zers. unter Abscheidung von α), viel W. löst mit stark saurer Rk. WERNER.

α)	CARLGRÉN u. CLEVE.			β)	WERNER.	
	Berechnet	Gefunden			Berechnet	Gefunden
Pt	52.95	52.64	52.86	Pt	46.17	46.22
N	15.25		15.60	N	13.31	13.52
Cl	19.28	19.25		Cl	25.19	25.16

5. *Bromid*. RBr<sub>2</sub>. — Durch Zers. des Sulfats mit BaBr<sub>2</sub>. CARLGRÉN u. CLEVE (*a. a. O.*, 74). — Von gleicher Kristallgestalt und gleichen Eigenschaften, gleichgültig ob aus dem wasserfreien Sulfat oder aus dem Tetrahydrat dargestellt. WERNER (*a. a. O.*, 4097). — Farblose gut entwickelte kurze Prismen mit pyramidalen Endflächen. Wl. in sd. Wasser. CARLGRÉN u. CLEVE. Elektrische Leitfähigkeit bei 20° und den Verdd. v nach WERNER:

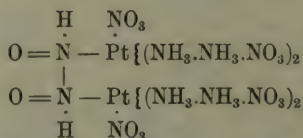
v	125	250	500	1000
μ	204.7	217.4	226.5	235.5

— Gef. 42.53% Pt, 34.67 Br (ber. 42.64, 34.99). CARLGRÉN u. CLEVE.

6. *Jodid*. RJ<sub>2</sub>. — Aus dem Sulfat und BaJ<sub>2</sub>. — Mkr. sechsseitige Prismen. Wl. in sd. W. — Gef. 35.68 u. 35.40% Pt (ber. 35.38). CARLGRÉN u. CLEVE.

7. *Dichromat*. RCr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. — Man läßt H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> auf den Nd. aus [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> und K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> wirken, wobei bei einer bestimmten Temp. sich lebhaft Gas entwickelt, die Fl. sich violett, braungelb, schwarzbraun färbt und die Verb. unter Entfärbung der Lsg. ausfällt, und wäscht mit sd. W. — Citronengelbes Pulver. Verpufft beim Erhitzen heftig. Swl. in k. und in sd. Wasser. — Gef. 38.47 u. 37.89% Pt 11.17 N, 20.38 Cr [ber. Zahlen fehlen]. CARLGRÉN u. CLEVE (*a. a. O.*, 75).

b) *Dinitritotetramminplatininitrat*. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. — Nach CLEVE (*Acta Upsal.* 6, (1866) V, 61) *Nitritoplatinindianmininitrat*. Nach ODLING (*Ber.* 3, (1870) 687) (NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Pt(H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.2HNO<sub>3</sub>. Hat nach E. A. HADOW (*J. Chem. Soc.* [2] 4, 345; *J. B.* 1866, 273) die Zus. 2Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Ist analog der Verb. HADOW's Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>.NO.HCl [s. dieses bei den Platiaken unbekannter Natur] zusammengesetzt und hat die Konstitutionsformel



Dies geht aus der Art der Darst. hervor und wird durch das chemische Verhalten bewiesen. E. KOEFOED (*Om nogle Nitroso-Platinammoniakforbindelser, Dissert., Kopenhagen 1894*, 35). — 1. Man leitet in wss. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]SO<sub>4</sub> aus Stärke und HNO<sub>3</sub> bereitete Untersalpetersäuredämpfe. CLEVE. — 2. Man säuert [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit HNO<sub>3</sub> stark an, leitet N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hindurch und wäscht den dabei sofort abgetrennten schön blauen Nd. mit HNO<sub>3</sub>. HADOW. — 3. Man gießt eine mit NaNO<sub>2</sub> versetzte Lsg. von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in mittelstarke HNO<sub>3</sub>, wäscht mit HNO<sub>3</sub>, dann mit A. und trocknet an der Luft. KOEFOED. — 4. Aus [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> durch Erwärmen mit HNO<sub>2</sub>, die N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enthält, oder aus [(OH)<sub>2</sub>Pt<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>7</sub>](HCO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> [s. bei den Platiaken unbekannter Natur] beim Erwärmen mit HNO<sub>3</sub>. B. GERDES (*J. prakt. Chem.* [2] 26, (1882) 271, 272). — Nach (1) ultramarinblaues schweres Pulver aus kleinen Oktaedern, CLEVE, nach (2) emailleblaue Dodekaeder, HADOW, nach (3) dunkelblaues kristallinisches, beim Trocknen etwas heller werdendes Pulver, KOEFOED, nach (4) himmelblaue Oktaeder. GERDES. Zers. sich beim Erhitzen mit äußerster Heftigkeit. CLEVE. Läßt sich bei 100° unzers. trocknen. HADOW. Wird bei 120° noch nicht merklich verändert; bei 140° gelb, bei weiterem Erhitzen bräunlich. Der Gew.-Verlust bei 143° in 15 Stunden beträgt 8.91%, in 9 Stunden bei 150° 10.92% (ber. für die Rk. 3(NO<sub>2</sub>)H<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub> = 3(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

+8N+6H<sub>2</sub>O+4NH<sub>3</sub>: 10.00%). Verpufft bei 170° plötzlich. KOEFOED. L. in k. W. unter Entw. von NO, wobei die Fl. grünlich wird. Beim Umkristallisieren bildet sich weißes  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)_2$ . CLEVE. LI. in k. W. mit blauer Farbe und Geruch nach N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. HADOW. W. [beim Kochen, KOEFOED] zers. zu  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)_2$ , GERDES, nach  $(\text{NO})_2\text{H}_2(\text{NO}_3)_2$   $(\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2)_2 = [\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2 + [\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)_2 + \text{N} + \text{NO} + \text{HNO}_3$ . KOEFOED. Die wss. Lsg. gibt bei gelindem Erwärmen N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ab und enthält dann neben überschüssiger HNO<sub>3</sub> die Ausgangs-Verb.,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ . HADOW. Dies erscheint sehr fraglich. S. M. JÖRGENSEN (*ds. Handb.*, 6. Aufl., III, 1144). L. in NaOH unter Entw. von N und B. einer Fl., aus der durch HNO<sub>3</sub> das ursprüngliche Salz gefällt wird, während durch Uebersättigen mit HNO<sub>3</sub> und Zusatz von A. ein Nd. fällt, der nach dem Filtrieren, Lösen in W., schwachen Ansäuern mit HNO<sub>3</sub> und Eindampfen sich als  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$  (gef. 50.37% Pt, ber. 50.38) erweist. NaCl führt in salzsaurer Lsg. in  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2, \text{NO}, \text{HCl}$  [s. dieses bei den Platiaken unbekannter Natur] über. KOEFOED (*Dissert.*, 37).

			CLEVE.	HADOW.	KOEFOED.
Pt	198	41.06	41.25	40.8	40.95
12H	12	2.49	2.58		
8N	112	23.35	22.59	24.3	
100	160	33.20			

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2](\text{NO}_3)_2$  482 100.00

Die Analysenproben waren über konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das Prod. von CLEVE enthielt noch 1.45% SO<sub>8</sub> als unzers. Sulfat. — HADOW bestimmte die durch das Salz absorbierbare Menge O zu 6.2% (ber. 6.6).

c) Dinitratotetramminplatinisalze.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2]\text{Y}_2 = \text{RY}_2$ .

1. Nitrat. R(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. — Molarleitfähigkeit einer 1 g-Mol. in 1000 l enthaltenden Lsg. bei 25°: 234.4. A. WERNER u. A. MIOLATI (*Z. physik. Chem.* 14, (1894) 507).

2. Chlorid. RCl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O. — Nach CLEVE (*Acta Upsal.* 6, (1866) V, 82) Nitratoplatinidiamminchlorid. Nach ORLING (NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Pt(H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.2HCl. — In der heißen gesättigten Lsg. von  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)_2$  erzeugt konz. HCl sogleich einen weißen Nd., den man aus h. W. umkrist. Von andern mikrokristallinischen Prodd., die vielleicht von ungenügend gereinigtem Ausgangsmaterial herrühren, durch Herauslösen und Umkristallisieren zu reinigen. Abpressen zwischen Papier. — Ziemlich große schwere gut ausgebildete Kristalle, anscheinend spitze Rhomboeder. Bei 100° wasserfrei (gef. 3.52% H<sub>2</sub>O, ber. 3.76). Ziemlich l. in k., sll. in h. W. NH<sub>4</sub>Cl fällt nicht. K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> scheidet RCrO<sub>3</sub> [s. dieses] ab. AgNO<sub>3</sub> fällt schon in der Kälte das Cl quantitativ als AgCl (gef. 14.74, ber. 14.81% Cl). Konz. H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> bildet mit der konz. Lsg. RPtCl<sub>6</sub>.2H<sub>2</sub>O. CLEVE.

				CLEVE.	
Pt	198	41.34	41.49		41.57
12H	12	2.50			
6N	84	17.54		17.23	
6O	96	20.05			
2Cl	71	14.81	15.13		15.25
H <sub>2</sub> O	18	3.76	3.49		3.55

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2\text{Cl}_2, \text{H}_2\text{O}$  479 100.00

3. Platinchlorid. RPtCl<sub>6</sub>.2H<sub>2</sub>O. — Nach CLEVE (*a. a. O.*, 85) Nitratoplatinidiamminchloroplatinat. — Die h. konz. Lsg. von RCl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O scheidet auf Zusatz von konz. möglichst säurefreier H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>-Lsg. nach dem Erkalten citronen-

gelbe schwere kleine, aber sehr gut ausgebildete rhombische Tafeln ab, die durch Abpressen zwischen Papier getrocknet werden und bei 100° wasserfrei werden. CLEVE.

				CLEVE.	
6N	84	10.04		10.10	10.06
H <sub>12</sub> O <sub>8</sub>	108	12.92			
2Pt	396	47.31	47.67		
6Cl	213	25.43	25.55		
2H <sub>2</sub> O	36	4.30	4.18		

[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]PtCl<sub>6</sub>·2H<sub>2</sub>O 837 100.00

4. *Karbonat. Mit Karbonatotetramminplatinikarbonat.* RCO<sub>3</sub>[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(CO<sub>3</sub>)]CO<sub>3</sub>. (?) — s. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]CO<sub>3</sub> bei den Salzen des Typus [PtA<sub>4</sub>XY<sub>2</sub>]Z, S. 692.

5. *Chromate.* α) RCrO<sub>4</sub>. — Nach CLEVE (a. a. O., 64) *Nitratoplatinindiamminchromat.* — Man fällt überschüssiges K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> mit RCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O und trocknet bei 100°. — Hell citronengelber glänzender Nd. Detoniert stark und mit Feuererscheinung beim Erhitzen. Fast unl. in W. Cu und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liefern die Rk. auf HNO<sub>3</sub>. — Gef. 38.39% Pt, 9.96 Cr (ber. 39.03, 10.36). CLEVE.

β) RCr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. — Nach CLEVE (a. a. O., 65) *Nitratoplatinindiammindichromat.* — Aus der heißen konz. Lsg. von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)(NO<sub>3</sub>)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> durch K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. — Orangerote platte und zweiflächig zugespitzte Prismen. Detoniert sehr heftig beim Erhitzen. CLEVE (a. a. O., 65).

				CLEVE.	
Pt	198	32.61	32.81		
6N	84	13.84			14.09
2Cr	105	17.30	16.83	16.85	
H <sub>12</sub> O <sub>13</sub>	220	36.25			

[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 607 100.00

d) *Sulfatotetramminplatinisalze.* [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)]Y<sub>2</sub> = RY<sub>2</sub>.

1. *Hydroxyd.* R(OH)<sub>2</sub>. (?) — Man neutralisiert Pt(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> mit NH<sub>3</sub> und kocht einige Minuten, wobei sich die Fl. entfärbt und ein Nd. der Verb. ausfällt. — Blaßbraunes geschmackloses luftbeständiges Pulver. Verpufft schwach in der Hitze. Unl. in W. L. in h. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und HCl. Sd. KOH zersetzt. E. DAVY (ds. Handb., 6. Aufl., III, 1105).

2. *Sulfat.* α) *Allein.* RSO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O. — Nach CLEVE (a. a. O., 60) *Sulfatoplatinindiamminsulfat.* — Man verreibt [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)(NO<sub>3</sub>)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, fällt die farblose Fl. mit W. und trocknet den Nd. über konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Scheint sich auch aus [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]SO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O bei ähnlicher Behandlung zu bilden. — Weiß, amorph. Verliert bei 100° <sup>2</sup>/<sub>3</sub> Mol. H<sub>2</sub>O (gef. 1.3%, ber. 1.25), bei 120° nichts weiter; schwärzt und zers. sich bei 130°. CLEVE.

				CLEVE.	
Pt	198	41.59		41.41	41.52
4N	56	11.75			
2SO <sub>3</sub>	160	33.63		33.98	
14H	14	2.94			
3O	48	10.08			

[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O 476 100.00

β) *Mit Dichlorotetramminplatinisulfat.* RSO<sub>4</sub>[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]SO<sub>4</sub>. (?) — s. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]SO<sub>4</sub> bei den Salzen des Typus [PtA<sub>4</sub>XY<sub>2</sub>]Z, S. 692.

γ) *Mit Dibromotetramminplatinisulfat.* RSO<sub>4</sub>[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>]SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O. (?) — s. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Br(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O bei den Salzen des Typus [PtA<sub>4</sub>XY<sub>2</sub>]Z, S. 693.

e) Dichlorotetramminplatinisalze. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]Y<sub>2</sub> = RY<sub>2</sub>.

Uebersicht: 1. Allgemeines, S. 667. — 2. R(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, S. 667. — 3. RSO<sub>4</sub>, S. 669. — 4. RCl<sub>2</sub>, S. 669. — 5. Platinchloride, S. 671. — 6. RBr<sub>2</sub>, S. 672. — 7. Karbonat, S. 672. — 8. RC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, S. 672. — 9. R(SCN)<sub>2</sub>, S. 673. — 10. Chromate, S. 673.

1. *Allgemeines.* — Die Reihe wurde entdeckt von GROS (Ann. 27, (1838) 245) im Laboratorium von LIEBIG. — Die Verb. sind Salze einer Platinbase der Formel PtCl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>H<sub>10</sub> (+ 2HNO<sub>3</sub> oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> usw.) oder Doppelsalze der eigentümlichen Pt-Verb. PtCl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, Platinchlorüramid, (+ 2NH<sub>4</sub>Cl oder + 2NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> usw.). Doch steht das chemische Verhalten im Widerspruch zu dieser Annahme. GROS (a. a. O., 254). S. a. die Notiz von LIEBIG bei GROS (a. a. O., 254, Fußnote).

2. *Nitrat.* R(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. α) *Allein.* — Enthält nach RAMMELSBERG (Handb. kryst. phys. Chem., Leipzig 1881, I, 376) 2 Mol. H<sub>2</sub>O. — *Gros'sches Nitrat.* Nach CLEVE Chloroplatindiamminnitrat. — Zusammenstellung der von verschiedenen Theoretikern der Verb. erteilten Formeln nach S. M. JÖRGENSEN (Z. anorg. Chem. 24, (1900) 155) [wobei die Zahl in ( ) hinter der Formel das für Pt angenommene Aeq.-Gew. angibt]:

BERZELIUS (1841): PtNH <sub>2</sub> Cl + NH <sub>4</sub> Cl (98.5)	SCHIFF (1862): N <sub>2</sub> [(PtCl <sub>2</sub> )(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ]Cl <sub>2</sub> (197)
GERHARDT (1856): N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Pt <sub>2</sub> + 2HCl (49.25)	.Cl
CLAUS (1854): 2NH <sub>3</sub> + PtCl <sub>2</sub> (98.5)	BLOMSTRAND (1869): Pt $\begin{matrix} \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{Cl} \\ \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{Cl} \end{matrix}$ (197)
WELTZIEN (1856): N[H.H.NH <sub>4</sub> .Pt]Cl <sub>2</sub> (98.5)	.Cl
KOLBE (1856): N[PtCl.NH <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> ]Cl (98.5)	ODLING (1870): Cl <sub>2</sub> .Pt.(H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> ).2HCl (197)
GRIMM (1856): $\begin{matrix} \text{PtCl} \\ \text{H}_3 \text{ } \left\{ \begin{matrix} \text{N} \\ \text{H}_2 \end{matrix} \right\} \text{NCl} \end{matrix}$ (98.5)	KOLBE (1870): $\left[ \begin{matrix} (\text{PtCl}_2) \text{H}_3 \text{N} \\ \text{H}_3 \text{N} \\ \text{H}_0 \end{matrix} \right] \text{N}_2 \text{Cl}_2$ (197)
BÖDEKER (1862): $\begin{matrix} \text{N}(\text{H}_3) \\ \text{Pt} \text{ } \left\{ \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{matrix} \right\} \end{matrix}$ (49.25)	GEUTHER (1870): Pt $\begin{matrix} (\text{Cl}_2) \\ \text{NH}_2(\text{NH}_4) \text{Cl} \\ \text{NH}_2(\text{NH}_4) \text{Cl} \end{matrix}$

1. Man erwärmt [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub> mit [wenig, RAEWSKY (Ann. 68, (1848) 317)] HNO<sub>3</sub>, wobei es braun wird und sich dann [unter Entw. von roten Dämpfen und B. einer smaragdgrünen Flüssigkeit, P. T. CLEVE (Acta Upsal. 6, V (1866) 77)] in ein weißes Kristallmehl verwandelt, das man aus h. W. [mehrmals, CLEVE] umkrist. GROS (Ann. 27, (1838) 245). Gleichzeitig scheidet sich Pt ab. Gros; jedoch nur, wenn das grüne [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub> zuvor auf 200° bis 220° erhitzt worden war, wobei eine geringe Zers. eintritt. In diesem Fall läßt HNO<sub>3</sub> wenig Pt (30 mg auf 30 g [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub>) ungel. RAEWSKY. Bei zu langem Kochen färbt sich die HNO<sub>3</sub> gelb durch etwas (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, das wegen viel geringerer Löslichkeit leicht von der Verb. zu trennen ist. Andere Nebenprodd. entstehen nicht. Gros. So wird dieses Salz nur sehr schwierig rein erhalten. CLEVE. Gegen RAEWSKY bemerkt PEYRONE (Cimento 2, 387; J. B. 1855, 421), daß man bei Einw. sehr verschiedener Mengen rauchender HNO<sub>3</sub> auf [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub> bei 100° immer die Verb. erhält. Nach ODLING (Ber. 3, (1870) 686) wendet man statt [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub> vorteilhafter [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> an.

2. Man leitet einen schnellen Strom Cl in h. konz. Lsg. von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, die das Cl völlig absorbiert und nach einiger Zeit borsäureähnliche farblose oder schwach gelbliche Blätter absetzt, die aus h. W. umkrist. werden. CLEVE. — 3. Man gießt h. wss. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> in mäßig konz. HNO<sub>3</sub>. Hierbei entwickeln sich rote Dämpfe, und es scheidet sich ein dicker in der Säure fast unl. Brei der Verb. ab. Man trocknet das abgetropfte Salz bei etwa 140° und krist. aus W. um. HADOW (J. Chem. Soc. 4, (1866) 345). [Vgl. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.] — 4. Aus der Mutterlauge von nach (1) erhaltenem [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](OH)Cl(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> scheidet sich schwierig ein in sehr kleinen glänzenden Nadeln kristallisierendes Salz ab, RAEWSKY, das die vorliegende Verb. ist. GERHARDT.

Farblose oder blaßgelbe glänzende kurze [fast taflige, CLEVE] Säulen, GROS, am Ende Domenflächen. CLEVE. Aus W. weiße glänzende flache Prismen. ODLING. Monoklin prismatisch. a : b : c = 0.7544 : 1 : 0.7190. β = 109° 0'. Prismen von m{110} mit r{101}, ρ{101}, a{100}, c{001}. (110) : (110) = \*71° 0'; (101) : (001) = \*34° 30'; (101) : (100) = \*36° 30'. RAMMELSBERG (Handb. Kryst., Leipzig 1881, I, 376).

Korrigiert von P. GROTH (*Chem. Krist. Leipzig* 1908, II, 140). — Verknüpert nach (4) beim Erhitzen, gibt NH<sub>4</sub>Cl und H<sub>2</sub>O ab und hinterläßt Platin. RAEWSKY. — Zll. in Wasser. ODLING. Lichtbrechungskoeffizient  $\mu$  einer Lsg. der Konz. 2.712 (mit D.<sub>4</sub><sup>19</sup> = 1.01753) für Li 1.33417, Na 1.33651, TI 1.33848;

Mol.-Refraktion für Na  $\frac{\mu-1}{D}$  M (wo M = Mol.-Gew.) 105.4. Danach beträgt die Atom-Refraktion des Pt in dieser Verb. 37.7. [Näheres im Original.] N. KURNAKOFF (*J. prakt. Chem.* [2] 52, (1895) 515). Leitfähigkeit  $\mu$  bei den Verd. v (1 auf 1 g-Mol.) nach A. WERNER u. A. MIOLATI (*Z. physik. Chem.* 14, (1894) 509):

v	250	500	1000	2000
$\mu$	204.2	222.0	233.8	243.7

— Ueberschüssiges NH<sub>3</sub> färbt die Lsg. hellgelb. Beim Verdunsten an der Luft bilden sich weiße, am Glase stark haftende, kaum kristallinische Krusten, die selbst in h. W. wl. sind, beim Erhitzen gelb werden, dann wie Schießpulver verpuffen und sich in HNO<sub>3</sub> unter Entw. von CO<sub>2</sub> auflösen. Dieser Körper enthält 46.25% Pt, 8.35 Cl, 3.53 H, ist daher vielleicht 3[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)Cl]NO<sub>3</sub>·2[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)Cl]CO<sub>3</sub> (ber. 46.41, 8.82, 3.05). Jedenfalls zeigt dieses Verhalten, daß die beiden Chloratome von R(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ungleich stark gebunden sind. CLEVE (*a. a. O.*, 78). Ca(OH)<sub>2</sub> entwickelt mit dem festen sehr wenig, k. KOH mehr, sd. unter Auflösen reichlich NH<sub>3</sub>. GROS. Das nach (4) verändert sich nicht mit k. KOH, wird mit W. gelb. Der entstehende Nd. löst sich beim Kochen unter reichlicher NH<sub>3</sub>-Entw. RAEWSKY. Kocht man mit KOH, bis sich kein NH<sub>3</sub> mehr entwickelt, so scheidet sich ein weißes Pulver ab, das N, H, Pt und O, aber kein Cl enthält, bei 120° weißgrau wird, bei 250° unter reichlicher Gasentwicklung verpufft, und das l. in HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>COOH, unl. in W. oder NH<sub>3</sub> ist. CLEVE. — H<sub>2</sub>S fällt aus der wss. Lsg. erst nach längerer Zeit etwas S, der durch beigemischtes Pt bräunlichgelb gefärbt ist. Doch läßt sich so höchstens 1/2% Pt fällen. GROS. Gesättigte wss. SO<sub>2</sub> liefert [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](HSO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. CLEVE. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gibt RSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O. [Vgl. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)Cl](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.] HADOW. KJ im Ueberschuß bildet [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>J<sub>2</sub>], in nicht genügender Menge kein Prod. von konstanter Zus. CLEVE (*a. a. O.*, 57). Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> fällt [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)Cl]·2H<sub>2</sub>O. CLEVE (*a. a. O.*, 78). Alkali-karbonate schlagen aus der Lsg. weiße nach dem Waschen und Trocknen unter Aufbrausen in Säure l. Flocken nieder. GROS. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in großem Ueberschuß fällt [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)Cl]CO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> gibt je nach der Menge und Temp. wechselnde Prodd. s. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]CO<sub>3</sub>[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. CLEVE. K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> und K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> fällen gelbe chlorhaltige Chromate. CLEVE (*a. a. O.*, 78). AgNO<sub>3</sub> trübt die Lsg. erst nach einiger Zeit weißlich; beim Erwärmen nimmt der Nd. zu, aber sein Ansehen ist von dem des AgCl verschieden. GROS. AgNO<sub>3</sub> trübt in der Kälte nicht das nach (4), RAEWSKY, nach (1) und nach (2) dargestellte Salz. Bei kürzerem Kochen scheidet sich aus beiden Präparaten die Hälfte des Cl als AgCl ab, und man erhält neben freier HNO<sub>3</sub> die Verb. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)Cl](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (gef. in der aus (2) dargestellten 44.28% Pt, 9.34 Cl; ber. 44.75, 8.02). Bei mehrtägigem Kochen wird mehr AgCl abgeschieden. Vielleicht kann so das Cl völlig gefällt werden. CLEVE. H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> schlägt die Verb. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]PtCl<sub>6</sub>, PtCl<sub>2</sub> braunes [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]PtCl<sub>4</sub> nieder. CLEVE (*a. a. O.*, 78).

	GROS.		CLEVE.		RAEWSKY.		
	(1)	(2)	(1)	(2)	(4)		
Pt	198	42.97	42.35	41.80	42.81	42.00	42.20
12H	12	2.60	2.77			2.43	2.50
2Cl	71	15.37	15.49	14.92	15.55	14.58	14.60
6N	84	18.23				17.90	
6O	96	20.83					

[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 461 100.00

RAEWSKY'S Formel enthält 1 At. O mehr.

$\beta$ ) *Mit Chlorokarbonatotetramminplatinikarbonat.*  $\text{R}(\text{NO}_3)_2[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}(\text{CO}_3)]_2\text{CO}_3$ . (?) — S. bei den Salzen des Typus  $[\text{PtA}_4\text{XY}_2]\text{Z}$ , S. 692.

3. *Sulfat.*  $\text{RSO}_4$ .  $\alpha$ ) *Allein.*  $\alpha^1$ ) *Wasserfrei.* — Nach CLEVE *Chloroplatinidiamminisulfat.* Nach C. WELTZIEN (*Ann.* 97, (1856) 27)  $\text{N}_2[\text{H}_4(\text{NH}_4)_2\text{Pt}]\text{Cl}_2\text{SO}_4$ . — 1. Man erhitzt das Nitrat (dargestellt durch Einleiten von Cl in  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2]$  stark mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . GERHARDT (*Ann.* 76, (1850) 314). In der Kälte wird  $\alpha^2$ ) erhalten, das aber schon beim Kochen der Fl. sich in  $\alpha^1$ ) verwandelt. CLEVE (*Acta Upsal.* 6, (1866) V, 91). — 2. Beim Erhitzen von  $\alpha^2$ ) auf  $100^\circ$ . GROS (*Ann.* 27, (1838) 250). — Schweres aus kurzen Säulen bestehendes Kristallpulver. GERHARDT. Wl. in k. und h. Wasser. CLEVE.

			GERHARDT.	CLEVE.	GROS.	GRIMM.
Pt	198	45.75	45.21	45.18	45.06	45.63
4N	56	12.94			12.89	
12H	12	2.78			2.84	
2Cl	71	16.36		16.10	16.40	15.52
SO <sub>3</sub>	80	18.48		18.66	18.76	18.50
O	16	3.69				
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{SO}_4$	433	100.00				

Die Zahlen bei GROS und GRIMM aus  $\alpha^2$ ), das auf  $100^\circ$  erhitzt war. — GRIMM s. unter  $\alpha^2$ ).

$\alpha^2$ ) *Mit 2 (?) Mol. H<sub>2</sub>O.* — *Sulfat* von GROS. — 1.  $\text{R}(\text{NO}_3)_2$  oder  $\text{RCl}_2$  lösen sich in w. verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter Entw. von  $\text{HNO}_3$  oder  $\text{HCl}$  und setzen beim Erkalten Kristalle von  $\alpha^2$ ) ab. GROS. — 2. Die h. und konz. Lsg. der beiden genannten Salze gesteht mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  zum Brei von Nadeln von  $\alpha^2$ ). GROS. — Feine durchsichtige [dünne und platte, CLEVE] Nadeln. Verliert beim Erwärmen an der Luft [oder mit der Fl., vgl.  $\alpha^1$ ), CLEVE]  $\text{H}_2\text{O}$ . GROS. Verliert kein  $\text{H}_2\text{O}$  neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , bei  $100^\circ$  nach einem unvollständigen Versuch 2 Mol. CLEVE. Wl. in k., zll. in h. W. Schießt aus der h. Lsg. unverändert an.  $\text{HNO}_3$  und  $\text{HCl}$  im Uberschuß liefern mit der h. Lsg. das Nitrat oder Chlorid, während  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in der Mutterlauge bleibt. Konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  färbt beim Erhitzen, ohne die Form zu verändern, dunkelrot. Auf Zusatz von W. oder beim Liegen an der Luft werden die roten Kristalle zunächst weiß und opak, dann allmählich wieder durchsichtig und farblos. Normale Ba-Salze fällen  $\text{SO}_4^{2-}$  aus der neutralen Lsg. vollständig (gef. 18.50%  $\text{SO}_3$ , ber. 18.48) [nach GROS ist zur Fällung Zusatz von  $\text{HNO}_3$  oder  $\text{HCl}$  erforderlich]. Ag-Salze erzeugen erst nach längerem Kochen eine Trübung. C. GRIMM (*Ann.* 99, (1856) 85).

$\beta$ ) *Mit Sulfatotetramminplatinisulfat.*  $\text{RSO}_4[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_4)]\text{SO}_4$ . (?) — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}(\text{SO}_4)]_2\text{SO}_4$  bei den Salzen des Typus  $[\text{PtA}_4\text{XY}_2]\text{Z}$ , S. 692.

4. *Chlorid.*  $\text{RCl}_2$ . — *Platindiammoniumchlorid.* Nach CLEVE *Chloroplatinidiamminchlorid*; WELTZIEN  $\text{N}_2[\text{H}_4(\text{NH}_4)_2\text{Pt}]\text{Cl}_4$ ; W. ODLING (*Ber.* 3, (1870) 687)  $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{H}_5\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{HCl}$ . S. a. S. H. CL. BRIGGS (*Proc. Chem. Soc.* 24, 94; *J. Chem. Soc.* 93, 1564; *C.-B.* 1908 II, 1337) und J. A. N. FRIEND (*Proc. Chem. Soc.* 24, 122; *J. Chem. Soc.* 93, 1006; *C.-B.* 1908 II, 388).

$\alpha$ ) *Wasserfrei.* — Rotes  $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$ , das GRIMM (*a. a. O.*, 95) beim Eindampfen der Lsgg. von  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  erhielt, ist die vorliegende, durch spurenweise Beimengungen rot gefärbte Verb., denn Kristallform und Löslichkeit sind dieselben, und  $\text{AgNO}_3$  fällt nur die Hälfte des Chlors. N. KURNAKOFF (*J. prakt. Chem.* [2] 52, (1895) 188). — 1. Man verdunstet trocknes  $\text{R}(\text{NO}_3)_2$  mit überschüssiger konz.  $\text{HCl}$  zur Trockne, wobei sich Cl und Untersalpetersäure entwickeln. GROS (*Ann.* 27, (1838) 249). — 2. Man fällt  $\text{R}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. durch  $\text{HCl}$  oder ein Alkalichlorid. GROS. — 3. Man leitet Cl in die ziemlich konz. sd. Lsg. von  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ , RAEWSKY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 22, (1848) 278), bis die

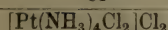
Fl. sich zu rüten anfängt. GRIMM (*a. a. O.*, 75). — 4. Im Gemenge mit grünem [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub> aus den gemischten 95<sup>o</sup> w. Lsgg. von 4.14 g [1 Mol.] PtCl<sub>4</sub> in 60 ccm W. und 8.67 g (2 Mol.) [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> in 120 ccm W. Später als [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub> aus sd. Lsgg. der genannten Mengen PtCl<sub>4</sub> und [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> in 100 und 350 ccm Wasser. A. COSSA (*Gazz. chim. ital.* 17, (1887) 6; *Atti di Torino* 22, (1887) 323). — 5. Man kocht trans-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] mit NH<sub>3</sub> und läßt das überschüssige NH<sub>3</sub> verdunsten. GERHARDT (*Ann.* 76, (1850) 312). — 6. Man fällt die mit HCl angesäuerte Lsg. von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>]SO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O, mit BaCl<sub>2</sub>. So neben BaSO<sub>4</sub>. O. CARLGREN u. P. T. CLEVE (*Z. anorg. Chem.* 1, (1892) 69); CARLGREN *Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 47, (1890) No. 6). — 7. Man setzt HCl zu [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)Cl](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. GERHARDT. — 8. Man geht bei der Darst. von Platosamin-Verbb. von einem nicht völlig von PtCl<sub>4</sub> befreiten PtCl<sub>2</sub> aus, dampft das Filtrat von grünen [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub> ein und krist. das ziegelrote Pulver von trans-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], 2NH<sub>4</sub>Cl [s. oben die Kritik der GRIMM'schen Angabe von KURNAKOFF] aus h. W. um. H. u. A. EULER (*Ber.* 37, (1904) 2391).

Nach (1) und (2) weißes Kristallmehl. Aus sd. W. bei langsamem Abkühlen gelbliche durchsichtige reguläre Oktaeder. GROS. Nach (3) blaßcitronengelbes schweres Kristallpulver. GRIMM. Nach (8) teils rötlichgelbe Schuppen [α], teils okergelbes kristallinisches Pulver [β]. H. u. A. EULER. — Schm. KOH entwickelt NH<sub>3</sub> und hinterläßt Pt neben KCl. GROS. — Fast unl. in k. W., wl. in sd. GRIMM. — Leitfähigkeit bei den Verdd. v (1 auf 1 g-Mol.) 1000 und 2000: 228.9 und 240.6, wonach 2 At. Cl ionogen gebunden sind. A. WERNER u. A. MIOLATI (*Z. physik. Chem.* 12, (1893) 54; 14, (1894) 507). Aeq. Wanderungsgeschwindigkeit des Ions ½ [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (in Reziproken der Hg-Einheit bei 25°, μ<sub>125</sub>) 54.3. G. BREDIG (*Z. physik. Chem.* 13, (1894) 235). — Ll. in h. konz. KOH unter vorübergehender orangeroter Färbung und starker Entw. von NH<sub>3</sub>. Die nach längerem Kochen gebildete klare hellgelbe Lsg. setzt beim Erkalten KCl ab. Sehr viel W. fällt aus der Fl. weiße chlorfreie Flocken, die beim Erhitzen unter Hinterlassung von Pt stark detonieren. CLEVE (*Acta Upsal.* 6, (1866) V, 46). Ueberschüssige HNO<sub>3</sub> entwickelt beim Erhitzen Cl und Untersalpetersäure und verwandelt wieder in R(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Vgl. (1). H<sub>2</sub>S reduziert das in W. verteilte [gelöste, H. u. A. EULER] Salz unter Abscheidung von S zu [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>, THOMSEN (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* 1867, 231), das mit BaPtCl<sub>4</sub> grünes [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub> liefert. Durch Versetzen der Lsg. mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> scheiden sich in der Wärme rote schön ausgebildete dünne flache Nadeln von RSO<sub>4</sub> aus. H. u. A. EULER. AgNO<sub>3</sub> im Ueberschuß fällt aus der wss. Lsg. sogleich einen Teil des Cl als AgCl, aber erst bei längerem Kochen sämtliches, Gros; ungefähr die Hälfte. H. u. A. EULER. Bei einige Minuten langem Kochen mit wenig überschüssigem AgNO<sub>3</sub> erfolgt die Rk.: [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> + 3AgNO<sub>3</sub> = [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)Cl](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 3AgCl + HNO<sub>3</sub>. GERHARDT. Man erhält in der Kälte wie beim Kochen gewöhnlich die Hälfte des Cl als AgCl (gef. 17.75% Cl; ber. 17.37); jedoch schreitet die Zers. langsam weiter (gef. 18.90% Cl). GRIMM.

			GROS.	RAEWSKY.	GRIMM.	
			(1) od. (2)	(3)	(3)	
Pt	198	48.58	47.44	48.13	48.25	48.47
4N	56	13.74	13.74			
12H	12	2.94	2.99	3.10	3.00	
4Cl	142	34.74	33.75	33.48	34.00	34.76
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	408	100.00	97.92			

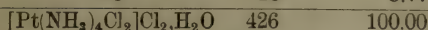


	GERHARDT.		CALGREN U. CLEVE.	EULER.	
	(5)	(7)	(6)	(8, α)	(8, β)
Pt	48.33	48.50	48.23	48.7	48.4
N					
H	3.18	3.06			
Cl			34.80		



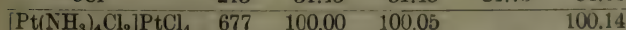
β) Mit 1 Mol. H<sub>2</sub>O. — Man leitet Cl in die k. Lsg. von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und trocknet bei 120°. Vgl. Darst. (3) von α). — Gelblich. Verliert beim Erhitzen H<sub>2</sub>O. RAEWSKY.

	RAEWSKY.				
	Pt	198	46.48	46.39	45.82
4N	56	13.17	14.07	13.96	
4Cl	142	33.28	32.55	33.00	
14H	14	3.30	3.51	3.34	
O	16	3.77			



5. *Platinchloride. Bzw. Chloroplatate. α) Platochlorid. Bzw. Chloroplatat.* RPtCl<sub>4</sub>. — Nach GERHARDT salzsaures *Diplatosamminplatinchlorid*. Nach CLEVE *Chloroplatindiamminchloroplatin*. — 1. Aus [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und überschüssigem PtCl<sub>4</sub>. REISET (*Ann. Chim. Phys.* [3] 11, (1844) 429). — 2. Man versetzt eine möglichst neutrale Lsg. von PtCl<sub>4</sub> allmählich mit der Lsg. von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. CLEVE (*Acta Upsal.* 6, (1866) V, 27, 46). — 3. Man mischt 94° w. und in je 60 ccm W. 2.07 g PtCl<sub>4</sub> und 2.167 g [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> enthaltende Lsgg. und läßt erkalten. A. COSSA (*Atti di Torino* 22, (1887) 323; *Gazz. chim. ital.* 17, (1887) 5). — 4. Man mischt sd. Lsgg. äquimolekularer Mengen von PtCl<sub>4</sub> (4.14 g) in 200 ccm W. und [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (4.32 g) in 80 ccm W. und läßt erkalten. COSSA. — 5. Krist. aus der Lsg. von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> in sd. PtCl<sub>4</sub>-Lsg. REISET. — 6. Man versetzt die sd. Lsg. von RCl<sub>2</sub> mit wss. K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>. CLEVE. — 7. Aus R(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>. CLEVE. — 8. Bei Einw. von Cl auf [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> vor RPtCl<sub>6</sub>. GERHARDT (*Ann.* 76, (1850) 314). — Nach (1) rotbraunes Kristallpulver. REISET. Nach (3) rote deutliche (nach (4) noch viel deutlichere) Kristalle, u. Mk. monokline Prismen mit deutlichem Dichroismus. COSSA. Nach (5) rote stark glänzende kleine Kristalle. REISET. Nach (2), (6) und (7) braunrotes glänzendes schweres Pulver aus einseitig schiefen rhombischen Prismen. CLEVE. Wl. in Wasser. REISET; CLEVE. AgNO<sub>3</sub> bildet mit dem in W. verteilten hell rotbraune Flocken von Ag<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> und ein farbloses Filtrat, das beim Erhitzen AgCl absetzt und dann beim Erkalten wl. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)Cl](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> liefert. Hieraus, wie aus den Bildungsweisen (6) und (7) folgt, daß das Salz nicht, wie REISET und GERHARDT annahm, [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, sondern die Verb. ist. CLEVE.

	REISET.		CLEVE.		REISET.		CLEVE.		GERHARDT.
	(1)	(2)	(5)	(6)	(7)	(8)			
4NH <sub>3</sub>	68	10.05	10.17	10.42	58.21	58.02	58.88	58.33	
2Pt	396	58.50	58.45	58.38	30.42	30.42	30.66		
6Cl	213	31.45	31.43	31.75	31.51	30.42	30.66		



GERHARDT fand außerdem 1.87% H (ber. 1.77). — Das nach (6) und (7) enthält eine geringe Menge grüner Nadeln (von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>?). CLEVE.

β) *Platinchlorid. Bzw. Chloroplatat.* RPtCl<sub>6</sub>. — Nach GERHARDT *zweifach salzsaures Diplatinamminplatinchlorid*. Nach CLEVE *Chloroplatindiamminchloroplatin*. — 1. Beim Einleiten von Cl in eine wss. Aufschwemmung von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> bildet sich zunächst RPtCl<sub>4</sub>, dann die Verb. GERHARDT. — 2. Ähnlich

erzeugt Cl in wss. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> zunächst RCl<sub>2</sub>, dann die Verb. C. GRIMM (*Ann.* 99, (1856) 74). — 3. Man mischt säurefreies Na<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> mit R(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und trocknet neben H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. CLEVE (*a. a. O.*, 47). — Nach (2) goldgelbe stark glänzende Kristallfitter, anscheinend quadratische Tafeln und Quadratoktaeder. GRIMM. Nach (3) ziemlich große, gut ausgebildete rechtwinklige Tafeln von der Farbe des K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Verliert bei 100° nicht an Gewicht. CLEVE. AgNO<sub>3</sub> scheidet bei kurzem Kochen nur  $\frac{3}{4}$  des Cl (gef. 28.39%, ber. 27.92) als AgCl ab. GRIMM.

			GERHARDT. (1)	GRIMM. (2)	CLEVE. (3)
4N	56	7.49	7.60		
12H	12	1.61	1.96		
2Pt	396	52.95	51.50	51.48	52.77
8Cl	284	37.95	37.23	37.83	37.69

[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]PtCl<sub>6</sub> 748 100.00 98.29

Nach GERHARDT enthält das [wie getrocknete?] Salz noch 1 Mol. H<sub>2</sub>O.

6. *Bromid.* RBr<sub>2</sub>. — 1. Man versetzt mäßig konz. sd. Lsg. von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> tropfenweise mit überschüssigem Br, verjagt den Ueberschuß an Br durch Kochen, läßt erkalten und trocknet bei 100°. RAEWSKY (*Ann.* 68, (1848) 321); CLEVE (*Acta Upsal.* 6, (1866) V, 54). — 2. Aus R(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und NH<sub>4</sub>Br. CLEVE. — Gelbes oder orangefarbenes Kristallpulver, RAEWSKY, von mkr. Doppelpyramiden. CLEVE. Swl. in Wasser. RAEWSKY; CLEVE. Viel rauchende HCl fällt aus der heiß gesättigten Lsg. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>ClBr]Cl<sub>2</sub>. CLEVE. AgNO<sub>3</sub> bildet beim Erwärmen AgBr und AgCl. RAEWSKY. Die heiß filtrierte Fl. liefert beim Erkalten ein schweres Kristallpulver, wahrscheinlich ein Gemenge von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)Cl](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)Br](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (gef. 42.06 bis 41.83% Pt, 3.04 bis 1.86 Cl, 9.7 bis 12.3 Br, d. h. nahezu gleiche At. Pt und Cl + Br). CLEVE. Ag-Salze scheinen kein geeignetes Mittel, um eine „etwaige“ Isomerie zwischen der Verb. und [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> nachzuweisen. Denn anfangs gefälltes AgCl würde voraussichtlich sich mit dem an Pt gebundenen Br der Verb. unter B. von AgBr umsetzen. S. M. JÖRGENSEN (*ds. Handb.*, 6. Aufl., III, 1134).

			RAEWSKY.		CLEVE.	
			(1)		(1)	(2)
Pt	198	39.84	39.77	40.00	40.21	38.81
4N	56	11.27				
12H	12	2.42	2.40	2.42		
2Cl	71	14.28	14.00	14.26	13.84	11.98
2Br	160	32.19	32.47	31.96	31.46	34.55

[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]Br<sub>2</sub> 497 100.00

7. *Karbonat. Nitrat-Karbonat mit Karbonatotetramminplatinikarbonat.* R(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. RCO<sub>3</sub>[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]CO<sub>3</sub>. (?) — S. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]CO<sub>3</sub>, [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bei den Verb. des Typus [PtA<sub>4</sub>XY<sub>2</sub>]Z, S. 692.

8. *Oxalat.* RC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. — 1. Aus der w. wss. Lsg. des Nitrats oder Sulfats fällt freie oder an Alkali gebundene Oxalsäure die Verb. GROS (*Ann.* 27, (1838) 252). — 2. Aus dem Nitrat und (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. CLEVE (*a. a. O.*, 93). — Weiße Körner. GROS. Schneeweißer voluminöser Nd., u. Mk. kleine nadelförmige Kristalle. CLEVE. Unl. in W. Ueberschüssige HNO<sub>3</sub> bzw. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wandelt wieder in das Nitrat bzw. Sulfat um. GROS.

		GROS. (1)	CLEVE. (2)
Pt	46.61	45.79	46.40
N	13.18	13.05	
H	2.83	2.99	2.64
Cl	16.66	16.65	16.56
C	5.65	5.61	5.42
O	15.07		

[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 100.00

9. *Rhodamid*. R(SCN)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O. — Man gibt das Nitrat zu überschüssigem NH<sub>4</sub>SCN und trocknet über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — Orangegelber kristallinischer Nd. L. in h. W. mit gelber Farbe und unter schwacher Entw. von HCN. CLEVE (a. a. O., 57).

	Berechnet	CLEVE. Gefunden		
Pt	41.24	41.15	41.40	41.52
H	3.13			
Cl	14.78		13.63	13.46
S	13.34	13.25		
C	5.00			4.56

10. *Chromate*. α) RCrO<sub>4</sub>. — Nach CLEVE *Chloroplatindiamminchromat*. — Man fällt R(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit wss. K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> und trocknet bei 100°. — Citronengelbe wasserfreie fast unl. mkr. Nadeln. CLEVE (a. a. O., 94).

		CLEVE.		
Pt	198	43.65	44.33	43.22
2Cl	71	15.65	15.85	
Cr	52.5	11.58		11.09
4NH <sub>3</sub> ,O <sub>4</sub>	132	29.12		

[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]CrO<sub>4</sub> 453.5 100.00

β) RCr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. — Nach CLEVE *Chloroplatindiamminbichromat*. — Aus den gemischten sd. gesättigten Lsgg. von R(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> beim Erkalten. — Orangerote mkr. rhombische Tafeln. CLEVE (a. a. O., 99).

		CLEVE.		
Pt	198	35.74	35.42	35.46
2Cl	71	12.81	12.81	
2Cr	104	18.95		18.67
4NH <sub>3</sub> ,O <sub>7</sub>	180	32.50		

[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 554 100.00

f) *Dibromotetramminplatinisalz*. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>]Y<sub>2</sub> = RY<sub>2</sub>.

1. *Nitrat*. R(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. α) *Allein*. — Nach CLEVE *Bromoplatindiamminnitrat*. — Man tropft allmählich Br in konz. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. und verjagt überschüssiges Br durch Kochen. Scheidet sich gewöhnlich erst nach einigen Sekunden ab. — Beim Erkalten der heiß gesättigten Lsg. dem PbJ<sub>2</sub> ähnliche Schuppen oder Blätter von fast tafligen vierseitigen durch Domenflächen begrenzten Prismen, anscheinend von der Form des [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Zwischen 180° und 185° zers. unter Entw. brauner Bromdämpfe. Zll. in h., bedeutend schwieriger l. in k. W., mit stark gelber Farbe. KOH färbt in der Kälte orangerot und entwickelt kein NH<sub>3</sub>; löst in der Hitze mit schwach gelber Farbe unter Entw. von NH<sub>3</sub>. Versetzt man die k. Lsg. mit überschüssigem NH<sub>3</sub> und läßt freiwillig verdunsten, so bildet sich ein hellstrohgelbes amorphes voluminöses in W. fast unl. CO<sub>2</sub> enthaltendes Pulver. Bei

100° weist es 41.93% Pt, 16.46 Br, 16.18 N, 3.32 H auf und ist daher vielleicht 3[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)Br](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)Br]CO<sub>3</sub> (ber. 42.03, 16.98, 16.35, 2.76). Vgl. die entsprechende Cl-Verb. Wird die heiß gesättigte Lsg. mit NH<sub>3</sub> versetzt und eingedampft, so entsteht ein gelbweißes undeutlich kristallinisches Pulver, das in h. W. ll. schon in der Kälte durch AgNO<sub>3</sub> fällbar ist und 38.96% Pt, 27.68 Br, 14.67 N, 2.70 H enthält (vielleicht [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)Br](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Br, ber. 39.21, 31.68, 13.86, 2.57). Alkalikarbonate geben verschiedene bromärmere Produkte, teils ohne, teils mit NO<sub>3</sub>-Gehalt. NH<sub>4</sub>Cl fällt RCl<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>Br rotes Bromid, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> die Verb. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)]Br, 2H<sub>2</sub>O. K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> färbt intensiv rot und scheidet nach einiger Zeit violette mkr. Oktaeder ab. AgNO<sub>3</sub> trübt in der Kälte schwach; scheidet beim Kochen viel AgBr ab; die heiß filtrierte Fl. liefert beim Erkalten [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)Br](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, das erst bei sehr langem Kochen mit AgNO<sub>3</sub> zers. wird. CLEVE (*Acta Upsal.* 6, (1866) V, 86).

	CLEVE.		
Pt	196	35.99	35.32
12H	12	2.18	2.42
2Br	160	29.09	29.64
6N	84	15.28	15.45
6O	96	17.46	
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	550	100.00	

β) Mit Bromokarbonatotetramminplatinikarbonat. 2R(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Br(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.(?) — S. bei den Verbh. des Typus [PtA<sub>4</sub>XY<sub>2</sub>]Z, S. 693.

2. Sulfat. RSO<sub>4</sub>. α) Allein. — Nach CLEVE Bromoplatindiamminisulfat. — Man tropft Br in h. wss. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]SO<sub>4</sub>, wobei sich die Verb. sogleich abscheidet, und trocknet über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — Helleitronengelbes schweres Kristallpulver aus kurzen schiefen vier- bis sechsseitigen Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung. Swl. in W. Eine hinreichende Menge Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> scheidet das gesamte Br ab unter B. von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 3H<sub>2</sub>O, die Hälfte der hierzu nötigen Menge liefert [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Br(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O. AgC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub> bildet [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)]SO<sub>4</sub>, 1½H<sub>2</sub>O, das bei Doppelzers. SO<sub>4</sub> gegen andere Säurereste austauscht. CLEVE (*a. a. O.*, 92; s. a. *K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 7, (1868) No. 6, 15).

	CLEVE.			
Pt	198	37.92	38.04	38.19
4N	56	10.73		10.84
12H	12	2.30		2.47
2Br	160	30.65		30.43
SO <sub>3</sub>	80	15.33	15.50	
O	16	3.07		
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> ]SO <sub>4</sub>	522	100.00		

β) Mit Sulfatotetramminplatinisulfat. RSO<sub>4</sub>[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O.(?) — S. bei den Verbh. des Typus [PtA<sub>4</sub>XY<sub>2</sub>]Z, S. 693.

3. Chlorid. RCl<sub>2</sub>. — Aus R(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und NH<sub>4</sub>Cl. — Gelbes Pulver aus mkr. Doppelpyramiden. AgNO<sub>3</sub> gibt beim Erwärmen neben AgCl auch AgBr, das Filtrat davon ein schweres Kristallpulver. [S. die Angaben bei [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]Br<sub>2</sub>, S. 672.] CLEVE (*a. a. O.*, 54).

	Berechnet	CLEVE. Gefunden	
Pt	39.84	39.25	39.58
Br	32.19	33.11	32.29
Cl	14.28	13.41	13.50

4. Bromid. RBr<sub>2</sub>. — Nach CLEVE Bromoplatindiamminbromid. — 1. Man vermischt h. Lsgg. von NH<sub>4</sub>Br und R(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und trocknet den Nd. bei 100°.

CLEVE (*a. a. O.*, 48). — 2. Man läßt Br wiederholt auf  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$  in der Wärme wirken. A. WERNER (*Ber.* 40, (1907) 4095). — Nach (1) orangegelbe Fällung, aus h. W. bei langsamem Erkalten kleine diamantglänzende orangefarbene Doppelpyramiden. CLEVE. Nach (2) orangefarbene Kristalle. WERNER. Wl. in h. W. mit citronengelber Farbe.  $\text{AgNO}_3$  scheidet bei kurzem Erhitzen  $\text{AgBr}$  ab; die heiß filtrierte Fl. liefert beim Erkalten ein schweres hellgelbes Kristallpulver, aller Wahrscheinlichkeit nach von  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})\text{Br}](\text{NO}_3)_2$ . CLEVE.

			CLEVE.	
Pt	198	33.78	33.66	34.52
4N	56	9.56		
12H	12	2.05	2.51	
4Br	320	54.61	53.70	54.04
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Br}_2$	586	100.00		

5. *Phosphat*.  $\text{R}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . — Nach CLEVE *Bromoplatindiamminphosphat*. — Wird neben  $\text{RBr}_2$  und  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{PO}_4)]\text{Br} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  durch Einw. von Br auf  $4[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{HPO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  als das am leichtesten l. Salz erhalten. Man trocknet über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — Citronengelbe ziemlich große flache Prismen oder Nadeln. Bei  $100^\circ$  wasserfrei (gef. 5.44%  $\text{H}_2\text{O}$ , ber. 5.49). Zll. in h. Wasser. CLEVE (*a. a. O.*, 98).

			CLEVE.	
Pt	198	30.17	29.74	
2Br	160	24.39	25.05	
$\text{P}_2\text{O}_5$	142	21.65	21.28	
$4\text{NH}_3, 4\text{H}_2\text{O}$	156	23.79		
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2](\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	656	100.00		

6. *Karbonat*.  $\alpha)$  *Mit Karbonatotetramminplatinikarbonat*.  $\text{RCO}_3 \cdot [\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{CO}_3)]\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . (?) — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}(\text{CO}_3)]_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  bei den Verb. des Typus  $[\text{PtA}_4\text{XY}_2]\text{Z}$ , S. 693.

$\beta)$  *Nitrat-Karbonat mit Karbonatotetramminplatinikarbonat*.  $\text{R}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{RCO}_3 \cdot [\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{CO}_3)]\text{CO}_3$ . (?) — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}(\text{CO}_3)]_2\text{CO}_3 \cdot 2[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2](\text{NO}_3)_2$  bei den Verb. des Typus  $[\text{PtA}_4\text{XY}_2]\text{Z}$ , S. 693.

7. *Oxalat*.  $\text{RC}_2\text{O}_4$ . — Man fällt das Nitrat mit Oxalsäure-Lsg. (sofort). — Citronengelbes schweres Pulver aus rhombischen oder sechsseitigen Tafeln. Swl. in Wasser. CLEVE (*a. a. O.*, 94).

	CLEVE.	
	Berechnet	Gefunden
Pt	38.51	38.30
H	2.34	2.43
Br	31.13	31.17
C	4.67	4.97

8. *Dichromat*.  $\text{RCr}_2\text{O}_7$ . — Nach CLEVE *Bromoplatindiamminbichromat*. — Aus  $\text{R}(\text{NO}_3)_2$  und h. konz.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (sogleich). — Hellorangefarbenes schweres und wl. Pulver aus dünnen brandgelben rhombischen Tafeln, anscheinend isomorph mit der entsprechenden Cl-Verb. Verliert bei  $100^\circ$  nicht an Gew. Detoniert bei plötzlichem Erhitzen mit zischendem Geräusch. CLEVE (*a. a. O.*, 100).

			CLEVE.	
Pt	198	30.79	30.74	31.12
2Br	160	24.88	25.42	
2Cr	105	16.33	15.89	15.84
$4\text{NH}_3, \text{O}_7$	180	28.00		
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Cr}_2\text{O}_7$	643	100.00		

g) Dijodotetramminplatinisalze. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>J<sub>2</sub>]Y<sub>2</sub> = RY<sub>2</sub>.

1. Nitrat. R(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. — Nach CLEVE *Jodoplatindiamminnitrat*. — Man versetzt wss. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit überschüssiger Jodtinktur und trocknet über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — Schwarzbrauner Nd., aus h. W. fast diamantglänzende schwarzbraune Schuppen und Blätter. Zll. in h. W. Die Lsg. ist dunkelbraun, in dickeren Schichten undurchsichtig; verliert beim Kochen J; wird beim Schütteln mit Hg unter Abscheidung von HgJ<sub>2</sub> farblos und setzt beim Verdunsten farblose Nadeln ab, wahrscheinlich von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Stark überschüssiges NH<sub>3</sub> macht die braune Lsg. viel heller und fällt mkr. Oktaeder von  $\left[ \begin{array}{c} \text{J} \\ \text{Pt} \text{NH} \text{Pt} \text{J} \\ \text{(NH}_3\text{)}_3 \text{NH} \text{(NH}_3\text{)}_3 \end{array} \right] (\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [bei den mehrkernigen Platiaken.] CLEVE (*Acta Upsal.* 6, (1866) V, 89 [I]). NH<sub>4</sub>Cl bildet keine Verbb., sondern nur Gemenge. CLEVE (I, 57).

	Pt	12H	2J	6N	6O	CLEVE.
	198	12	254	84	96	30.61
						2.19
						39.29
						12.53
						14.92
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> J <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	644					100.00

2. Sulfat. RSO<sub>4</sub>. — Nach CLEVE *Jodoplatindiamminsulfat*. — [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]SO<sub>4</sub> vereinigt sich direkt mit J. — Sandelfarbenes Pulver aus kurzen schief rhombischen Prismen mit zweifächiger Zuspitzung. Entläßt beim Erhitzen H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub> und J. Zwl.; färbt aber selbst in kleinen Mengen W. intensiv gelb; beim Kochen der Lsg. entweicht Jod. CLEVE (I, 93).

	Pt	4NH <sub>3</sub>	2J	SO <sub>4</sub>	CLEVE.
	198	68	254	96	32.40
					11.04
					41.23
					15.59
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> J <sub>2</sub> ]SO <sub>4</sub>	616				100.00

3. Jodid. RJ<sub>2</sub>. α) *Allein*. — Nach CLEVE *Jodoplatindiamminjodid*. — 1. Aus [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und überschüssigem KJ. Trocknen über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. CLEVE (I, 49; *K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 7, (1868) No. 7, 1). — 2. Scheint sich auch aus [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]J<sub>2</sub> und J zu bilden. CLEVE. — 3. Sehr leicht und schön: Fällen von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> mit Kaliumtrijodid. S. M. JÖRGENSEN (*ds. Handb.*, 6. Aufl., III, 1106). — Schwarze graphitähnliche Schuppen, n. Mk. rhombische, oft farnkrautartig vereinigte, bei großer Dünne dunkelbraun durchsichtige Tafeln. Bei 130° bis 140° zers. unter reichlicher Entw. von Joddämpfen. L. in W., besonders in sd. Hg scheidet beim Schütteln mit der Lsg. HgJ ab und liefert eine farblose Fl., aus der beim Einengen fettglänzende Schuppen, wahrscheinlich von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]J<sub>2</sub>, anschießen. CLEVE. Kocht man einige Zeit, so liefert das Filtrat beim Erkalten RJ<sub>2</sub>·2HgJ<sub>2</sub>. JÖRGENSEN. AgNO<sub>3</sub> scheidet allmählich sämtliches J als AgJ ab unter B. eines farblosen wl. Salzes. NH<sub>3</sub> färbt in der Kälte dunkelbraun, löst beim Kochen teilweise unter Hinterlassung von  $\left[ \begin{array}{c} \text{J} \\ \text{Pt} \text{NH} \text{Pt} \text{J} \\ \text{(NH}_3\text{)}_3 \text{NH} \text{(NH}_3\text{)}_3 \end{array} \right] \text{J}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [bei den mehrkernigen Platiaken]. CLEVE.

	Pt	4N	12H	4J	CLEVE.	JÖRGENSEN.
	198	56	12	508	(1)	(3)
					25.75	25.24*)
					25.60	
					6.96	
					25.85	
					1.65	
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> J <sub>2</sub> ]J <sub>2</sub>	774				100.00	

\*) Mittelwerte.

β) Mit Mercurijodid.  $2\text{HgJ}_2, \text{R}_2\text{J}_2$ . — B. s. bei α). — Citronengelbe Nadeln. JÖRGENSEN.

γ) Mit Hydroxojodotetramminplatinijodid.  $\text{RJ}_2, [\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})\text{J}]\text{J}_2$ . — Man verrührt  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2, \text{NO}, \text{HCl}$  [s. bei den Platiaken unbekannter Natur] mit konz. KJ-Lsg., filtriert die schwarze M. ab, wäscht mit W. und trocknet. — U. Mk. schwarze sehr kleine anscheinend reguläre Kristalle. Wl. in W. NaOH zers. ohne Entw. von N unter B. eines gelbroten Nd., der sich beim Erwärmen mit NaOH gelb löst. E. KOEFOED (*Om nogle Nitroso-Platinammoniakforbindelser, Dissert., Kopenhagen 1894, 27*).

h) Karbonatotetramminplatinikarbonat.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{CO}_3)]\text{CO}_3 = \text{RCO}_3$ . α) Mit Dinitratotetramminplatinikarbonat.  $\text{RCO}_3, [\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2]\text{CO}_3 \cdot (?)$  — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)(\text{CO}_3)]_2\text{CO}_3$  bei den Verb. des Typus  $[\text{Pt}_4\text{XY}_2]\text{Z}$ , S. 692.

β) Mit Dichlorotetramminplatininitrat und -karbonat.  $\text{RCO}_3, [\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2](\text{NO}_3)_2, [\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{CO}_3 \cdot (?)$  — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}(\text{CO}_3)]_2\text{CO}_3, [\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2(\text{NO}_3)_2]$  bei den Verb. des Typus  $[\text{Pt}_4\text{XY}_2]\text{Z}$ , S. 692.

γ) Mit Dibromotetramminplatinikarbonat.  $\text{RCO}_3, [\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{CO}_3, 2\text{H}_2\text{O} \cdot (?)$  — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}(\text{CO}_3)]_2\text{CO}_3, 2\text{H}_2\text{O}$  bei den Verb. des Typus  $[\text{Pt}_4\text{XY}_2]\text{Z}$ , S. 693.

δ) Mit Dibromotetramminplatininitrat und -karbonat.  $\text{RCO}_3, 2[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2](\text{NO}_3)_2, [\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{CO}_3 \cdot (?)$  — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}(\text{CO}_3)]_2\text{CO}_3, 2[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2](\text{NO}_3)_2$  bei den Verb. des Typus  $[\text{Pt}_4\text{XY}_2]\text{Z}$ , S. 693.

## A<sup>2</sup>. Aminverbindungen.

Übersicht: a) Alkylaminverbindungen, S. 677. — b) Alkylendiaminverbindungen, S. 678. — c) Pyridinverbindungen, S. 679. — d) Dichlorotetramethylpseudolutidostyrylplatinichlorid-Chlorwasserstoff, S. 681.

a) Alkylaminverbindungen.  $[\text{Pt}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2)_4\text{X}_2]\text{Y}_2$ . a<sup>1</sup>) Dichlorotetramethylaminplatinisalze.  $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_4\text{Cl}_2]\text{Y}_2$ . 1. Nitrat.  $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_4\text{Cl}_2](\text{NO}_3)_2 \cdot (?)$  — Wohl beim Kochen von  $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_4]\text{PtCl}_4$  mit  $\text{HNO}_3$  (neben grauem Pt) in gelber Lsg. — Aus dieser bei hinreichender Konz. Kristalle. A. WURTZ (*Ann. Chim. Phys.* [3] 30, (1850) 462; *Ann.* 76, (1850) 323).

2. Chlorid.  $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ . — Hat die Formel  $\text{Cl}_2 \cdot \text{Pt}(\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{Cl})_2$ . — Aus der alkal. Mutterlauge von  $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_4]\text{PtCl}_4$  nach Uebersättigung mit HCl bei langem Stehen. — Gelber Nd. aus rhomboidalen Tafeln. L. in sd. W. KJ liefert einen schwarzen kristallinischen Nd. — Gef. 42,35% Pt, 30,70 Cl (ber. 42,30, 30,80). S. M. JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 33, (1886) 531).

a<sup>2</sup>) Dichlorotetraethylaminplatinisalze.  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_4\text{Cl}_2]\text{Y}_2$ . 1. Chlorid.  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ . — Man bringt weißes [α] oder rotes [β]  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_4]\text{Cl}_2$  mit der ber. Menge Chlorwasser in ein Kölbchen, verschließt sogleich, schüttelt öfters, läßt 2 Tage stehen und engt ein. — Gelblichgrün, blättrig-kristallinisch. — Gef. (α) 36,95% Pt, (β) 38,10 (ber. 37,72). H. WOLFFRAM (*Ueb. aethylaminhaltige Platinbasen, Dissert., Königsberg 1900, 51*).

2. Platochlorid. Bzw. Chloroplatooat.  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_4\text{Cl}_2]\text{PtCl}_4$ . — Aus überschüssigem  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6$  und  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_4]\text{Cl}_2$  oder  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_4][\text{Pt}(\text{NH}_4)\text{Cl}_3]_2$ . — Dunkelgelbe hexagonale in W. zll. Blättchen. A. COSSA (*Z. anorg. Chem.* 2, (1892) 187; *Gazz. chim. ital.* 22, (1892) II, 620).

b) Alkylendiaminverbindungen. [Pt(C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>X<sub>2</sub>]Y<sub>2</sub>.  
 b<sup>1</sup>) Dichlorodiaethylendiaminplatinisalze. [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]Y<sub>2</sub> = RY<sub>2</sub>. 1. Chlorid. RCl<sub>2</sub>. α) Allein. — Man leitet Cl in eine Lsg. von [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>. — Orangegelber kristallinischer Nd. [Nähere Angaben fehlen.] N. S. KURNAKOFF (*Z. anorg. Chem.* **17**, (1898) 227).

β) Mit Diaethylendiaminplatochlorocuproat. RCl<sub>2</sub>·3[Pt(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]CuCl<sub>4</sub>·9H<sub>2</sub>O. Oder mit Diaethylendiaminplatochlorid und -chlorocuproat. RCl<sub>2</sub>·[Pt(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>·6[Pt(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]CuCl<sub>4</sub>·18H<sub>2</sub>O. — S. bei den Tetramminplatosalzen, S. 465.

2. Cuprichlorid. Bzw. Chlorocuproat. RCuCl<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O. — 1. Aus CuCl<sub>2</sub> und konz. RCl<sub>2</sub>-Lsg. — 2. Aus den Mutterlaugen des Rk.-Prod. von CuCl<sub>2</sub> und [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>. — Grünlichgelbe dichroitische Tafeln. Bei 112<sup>0</sup> wasserfrei, trübe und undurchsichtig ohne Farbenwechsel. W. gibt einen schwach gefärbte Lsg., aus der AgNO<sub>3</sub> nur <sup>2</sup>/<sub>3</sub> des Cl fällt (gef. 23.22 u. 23.43 % Cl; ber. 23.32 (= <sup>2</sup>/<sub>3</sub> × 34.98)). Swl. in HCl. KURNAKOFF.

	Berechnet		KURNAKOFF. Gefunden	
		nach	(1)	
Pt	32.02		32.22	
Cu	10.35		10.27	
Cl	34.98	34.69		
H <sub>2</sub> O	2.95	2.76		2.79

b<sup>2</sup>) Dibromodiaethylendiaminplatinibromid. [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>]Br<sub>2</sub> = RBr<sub>2</sub>.  
 Mit Diaethylendiaminplatochromocuproat. RBr<sub>2</sub>·3[Pt(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]CuBr<sub>4</sub>·8H<sub>2</sub>O.  
 Oder mit Diaethylendiaminplatochromid und -chromocuproat. RBr<sub>2</sub>·[Pt(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Br<sub>2</sub>·6[Pt(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]CuBr<sub>4</sub>·16H<sub>2</sub>O. S. bei den Tetramminplatosalzen, S. 466.

b<sup>3</sup>) Dirhodanatoethylendiaminplatinirhodanid. [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(SCN)<sub>2</sub>](SCN)<sub>2</sub>.  
 — Man versetzt eine Lsg. von K<sub>2</sub>Pt(SCN)<sub>6</sub> in h. W. mit 2 Mol. Aethylendiamin. — Der sofort entstehende hellgelbe kristallinische Nd. wird beim Stehen an der Luft braun. Schmp. 141<sup>0</sup>. Unl. in W. und Säuren. L. beim längeren Kochen in Königswasser. — Gef. 35.82% Pt, 23.72 S (ber. 35.59, 23.43). H. GROSSMANN u. B. SCHÜCK (*Ber.* **39**, (1906) 1900).

b<sup>4</sup>) Dichlorodipropylendiaminplatinichlorid. [Pt(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>. — Man leitet Cl in wss. [Pt(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>, wobei die Farbe hellgelb und schließlich orangefarbig wird, dampft ein und krist. aus h. W. um. — 2. Man dampft die Lsg. von 1 Mol. [Pt(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> und 1 Mol. Propylendiamin zur Trockne ein und zerlegt den, wie es scheint, aus zwei verschiedenen Verb. bestehenden Rückstand durch fraktionierte Kristallisation in diese beiden, wodurch man ein weißes [α] und ein gelbes [β] Prod. erhält. Ob isomere Verb. vorliegen, konnte nicht entschieden werden. — 3. Erhitzen des Prod. nach (2, α) oder (2, β) mit Propylendiamin. — 4. Erhitzt man die Verb. mit überschüssigem Propylendiamin über freier Flamme, so scheidet sich aus der nach einiger Zeit erhaltenen Lsg. beim Eindampfen ein graurosa gefärbter Körper aus, der beim Umkristallisieren aus W. heller wird und die ursprüngliche Verb. ist. — Nach (3) bis (4) sollte versucht werden, ein Salz mit 3 Mol. Propylendiamin zu erhalten. — Nach (1) gelbliche prismatisch ausgebildete Kristalle. A. WERNER (*Z. anorg. Chem.* **21**, (1899) 236, 241).



	Berechnet	WERNER.				
		nach (1)	(2, $\alpha$ )	(2, $\beta$ )	(3)	(4)
Pt	39.70	39.61	39.5	39.4	40.03	39.7
N	11.64	11.67				
Cl	29.23				28.8	

b<sup>5</sup>) *Dibromodipropylendiaminplatinichlorid*.  $[\text{Pt}(\text{C}_3\text{H}_6(\text{NH}_2)_2)_2\text{Br}_2]\text{Cl}_2$ . — Man gibt 1 Mol. Br zu wss.  $[\text{Pt}(\text{C}_3\text{H}_6(\text{NH}_2)_2)_2]\text{Cl}_2$ , konz. und krist. aus W. um. — Gelbe, in w. W. ll. Kristalle. — Gef. 33.55% Pt, 9.85 N (ber. 33.50, 9.82). WERNER (a. a. O., 237).

c) *Pyridinverbindungen*.  $[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4\text{X}_2]\text{Y}_2$ . c<sup>1</sup>) *Dichlorotetra-pyridinplatinisalze*.  $[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4\text{Cl}_2]\text{Y}_2 = \text{R}\text{Y}_2$ . 1. *Nitrat*.  $\text{R}(\text{NO}_3)_2$ .  $\alpha$ ) *Allein*.  $\text{R}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . — Man chloriert eine Lsg. von  $[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4](\text{NO}_3)_2$  lange unter Erwärmen. Das Cl wird nur sehr schwer unter Abscheidung von wenig  $\text{RCl}_2$  aufgenommen, sodaß  $[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4](\text{NO}_3)_2$  selbst nach einstündigem Kochen mit überschüssigem Cl beim Abkühlen wieder unverändert auskrist. Erst beim abermaligen Chlorieren unter längerer Erwärmung wird es völlig in die Verb. übergeführt. — Feine Nadeln. Bei 100° wird nur  $\text{H}_2\text{O}$  abgegeben.  $\text{AgNO}_3$  fällt nicht. S. G. HEDIN (*Om pyridinens platinabaser*, Lund 1886, 50; *Lunds Årsskr.* [II] 22, (1886/87) No. 23, 50).

	Berechnet		HEDIN.	
			Gefunden	
Pt	195	26.93	27.20	26.91
2Cl	71	9.81	9.11	
H <sub>2</sub> O	18	2.49		2.39
6N	84	11.60		11.58

$\beta$ )  $\text{R}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{HNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . — 1. Man behandelt das Chlorid mit starker  $\text{HNO}_3$  in der Wärme, wobei sich gelbrote Dämpfe entwickeln, und läßt verdunsten. — 2. Durch Zusatz von  $\text{HNO}_3$  zu  $\alpha$ ). — Hellgelbe große prismatische Kristalle. Entwickelt schon bei 80° nitrose Dämpfe. Gibt bei 100° langsam die 2 Mol.  $\text{HNO}_3$  ab und geht in  $\alpha$ ) über. — Verliert beim Umkristallisieren aus nicht salpetersaurer Lsg. mindestens einen Teil der  $\text{HNO}_3$ . HEDIN (a. a. O., 52).

	HEDIN.					
		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Pt	195	22.47	22.32	22.51	22.48	25.55
20C	240	27.65				27.28
2Cl	71	8.18		8.32		8.59
8N	112	12.90			13.08	
26H	26	3.00				2.96
14O	224	25.80				2.94

$[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4\text{Cl}_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{HNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  868 100.00

2. *Chlorid*.  $\text{RCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . — Man leitet Cl in eine Lsg. von  $[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4]\text{Cl}_2$  und läßt freiwillig verdunsten. — Nadeln. Gibt bei 130°  $\text{H}_2\text{O}$  und Pyridin ab unter B. von  $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{Cl}_4]$ . HEDIN (a. a. O., 48).

	Berechnet		HEDIN.	
			Gefunden	
Pt	195	25.03	24.74	25.13
4Cl	142	18.23	17.67	
2C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N, 7H <sub>2</sub> O	284	36.46		36.44

3. *Platinchloride*. *Bzw. Chloroplatate*.  $\alpha$ ) *Platochlorid*. *Bzw. Chloroplatoat*.  $\text{RPtCl}_4$ . — Bei Einw. von überschüssigem  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6$  auf  $[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4]\text{Cl}_2$  oder einem Derivat dieser Verb. entsteht zunächst  $[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4]\text{PtCl}_6$  [s. dieses],

also das Platinichlorid der Plato-Verb., eine gelblich weiße amorphe Fällung, das sich durch intramolekulare Rk. in die vorliegende Verb., das Platochlorid der Platini-Verb., umwandelt. Die Umwandlung erfolgt bei gewöhnlicher Temp. allmählich, beim Erwärmen sofort. — Ziegelrote Kristalle. A. COSSA (*Atti dei Linc. Rend.* [4] 7, (1891); *Z. anorg. Chem.* 2, (1892) 185).

β) *Platinichlorid. Bzw. Chloroplateat.* RPtCl<sub>6</sub>. — 1. Aus [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>4</sub>]PtCl<sub>6</sub> durch Chlorwasser. Läßt sich infolge seiner verschiedenen Löslichkeit von den isomeren Verbb. trans- und cis-[Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] trennen. HEDIN (*a. a. O.*, 49). — 2. Man läßt eine Lsg. von 1 g [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> in wenig W. mit 50 ccm Chlorwasser in verschlossener Flasche 1 Stunde im Dunkeln stehen, fügt etwas über 1 Mol. H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>-Lsg. (1:10) zu, läßt 12 Stunden stehen, saugt ab und wäscht mit Alkohol. S. M. JÖRGENSEN (*Z. anorg. Chem.* 25, (1900) 367). — Nach (1) braunrote rechtwinklige Prismen, HEDIN; nach (2) orangefarbene glänzende von cm-Länge und mm-Dicke, oft unter nicht ganz geraden Winkeln kreuzweise verwachsen. JÖRGENSEN. Wl. in Wasser. HEDIN. Waschen mit k. W. macht oberflächlich matt. HEDIN.

	Berechnet		nach	HEDIN. Gefunden		JÖRGENSEN.	
				(1)		(2)	
2Pt	390	39.39	39.28	39.16	39.58	39.39	
8Cl	284	28.61			27.63	28.69	

4. *Pentachloropyridinplateat.* R[Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)Cl<sub>5</sub>]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. — Man rührt [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>4</sub>][Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)Cl<sub>5</sub>]<sub>2</sub> mit W. an, sättigt mit Cl, läßt mehrere Tage in verschlossener Flasche unter zeitweiligem Schütteln stehen, trennt durch Schlämmen mit k. W. vom Ausgangs-Prod. und trocknet über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — Scharlachrote kurze dicke in k. W. fast unl. Prismen und Tafeln. — Gef. 38.44% Pt, 27.63 Cl (ber. 38.46, 28.01). JÖRGENSEN.

c<sup>2</sup>) *Dibromotetrapyridinplatininitrat.* [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. α) *Allein.* — 1. Man behandelt [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>4</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit Br, krist. zur Reinigung von nicht veränderter Ausgangs-Verb., die sich früher ausscheidet, um und trocknet (wie auch bei (2) und (3)) im Exsikkator. — 2. Man erwärmt [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>4</sub>]Br<sub>2</sub> mit verd. HNO<sub>3</sub>, filtriert von dem zuerst ausgeschiedenen unbedeutenden hellbraunen Pulver ab und läßt freiwillig verdunsten. — 3. Durch Behandlung von β) mit Pyridin. — Braune tafelförmige, schnell verwitternde Kristalle. Riecht beim Erhitzen nach Br. Erhitzt man längere Zeit auf 100° und löst dann, so erhält man nach dem Konz. [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>4</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und ein nicht näher untersuchtes Salzgemisch. Sll. in W. AgNO<sub>3</sub> fällt aus der Lsg. nur die Hälfte des Br (gef. 10.41%, ber. 10.03). HEDIN (*a. a. O.*, 51, 54).

	Berechnet		nach	HEDIN. Gefunden	
				(1)	
Pt	24.53		24.60		10.73
N	10.56				
Br	20.07		19.82		

β) [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·HNO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O. — Aus [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>4</sub>]Br<sub>2</sub> und HNO<sub>3</sub>. Man erhält bei Anwendung von starker Säure und beim Erhitzen einen reichlichen Nd.; beim Eindunsten des Filtrats [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>4</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und ein Gemisch von andern Prodd. Bei vorsichtigem Zusatz der starken Säure ohne Erwärmen krist. zunächst [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>4</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in geringerer Menge, dann die Verb. — Gelbbraune Kristalle. Wird an der Luft dunkler braun unter Entw. eines schwachen Geruchs nach sauren Gasen. Erhitzen zers. noch leichter. AgNO<sub>3</sub> fällt das Br zum Teil. Pyridin bildet α). HEDIN (*a. a. O.*, 54).

				HEDIN.		
Pt	195	21.38	21.47	21.51		
20C	240	26.32				26.90
2Br	160	17.54		17.59		
7N	98	10.75			11.05	10.88
27H	27	2.96				
12O	192	21.05				3.24

$[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4\text{Br}_2](\text{NO}_3)_2, \text{HNO}_3, 3\text{H}_2\text{O}$  912 100.00

d) Dichlorotetramethylpseudolutidostyriplatinchlorid. *Mit 2 Mol. Chlorwasserstoff.*  $[\text{Pt}(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ . *Mit 2HCl. [?]* — Man krist. Methylpseudolutidostyriplatinchlorhydrat-Platinchlorid,  $2\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO.HCl.PtCl}_4$ , mit 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  oder mit 2 Mol.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  aus h. W. um. — Hellrote lange Nadeln; nach etwaigem nochmaligen Umkristallisieren völlig rein. A. HANTZSCH (*Ber.* 17, (1884) 1030).

	Berechnet	HANTZSCH. Gefunden
Pt	20.5	20.3
C	40.0	39.8
H	4.8	5.0

An dieser Stelle wären die Verb. von  $\text{PtCl}_4$  mit zyklischen, 2 oder mehr At. N enthaltenden Polyaminen, die bei den Verb. des Typus  $[\text{PtA}_4\text{X}_4]$  angeführt sind, einzuordnen, falls das betreffende Amin als koordinativ zweiwertig aufzufassen wäre. Eine Entscheidung aus Angaben der Autoren erscheint bis jetzt nicht möglich.

## B. Verbindungen des Typus $[\text{PtA}_4\text{XY}]\text{Z}_2$ .

### B<sup>1</sup>. Ammoniakverbindungen.

Übersicht: X in  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{XY}]\text{Z}_2$  ist a) bis c) OH, S. 681. — d)  $\text{NO}_2$  und  $\text{NO}_3$ , S. 687. — e) Halogen, S. 688.

#### a) Hydroxonitratotetramminplatinisalze.

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})(\text{NO}_3)]\text{Z}_2 = \text{RZ}_2$ . 1. *Nitrat.*  $\text{R}(\text{NO}_3)_2$ . — Nach GERHARDT *sesquisalpetersaures Diplatinammin.* Nach C. W. BLOMSTRAND (*Ber.* 4, (1871) 49) und nach CLEVE *Hydroxylonitratoplatinindiamminnitrat* mit der Formel  $(\text{OH})(\text{NO}_3)\text{Pt}[(\text{NH}_3)_2.\text{NO}_3]_2$ . Nach ODLING (*Ber.* 3, (1870) 687)  $(\text{NO}_3)_2\text{OPt}_2(\text{H}_5\text{N}_2)_4.4\text{HNO}_3$ , aq. — 1. Man erwärmt  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$  [oder  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ , CLEVE (*Acta Upsal.* 6, (1866) V, 66)] mit konz.  $\text{HNO}_3$ , bis sich keine roten Dämpfe mehr entwickeln, löst das himmelblaue Pulver [aller Wahrscheinlichkeit nach  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2](\text{NO}_3)_2$ , CLEVE], das bei fortgesetztem Kochen die Farbe verliert, in sd. W., läßt erkalten, GERHARDT (*Ann.* 76, (1850) 315), und krist. mehrmals um. CLEVE. — 2. Man erwärmt  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$  mit  $\text{HNO}_2$  enthaltender  $\text{HCl}$  und zers. die himmelblauen (zu verd. Lsg. grün) Oktaeder mit W., wobei sie sich unter Entw. von  $\text{HNO}_2$  sofort entfärben. B. GERDES (*J. prakt. Chem.* [2] 26, (1882) 271). — 3. Man behandelt  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2](\text{NO}_3)_2$  mit k. Wasser. GERDES (*a. a. O.*, 271, 273). — 4. Man kocht  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{J}_2](\text{NO}_3)_2$  mit  $\text{AgNO}_3$  längere Zeit (sonst scheidet sich  $\text{AgJ}$  nicht vollständig ab), läßt das Filtrat erkalten und krist. mehrmals um. CLEVE. — Weiße, GERDES, CLEVE, farblose, GERHARDT, kurze sehr schiefe Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung, gewöhnlich sehr platt, sodaß sie als sechsseitige Tafeln erscheinen. GERHARDT; CLEVE. Erhitzen zers. plötzlich wie eine organische Nitroverbindung. Träge und wl. in k., leichter l. in h. W.; weniger l. in  $\text{HNO}_3$ . GERHARDT.  $\text{NH}_3$  scheidet nur  $\frac{1}{3}$  des  $\text{NO}_3$  unter B. von  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2$  ab.  $\text{KOH}$

und NH<sub>3</sub> fällen die gesättigte Lsg. weder in der Kälte noch beim Erwärmen. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bildet auf der Oberfläche der Fl. Flocken und Häutchen, die u. Mk. als verworrene Nadeln erscheinen. GERHARDT. Ueberschüssiges (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bildet [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]CO<sub>3</sub>. CLEVE. HNO<sub>3</sub> gibt in der Lsg. nach einigen Sekunden einen kristallinischen Nd. Konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> löst zur farblosen Fl., die bei Zusatz von W. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O abscheidet. HCl bildet nach einiger Zeit einen weißen schweren kristallinischen Nd. aus mkr. Säulen, der sich beim Kochen noch vermehrt, GERHARDT, ein Salz, daß außer im H<sub>2</sub>O-Gehalt mit [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> isomer, aber nicht identisch ist. CLEVE. NH<sub>4</sub>Cl fällt nicht. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> liefert RC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> und Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> spalten <sup>2</sup>/<sub>3</sub> des NO<sub>3</sub> unter B. von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)]NO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O ab. K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> entfernt nur <sup>1</sup>/<sub>3</sub> des NO<sub>3</sub> unter B. von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Auch die durch K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> erhaltene schwere gelbe kristallinische Fällung weist NO<sub>3</sub> auf. GERHARDT.

		GERHARDT.	CLEVE.	GERDES	CLEVE.
		(1)	(1)	(2)	(3)
Pt	198	41.21	42.00	42.29	41.93
13H	13	2.77	2.88	3.00	3.02
7N	98	20.90	21.18	20.87	20.42
100	160	34.12			
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (OH)(NO <sub>3</sub> )](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		469	100.00		

2. *Pyrophosphat*. R<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O. — Nach CLEVE *Hydroxyloxynitratoplatinindiamminpyrophosphat*. — Man versetzt eine h. Lsg. von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)]NO<sub>3</sub> mit wss. Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (bei umgekehrter Arbeitsweise erhält man dünne rhombische, nicht näher untersuchte Tafeln) und trocknet bei 100°, wodurch das zwischen Papier gepreßte Prod. noch 1.5% an Gew. verliert. — Weiße Kristallwarzen. — Gef. 44.53% Pt, 16.59 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (ber. 44.88, 16.09). CLEVE (*a. a. O.*, 70).

3. *Oxalat*. RC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. — Nach GERHARDT *sesquisalpetersaures oxalsaures Diplatinamin*. — Man fällt das Nitrat mit Ammoniumoxalat und trocknet bei 130°. — Weiße, in h. und k. W. unl. Flocken. — Gef. 45.50% Pt, 16.19 N, 3.03 H, 5.53 C (ber. 45.72, 16.16, 3.00, 5.54). GERHARDT (*a. a. O.*, 316).

#### b) Hydroxohalogenotetramminplatinisalze. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)Y]Z<sub>2</sub>.

b<sup>1</sup>) *Hydroxochlorotetramminplatinisalze*. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)Cl]Z<sub>2</sub> = RZ<sub>2</sub>. 1. *Nitrat*. R(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. — *Raewsky's Nitrat*. Nach C. W. BLOMSTRAND (*Ber.* 4, (1871) 49) und CLEVE *Hydroxychloroplatinindiamminnitrat* mit der Formel (OH).Cl.Pt.(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Nach GERHARDT *sesquisalpetersaures salzsaures Diplatinamin*. Nach W. ODLING (*Chem. N.* 21, (1870) 291; *Proc. Roy. Inst.* 6, (1872) 176; *Ber.* 3, (1870) 687) Cl<sub>2</sub>O.Pt<sub>2</sub>(H<sub>3</sub>N<sub>2</sub>)<sub>4</sub>.4HNO<sub>3</sub>, aq. — 1. Man kocht [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub> mit überschüssiger HNO<sub>3</sub>, bis sich keine roten Dämpfe mehr entwickeln, läßt etwas erkalten, trennt die abgeschiedenen weißen Körner von der Mutterlauge, löst in sd. W., läßt die Lsg. in der Leere neben H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verdunsten, krist. viermal um und trocknet bei 120°. RAEWSKY (*Compt. rend.* 23, (1846) 253; *Ann.* 68, (1848) 318; *J. prakt. Chem.* 100, (1867) 31). Vgl. Darst. (1) von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. — 2. Man kocht [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> mit AgNO<sub>3</sub>, filtriert heiß und krist. das beim Erkalten anschließende Salz aus h. W. um. Bei zu wenig AgNO<sub>3</sub> entsteht [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. GERHARDT (*a. a. O.*, 313). — 3. Man kocht [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit reichlich 1 Mol. AgNO<sub>3</sub> [und etwas HNO<sub>3</sub>, HADOW (*J. Chem. Soc.* [2] 4, (1866) 345)], filtriert heiß und krist. das sich beim Erkalten absetzende sandige Pulver aus h. W. um. CLEVE (*a. a. O.*, 101).

Nach (1) weiße glänzende dünne Blätter oder Schuppen. RAEWSKY. Nach (2) glänzende kleine harte rhombische Tafeln. GERHARDT. Nach (3) mkr. kurze schiefe sechsseitige Tafeln. CLEVE. — Verliert beim Erhitzen

H<sub>2</sub>O unter schwacher Verpuffung, während NH<sub>4</sub>Cl sublimiert und Pt zurückbleibt. RAEWSKY. — Träge l. in k., leichter l. in h. Wasser. CLEVE. — KOH färbt erst beim Kochen gelb und entwickelt NH<sub>3</sub>. RAEWSKY. Ueberschüssige konz. HNO<sub>3</sub> liefert [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)Cl(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. CLEVE. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder Alkalisulfat fällt nicht. RAEWSKY. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bildet erst nach einiger Zeit einige kristallinische Flocken. GERHARDT. HCl fällt weißes, RAEWSKY, kristallinisches [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>. GERHARDT. Ueberschüssiges NH<sub>4</sub>Cl bildet RCl<sub>2</sub>. CLEVE; HADOW. Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> fällt kleine glänzende Nadeln, RAEWSKY, scheidet erst beim Reiben Kristallflocken ab, die sich wie Ammoniummagnesiumphosphat an die Gefäßwänden anhängen. GERHARDT. Alkalikarbonate fallen weiß, kristallinisch. RAEWSKY. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> gibt einen weißen Nd., beim Kochen RCO<sub>3</sub>,H<sub>2</sub>O. CLEVE. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> fällt weiß, käsig. GERHARDT. Essig-, Wein- oder Bernsteinsäure für sich oder als Alkalisalze fallen nicht. RAEWSKY. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> fällt weißes, RAEWSKY, kristallinisches RC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CLEVE; K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> gelbes, RAEWSKY, RCrO<sub>4</sub>; K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ein orangegelbes Pulver [s. RC<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]. CLEVE. AgNO<sub>3</sub> trübt die Lsg. in der Kälte nicht, RAEWSKY, selbst nicht bei kürzerem Kochen. Bei 10-stündigem Kochen scheiden sich nur  $\frac{2}{3}$  des Cl als AgCl ab. CLEVE. K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> gibt einen grünen Nd. von mkr. kleinen Nadeln und gelben regulären Oktaedern. Beim Kochen mit der Mutterlauge hinterbleibt grünes [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub> (gef. 64.94% Pt, 23.04 Cl; ber. 65.35, 23.42), während das h. Filtrat beim Erkalten K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> abscheidet. Gleichzeitig bildet sich ein braunes Kristallpulver in geringer Menge. CLEVE. Verd., mit HNO<sub>3</sub> stark angesäuerte PtCl<sub>2</sub>-Lsg. erzeugt mit der wss. Lsg. der Verb. eine schön kupferfarbene moosartige dem Kaliumplatinocyanid sehr ähnliche Masse. HADOW.

	RAEWSKY.						GERHARDT. CLEVE.		
	(1)						(1)	(2)	(3)
Pt	198	44.75	43.49	43.82	44.17	44.10	44.67	44.67	44.57
Cl	35.5	8.02	7.65	7.68	8.00	8.00	8.00	8.24	7.93
13H	13	2.93	2.72	2.76	2.73	2.73		2.94	3.05
6N	84	18.98	20.57	20.44	19.54	19.00		18.92	17.99
7O	112	25.32							

[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)Cl](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 442.5 100.00

RAEWSKY's Formel enthält 1 At. H weniger und  $\frac{1}{2}$  At. O mehr als obige. GERHARDT's erste Analyse war mit einem von RAEWSKY selbst dargestellten Salze ausgeführt.

2. *Chlorid*. RCl<sub>2</sub>. — *Hadow's Chlorid*. HADOW gibt dieselbe Formel minus  $\frac{1}{2}$  Mol. H<sub>2</sub>O. Nach C. W. BLOMSTRAND (Ber. 4, (1871) 49) und CLEVE *Hydroxychloroplatinindiamminchlorid* mit der Formel (OH).Cl.Pt[(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. Nach ODLING Cl<sub>2</sub>OPt<sub>2</sub>(H<sub>3</sub>N)<sub>4</sub>. 4HCl. — Man versetzt die h. konz. Lsg. des Nitrats mit überschüssiger Lsg. von NH<sub>4</sub>Cl, CLEVE (a. a. O., 58), HADOW, und trocknet bei 100°. CLEVE. — Schneeweißer Nd. von kurzen rhombischen, in W. zwl. Prismen. CLEVE; HADOW. — Gef. 50.25% Pt, 26.74 Cl (ber. 50.83, 27.33). CLEVE.

3. *Bromid*. RBr<sub>2</sub>. — Nach CLEVE *Hydroxychloroplatinindiamminbromid*. — Aus dem Nitrat und NH<sub>4</sub>Br. Trocknen bei 100°. — Weißer oder schwach gelber Nd. aus undeutlich ausgebildeten, schief zugespitzten Prismen. — Gef. 41.63% Pt, 7.37 Cl, 33.44 Br (ber. 41.37, 7.41, 33.44). CLEVE (a. a. O., 59).

4. *Karbonat*. RCO<sub>3</sub>,H<sub>2</sub>O. — Nach CLEVE *Hydroxychloroplatinindiamminkarbonat*. — 1. Man fällt das Nitrat mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. In verd. Lsgg. erscheint der Nd. erst nach 24 Stunden und ist dann käsig. RAEWSKY (Compt. rend. 24, (1847) 1154; Ann. Chim. Phys. [3] 22, (1848) 278; Ann. 68, (1848) 319). Beim Kochen wird er kristallinisch. CLEVE (a. a. O., 104). — 2. Die Lsg. von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(Cl<sub>2</sub>)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> gibt mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> einen weißen Nd., der beim Kochen mit sehr überschüssigem

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dicht und kristallinisch wird. Man filtriert heiß, wäscht mit h. W. und trocknet bei 120°. CLEVE. — Weiß, körnig. RAEWSKY. Farblose mkr. kurze dicke Prismen, deren Enden durch eine Fläche abgestumpft sind; in Masse weiß oder schwach gelb. Zers. sich bei 140° bis 150° unter Graufärbung. CLEVE.

		RAEWSKY (1)				
	Pt	198	49.93	49.00	49.70	49.75
	4N	56	14.13		14.70	
	Cl	35.5	8.95	9.00	9.00	
	CO <sub>2</sub>	44	11.10		11.00*	
	15H	15	3.78	2.97	3.00	3.00
	3O	48	12.11			
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (OH)Cl]CO <sub>3</sub> ,H <sub>2</sub> O		396.5	100.00			
CLEVE.						
Pt	49.55		49.48		49.77	
N		13.91				
Cl	8.99		9.15		8.91	
CO <sub>2</sub>		11.56		11.52		12.13
H		3.79		3.89		3.95

RAEWSKY'S Formel enthält 3 At. H und 1/2 At. O weniger als die obige CLEVE'S. — \*) Ber. von JÖRGENSEN aus den für C (ber. 2.98) gef. Werten 2.98, 3.00, 3.00.

5. *Oxalat*. RC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. — Man fällt die Nitrat-Lsg. mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. RAEWSKY; GERHARDT (*a. a. O.*, 313); CLEVE (*a. a. O.*, 106). — Weißes körnig-kristallinisches Pulver. RAEWSKY. Gelblich weißer kristallinischer Nd. GERHARDT. Schneeweißes Pulver aus farblosen durchscheinenden Prismen. CLEVE. Wird bei 120°, RAEWSKY, GERHARDT, nach dem Trocknen über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 100° nicht verändert. CLEVE. Swl. selbst in w. Wasser. RAEWSKY.

	Berechnet von					
	GERHARDT	und CLEVE.	RAEWSKY.	GERHARDT.	CLEVE.	
Pt	197.88	48.70	47.00	47.20	48.33	48.59
4N	56.00	13.77	13.51			
13H	13.00	3.20	2.74	2.73	3.33	3.20
Cl	35.46	8.73	8.85	8.89		8.74
2C	24.00	5.90	5.20	5.35	5.64	5.74
5O	80.00	19.70				
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (OH)Cl]C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		406.34	100.00			

6. *Chromate*. α) RCrO<sub>4</sub>. — Nach CLEVE *Hydroxychloroplatindiamminchromat*. — Aus wss. K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> durch das Nitrat sofort. Trocknen bei 100°. — Zitronengelbes schweres fast unl. Pulver aus mkr. rhombischen Tafeln. CLEVE (*a. a. O.*, 107).

β) RCr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. — CLEVE (*a. a. O.*, 99) gibt die Zus. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> an und erwähnt in seiner Zusammenstellung der Tetramminplatini-Verbb. (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 10, (1872) No. 9, 9) das Salz nicht. Doch läßt die Darstellungsweise wohl keinen Zweifel, daß obige Formel die richtige ist. S. M. JÖRGENSEN (*ds. Handb.*, 6. Aufl., III, 1189). — Sogleich aus h. konz. Lsgg. von K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> und dem Nitrat. Trocknen bei 100°. — Orangeroter schwerer kristallinischer Nd., der mkr. dünne sechs- oder achtseitige Blätter erkennen läßt. CLEVE.

6, α)	CLEVE.		6, β)	CLEVE.				
Pt	198	45.51	45.05	Pt	198	36.97	37.81	37.76
Cl	35.5	8.15	8.14	Cl	35.5	6.63	6.64	
Cr	52.5	12.07	12.01	2Cr	107	19.61		19.83
4NH <sub>3</sub> ,OH,O <sub>4</sub>	149	34.27		4NH <sub>3</sub> ,OH,O <sub>7</sub>	197	36.79		
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (OH)Cl]CrO <sub>4</sub>		435	100.00	[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (OH)Cl]Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>		535.5	100.00	

b<sup>2</sup>) *Hydroxybromotetramminplatinisalze*. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)Br]Z<sub>2</sub> = RZ<sub>2</sub>. 1. Nitrat. R(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. — Nach CLEVE *Hydroxylobromoplatindiamminnitrat*. — Man fällt aus [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> durch AgNO<sub>3</sub> die Hälfte des Br aus. — Strohgelbes glänzendes Kristallpulver aus mkr. schiefen kurzen Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung, gewöhnlich so platt, daß sie sechsseitigen Tafeln ähnlich sehen. Verliert nichts bei 100°; detoniert in stärkerer Hitze wie feuchtes Schießpulver. Swl. in k., zll. in h. W. HNO<sub>3</sub> liefert [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)Br](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, HCl im Ueberschuß zitronengelbes [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>ClBr]Cl<sub>2</sub>. Ueberschüssige Oxalsäure bildet unter Entw. von CO<sub>2</sub> ein zitronengelbes Kristallgemenge von mehreren Salzen. Die Mutterlauge gibt beim Eindampfen und Abkühlen indigoblaue sechsseitige Tafeln [wohl von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, S. M. JÖRGENSEN (*ds. Handb.*, 6. Aufl., III, 1149)]. Die davon getrennte Mutterlauge liefert neben H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ziemlich große flache Prismen, wahrscheinlich von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 2H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [s. dieses]. AgNO<sub>3</sub> fällt erst bei mehrstündigem Kochen AgBr sehr langsam. CLEVE (*Acta Upsal.* 6, (1866) V, 103).

	CLEVE.			
Pt	198	40.64	40.20	40.53
13H	13	2.67		
Br	80	16.43		16.65
6N	84	17.25		
7O	112	23.01		16.78
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (OH)Br](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	487	100.00		

2. Chlorid. RCl<sub>2</sub>. — Nach CLEVE (*a. a. O.*, 60) *Hydroxylobromoplatindiamminchlorid*. — Aus h. Lsgg. von R(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und NH<sub>4</sub>Cl. Trocknen über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — Hellgelber schwerer Nd. aus mkr. kurzen vierseitigen rhombischen, durch eine Fläche quer abgestumpften Prismen. HCl führt beim Kochen hauptsächlich in [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>ClBr]Cl<sub>2</sub> (gef. 44.03% Pt, 16.88 Br, 22.2 Cl; ber. Zahlen s. bei der Verb.) über. CLEVE.

3. Bromid. RBr<sub>2</sub>. — Nach CLEVE *Hydroxylobromoplatindiamminbromid*. — Man vermischt h. Lsgg. von NH<sub>4</sub>Br und von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)Br](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, läßt erkalten und trocknet über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — Brandgelbes Pulver aus kurzen rhombischen quer abgestumpften Prismen. Swl. in Wasser. CLEVE (*a. a. O.*, 59).

2.		CLEVE.		3.		CLEVE.	
Pt	198	45.62	45.40	Pt	198	37.85	37.41
4NH <sub>3</sub> ,OH	85	19.63		4NH <sub>3</sub> ,OH	85	16.26	
Br	80	18.43	18.70	3Br	240	45.89	46.03
2Cl	71	16.32	16.32				
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (OH)Br]Cl <sub>2</sub>	426	100.00		[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (OH)Br]Br <sub>2</sub>	523	100.00	

4. Oxalat. RC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. — Man fällt die Nitrat-Lsgg. mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. — Gelbweißer seidenglänzender Nd. aus mkr. Nadeln. Bei 100° unverändert. CLEVE (*a. a. O.*, 106).

	Berechnet		CLEVE.	
			Gefunden	
Pt	197.88	43.89	43.89	
13H	13.00	2.88		2.90
Br	79.97	17.74	17.58	
2C	24.00	5.32		5.01

b<sup>3</sup>) *Hydroxojodotetramminplatinisalze*. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)J]Z<sub>2</sub> = RZ<sub>2</sub>. 1. Sulfat. RSO<sub>4</sub>,H<sub>2</sub>O. — Man löst [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]SO<sub>4</sub>,  $\left[ \begin{matrix} J \\ (NH_3)_3 \end{matrix} Pt \begin{matrix} NH \\ NH \end{matrix} Pt \begin{matrix} J \\ (NH_3)_3 \end{matrix} \right] SO_4$  [s. bei den mehrkernigen Platiaken] in 3% ig. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, erwärmt bis zur lebhaften Entw. von O auf dem Wasserbade und trennt durch Abschlämmen von Nadeln von

[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>]SO<sub>4</sub>. — Rotbraune mkr. Kubooktaeder. Bei 100° unverändert. Swl. in sd. W. BaCl<sub>2</sub> fällt SO<sub>4</sub> vollständig. O. CARLGREN u. P. T. CLEVE (*Z. anorg. Chem.* 1, (1892) 68).

	Berechnet	CARLGREN u. CLEVE.	
		Gefunden	
Pt	37.40	37.47	37.64
N	10.77		11.05
J	24.34	24.48	
SO <sub>3</sub>	15.38		15.45

2. *Jodid mit Dijodotetramminplatinijodid.* RJ<sub>2</sub>[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>J<sub>2</sub>]J<sub>2</sub>. — S. bei den Dijodotetramminplatinisalzen S. 677.

c) *Hydroxoacetatotetramminplatinisalze.*  
 [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)]Z<sub>2</sub> = RZ<sub>2</sub>. 1. *Nitrat.* R(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. — Aus den Lsgg. von RSO<sub>4</sub> und der ber. Menge Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in sd. W. nach dem Filtrieren beim Erkalten. — Weißes schweres kristallinisches Pulver aus kleinen, aber gut ausgebildeten rhombischen und sechsseitigen Tafeln. Fängt beim Erhitzen Feuer und brennt wie Pulver. Zll. in w. W., wl. in kaltem. P. T. CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 7, (1868) No. 7, 19 [II]).

		CLEVE.	
Pt	42.47	42.22	
H	3.44		3.76
C	5.15		5.50
N	18.03		17.79
O	30.91		
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (OH)(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> )](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		100.00	

2. *Sulfat.* RSO<sub>4</sub>·1½H<sub>2</sub>O. — Man erhitzt längere Zeit die Lsg. ber. Mengen von AgC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub> und [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>]SO<sub>4</sub>, wobei AgBr vollständig ausfällt und Essigsäure mit den W.-Dämpfen fortgeht, verdunstet zur Entfernung der letzten Spuren Br die Lsg. mehrere Male unter Wiederlösen in W., filtriert, verdunstet, löst die farblose M. in möglichst wenig W. und läßt über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> stehen. — Farblose wasserklare glänzende Kristalle, die spitze Rhomboeder mit abgestumpften Spitzen zu sein scheinen. An der Luft und bei 100° unverändert. Sll. in k. und h. Wasser. CLEVE.

		CLEVE.	
Pt	42.56	42.51	
C	5.16		5.05
SO <sub>3</sub>	17.21	16.91	
H	4.09		4.11
N + O	30.98		31.42
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (OH)(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> )]SO <sub>4</sub> ·1½H <sub>2</sub> O		100.00	

3. *Chlorid.* RCl<sub>2</sub>. *Wasserfrei oder mit ½ Mol. H<sub>2</sub>O.* — Da die für C gef. zu hohe Zahl vielleicht auf die Ggw. von überschüssiger Essigsäure zurückzuführen ist, bleibt es zweifelhaft, ob das Salz wasserfrei oder mit H<sub>2</sub>O krist. — Man mischt ber. Mengen RSO<sub>4</sub> und BaCl<sub>2</sub> in festem Zustande, übergießt mit sd. W., filtriert, konz. und reinigt durch Umkristallisieren. — Weiße feine wrr zu Ballen vereinigte Nadeln. Sll. in Wasser. CLEVE (II, 17).

		CLEVE.	
Pt	46.91	46.63	
N	13.28		13.41
C	5.69		6.50
Cl	16.81	16.83	
H	4.03		4.29
O	13.28		
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (OH)(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> )]Cl <sub>2</sub> ·½H <sub>2</sub> O		100.00	



4. *Platinochlorid. Bzw. Chloroplatinat.*  $\text{RPtCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . — Man vermischt w. konz. Lsgg. von  $\text{RCl}_2$  und von  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6$  und preßt zwischen Papier ab. — Orangerote glänzende Nadeln. In Farbe und Aussehen ähnlich  $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ . Zll. in Wasser. CLEVE (II, 18).

		CLEVE.	
C	3.99		3.19
Pt	49.42	49.74	
Cl	23.61	23.59	
H	3.00		4.00
N + O	19.98		16.68
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)]\text{PtCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$		100.00	

5. *Dichromat.*  $\text{RCr}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . — Aus  $\text{RCl}_2$  und  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Pressen zwischen Papier. — Orangegelber Nd. aus dünnen flachen sechsseitigen Tafeln. CLEVE (II, 21).

	Berechnet	CLEVE. Gefunden	
Pt	34.30	34.17	
C	3.30		3.73
$\text{CrO}_3$	34.84	35.41	
H	3.12		2.92

d) *Nitrito- und Nitratohalogenotetramminplatinisalze.*  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)\text{Y}]\text{Z}_2$  und  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)\text{Y}]\text{Z}_2$ . d<sup>1</sup>) *Nitritojodotetramminplatininitrat.*  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)\text{J}](\text{NO}_3)_2$ . — Nach CLEVE *Nitritojodoplatindiammininitrat.* — Beim Erwärmen von  $[(\text{NH}_3)_3\overset{\text{J}}{\text{Pt}}\overset{\text{NH}}{\text{NH}}\overset{\text{J}}{\text{Pt}}(\text{NH}_3)_3]\text{J}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [s. bei den mehrkernigen Platiaken] mit verd.  $\text{HNO}_3$  (1:1 Vol.) erhält man unter reichlicher Entw. von Joddämpfen schließlich ein braunes Kristallpulver, das man aus h. W. umkrist. — Braune Kristalle, u. Mk. goldgelbe rechtwinklige Tafeln. Bei 100° unverändert; verpufft bei stärkerem Erhitzen wie Schießpulver unter Abgabe violetter Dämpfe. Zll. in h. W. Aus der sehr stark braungelben Lsg. fällt  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  braune Flocken;  $\text{HCl}$  ein schweres braunes Pulver;  $\text{KJ}$  graphitähnliches  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{J}_2]\text{J}_2$  (gef. 25.22% Pt, ber. 25.56).  $\text{KMnO}_4$  wird entfärbt.  $\text{AgNO}_3$  fällt erst beim Sieden langsam  $\text{AgJ}$ .  $\text{Hg}$  entfärbt die Lsg. der Verb. vollständig beim Schütteln unter Abscheidung von  $\text{Hg}_2\text{I}_2$ . CLEVE (II, 4).

		CLEVE.		
Pt	198	35.16	34.86	35.08
12H	12	2.13	2.22	2.21
J	127	22.56	22.74	22.38
7N	98	17.41	16.92	17.20
8O	128	22.74		
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)\text{J}](\text{NO}_3)_2$		563	100.00	

d<sup>2</sup>) *Nitratochlorotetramminplatinisalze.*  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)\text{Cl}]\text{Z}_2 = \text{RZ}_2$ . 1. *Nitrat.*  $\text{R}(\text{NO}_3)_2$ . — Nach CLEVE *Nitratochloroplatindiammininitrat.* — Man gießt die sd. konz. Lsg. von  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})\text{Cl}](\text{NO}_3)_2$  in überschüssige konz.  $\text{HNO}_3$  und trocknet zwischen Papier neben  $\text{NaOH}$  und bei 120°. — Schweres kristallinisches Salz aus mkr. rhombischen von Domenflächen begrenzten Prismen. W. zers. zu  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})\text{Cl}](\text{NO}_3)_2$ . P. T. CLEVE (*Acta Upsal.* 6, (1866) V, 70 [I]).

		CLEVE.	
Pt	198	40.60	40.66
12H	12	2.46	2.67
Cl	35.5	7.28	7.18
7N	98	20.11	19.22
9O	144	29.55	
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)\text{Cl}](\text{NO}_3)_2$		487.5	100.00

2. *Sulfat*. RSO<sub>4</sub>,H<sub>2</sub>O. — Nach CLEVE *Nitratchloroplatinindiamminisulfat*. — Man reibt [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)Cl](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zusammen, verd. die farblose Lsg., die unter Entw. von N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Dämpfen entsteht, mit W. und trocknet bei 100°. — Weiße kleine fast taflige Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung. Wl. in k., zll. in h. W. Ueberschüssiges NH<sub>4</sub>Br liefert rote Kristalle von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>]Br<sub>2</sub> (gef. 34.34 % Pt, 50.59 Br (nebst 1.72 Cl); ber. 33.78, 53.84). CLEVE (I, 75).

				CLEVE.
Pt	198	41.45	41.02	41.00
Cl	35.5	7.43		7.40
SO <sub>3</sub>	80	16.76	17.05	
14H	14	2.93		
N <sub>5</sub> O <sub>5</sub>	150	31.43		2.93
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> )Cl]SO <sub>4</sub> ,H <sub>2</sub> O	477.5	100.00		

d<sup>3</sup>) *Nitratobromotetramminplatinisalz*. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)Br]Z<sub>2</sub> = RZ<sub>2</sub>. 1. *Nitrat*. R(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. — Nach CLEVE *Nitratobromoplatinindiamminnitrat*. — Man gießt die sd. gesättigte Lsg. von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)Br](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in überschüssige konz. HNO<sub>3</sub>, preßt zwischen Papier und trocknet neben NaOH und bei 100°. — Stark citronengelbes schweres Pulver von schiefen rhombischen Prismen mit Domenflächen am Ende. W. spaltet N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ab und führt in [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)Br](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> über. CLEVE (I, 71).

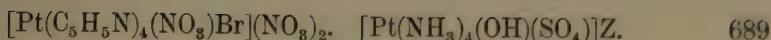
			CLEVE.
Pt	198	37.21	36.97
12H	12	2.26	2.31
Br	80	15.05	15.33
7N	98	18.43	18.61
8O	144	27.05	
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> )Br](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	532	100.00	

2. *Sulfat*. RSO<sub>4</sub>,H<sub>2</sub>O. — Nach CLEVE *Nitratobromoplatinindiamminisulfat*. — Man reibt [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)Br](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zusammen, wobei sich N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Dämpfe entwickeln, verd. die klare gelbe Lsg. mit W. und trocknet die sich allmählich abscheidende Verb. bei 100°. — Gelbe kleine dünne platte Prismen mit Domenflächen am Ende oder dünne rhombische Tafeln. CLEVE (I, 76).

			CLEVE.	
Pt	198	37.93	37.34	37.62
5N	70	13.42		12.82
Br	80	15.33		15.32
SO <sub>3</sub>	80	15.33	16.52	
14H	14	2.68		
5O	80	15.33		
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> )Br]SO <sub>4</sub> ,H <sub>2</sub> O	522	100.00		

e) *Halogenhalogenotetramminplatinisalz*. e<sup>1</sup>) *Chlorobromotetramminplatinichlorid*. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>ClBr]Cl<sub>2</sub>. — Nach CLEVE *Bromochloroplatinindiamminchlorid*. — Man versetzt die sd. Lsg. von — 1. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]Br<sub>2</sub>, — 2. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> oder — 3. (besser) die sd. Lsg. von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)Br](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit viel rauchender HCl und trocknet über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und bei 100°. — Gelbes undeutlich kristallinisches schweres Pulver. CLEVE (I, 55, 56, 57).

			(1)	CLEVE.	(3)
Pt	198	43.76	44.75	42.94	43.61
4NH <sub>3</sub>	68	15.04			
Br	80	17.68	14.29	19.32	17.33
3Cl	106.5	23.52	25.75	22.48	23.37
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ClBr]Cl <sub>2</sub>	452.5	100.00			

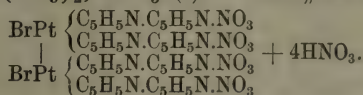


e<sup>2</sup>) *Chlorojodotetramminplatinichlorid*. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl]Cl<sub>2</sub>. — Man versetzt  $\left[ \begin{smallmatrix} J \\ (NH_3)_3 \end{smallmatrix} Pt \begin{smallmatrix} NH_2 \\ NH_2 \end{smallmatrix} Pt \begin{smallmatrix} J \\ (NH_3)_3 \end{smallmatrix} \right] (NO_3)_4$  [s. bei den mehrkernigen Platiaken] — 1. mit einem starken Ueberschuß von HCl, wobei sich die Verb. ohne Entw. von Gas bildet, — 2. mit NH<sub>4</sub>Cl, wobei sich NH<sub>3</sub> entwickelt, und trocknet über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. NaCl liefert zunächst hellgelbe Nadeln, die bald schokoladenbraun werden. CLEVE (II, 10). — 3. Man löst  $\left[ \begin{smallmatrix} J \\ (NH_3)_3 \end{smallmatrix} Pt \begin{smallmatrix} NH_2 \\ NH_2 \end{smallmatrix} Pt \begin{smallmatrix} J \\ (NH_3)_3 \end{smallmatrix} \right] SO_4 \cdot [Pt(NH_3)_4]SO_4$  [s. bei den mehrkernigen Platiaken] unter gelindem Erwärmen in verd. HCl und läßt langsam verdunsten, wobei man die Verb. neben [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> erhält. O. CARLGRÉN u. P. T. CLEVE (*Z. anorg. Chem.* 1, (1892) 68). — Nach (1) und (2) dunkelbrauner Nd. aus Rosetten von Oktaedern, CLEVE, nach (3) braune Kristalle. CARLGRÉN u. CLEVE.

	CLEVE.			CLEVE.		CARLGRÉN u. CLEVE.	
			(1)	(2)		(3)	
Pt	198	39.63	39.44	39.91	40.27	39.23	
4N	56	11.22					
12H	12	2.40	2.68				
J	127	25.44		25.37	24.62	23.25	25.59
3Cl	106.5	21.31		20.17	21.34	21.38	21.45
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Cl]Cl <sub>2</sub>	499.5	100.00					

## B<sup>2</sup>. Pyridinverbindung.

Nitratobromotetrapyridinplatininitrat. Sauer.  
[Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)Br](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·HNO<sub>3</sub>·(?) — Hat „wahrscheinlich“ die Formel



— Man erhitzt 1 Stde. auf dem Wasserbade die Mutterlauge von den beim Verdunsten der Mutterlauge von [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, 3H<sub>2</sub>O oder beim gelinden Erwärmen einer salpetersauren Lsg. dieses Salzes gebildeten zu warzenähnlichen Aggregaten vereinigten roten prismatischen Kristallen (gef. 21.60% Pt, 13.91 Br, 12.69 N, wonach Pt:Br:N = 1:1.5:8, also wohl ein Zwischen-Prod.). — Dunkelbraune Kristalle. Verblaßt langsam an der Luft. AgNO<sub>3</sub> fällt einen Teil des Br. — Gef. 23.51% Pt, 9.54 Br, 13.33 N (ber. 23.19, 9.51, 13.32). S. G. HEDIN (*Om pyridinens platinbaser, Dissert., Lund 1886; Lunds Årsskr. [II] 22, (1886/87) No. 3, 55*).

## C. Verbindungen des Typus [PtA<sub>4</sub>XY<sub>2</sub>]Z.

### Ammoniakverbindungen.

Für manche der Verb. dieses Typus ist es fraglich, ob sie nicht gemischte Prodd. des Typus [PtA<sub>4</sub>X<sub>2</sub>]Y<sub>2</sub> darstellen.

Uebersicht: X in [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>XY<sub>2</sub>]Z ist a) OH, S. 689, — b) NO<sub>3</sub>, S. 692, — c) Halogen, S. 692.

a) Hydroxosulfatotetramminplatinisalze.

[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)(SO<sub>4</sub>)]Z = RZ. 1. *Nitrat*. RNO<sub>3</sub>. — Nach CLEVE *Sulfatohydroxyloplatindiamminnitrat*. — Man versetzt das Sulfat mit genügend Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, filtriert die farblose Lsg. h., läßt erkalten und trocknet an der Luft oder bei 100°. — Weißes schweres Kristallpulver von mkr. gut ausgebildeten

Rhomboedern [ $\alpha$ ]. Gießt man die sd. Lsg. in konz. HNO<sub>3</sub>, so scheidet sich die Verb. unverändert ab [ $\beta$ ]. P. T. CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 7, (1868) No. 6, 9 [I]).

		CLEVE.		
		( $\alpha$ )	( $\beta$ )	
Pt	198	44.88	44.62	44.31
SO <sub>3</sub>	80	18.11	17.80	17.70
5N	70	15.88	16.05	
H <sub>18</sub> O <sub>5</sub>	93	21.13		
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (OH)(SO <sub>4</sub> )]NO <sub>3</sub>		441	100.00	

2. *Sulfat*. R<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O. — Nach CLEVE *Sulfatohydroxyloplatindiamminisulfat*. — S. a. die Konstitutionsformel bei BLOMSTRAND (*Chemie der Jetztzeit*, Heidelberg 1869, 407). — 1. Man kocht die wss. Lsgg. von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>][SO<sub>4</sub>] und genügend Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (je 2 Mol.) so lange, bis das gesamte AgBr abgeschieden und die anfangs citronengelbe Lösung farblos geworden ist, läßt erkalten, krist. die fast weiße Salzmasse aus h. W. um und trocknet durch Abpressen zwischen Papier. CLEVE (I, 10; *Acta Upsal.* 6, (1866) V, 68 [II]). — 2. Man läßt in die sd. wss. Lsg. von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>] (1 Mol.) die ber. Menge Br (2 Mol.) eintropfen, setzt je 10 g des citronengelben schweren Pulvers von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>][SO<sub>4</sub>] mit der ber. Menge Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in sd. wss. Lsgg. um (nach 2[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>][SO<sub>4</sub>] + 2Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] + 4AgBr + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), filtriert, engt ein, filtriert nochmals und läßt stehen. Beim mehrfachen Umkristallisieren erhält man außer der zuerst als Kruste auftretenden Verb. charakteristische kugelförmige Aggregate, deren Analysen stets Werte ergaben, die auf ein Hydroxosulfatoplatinitetramminisulfat mit einem kleinen Ueberschuß von direkt fällbarem SO<sub>4</sub> hinweisen. Man trennt Kruste von Aggregaten und krist. die erstere um. A. WERNER (*Ber.* 40, (1907) 4095). — Nach (1) rechtwinklige, fast tafelförmige Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung. CLEVE. Nach (2) kleine blättrige Kristalle. WERNER. Wl. in W. Nur  $\frac{1}{3}$  des SO<sub>4</sub> wird durch Ba-Salze gefällt (gef. im Mittel 9.65%, ber. 8.93). Konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> löst zur farblosen Fl.; W. scheidet aus dieser Lsg. weiße Flocken, aller Wahrscheinlichkeit nach von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O (gef. 40.73% Pt, 36.34 SO<sub>3</sub>; ber. 41.59, 33.36), ab, die durch Kochen mit BaBr<sub>2</sub> und W. nicht angreifbar sind. Es gelingt nicht, durch Einw. von NH<sub>3</sub> auf dieses Salz die Verb. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] darzustellen. CLEVE.

		CLEVE.			WERNER.			
		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	
2Pt	396	43.60	43.89		43.82	44.26	44.11	44.24
8N	112	12.34		12.42			12.72	
3SO <sub>3</sub>	240	26.44	26.70		26.95			
32H	32	3.52		3.55				
8O	128	14.10						
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (OH)(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O		908	100.00					
unmittelbar fällbares } SO <sub>4</sub>			14.60				13.60	
gesamtes } SO <sub>4</sub>			36.30				34.28	

3. *Chlorid*. RCl.  $\alpha$  Wasserfrei. — 1. Aus  $\beta$ ) bei 100° bis 110°. — 2. Aus der h. konz. wss. Lsg. von  $\beta$ ) durch sehr überschüssige rauchende HCl. — Weißes Kristallpulver. — Gef. in dem neben KOH getrockneten 47.92% Pt, 8.91 Cl (ber. 47.76, 8.56). CLEVE (I, 5).

$\beta$ ) Mit 2 Mol. H<sub>2</sub>O. — Nach CLEVE *Sulfatohydroxyloplatindiamminchlorid*. — Man fällt aus dem Sulfat genau  $\frac{1}{3}$  des SO<sub>4</sub> durch BaCl<sub>2</sub>, verdunstet das farblose Filtrat und läßt kristallisieren. — Farblose oder schwach gelbliche, ziemlich große kurze vierseitige, durch eine Fläche quer abgestumpfte Prismen. Bei 100° bis 110° wasserfrei (gef. 8.01% H<sub>2</sub>O, ber. 7.99). Schwärzt sich bei höherer Hitze und gibt SO<sub>2</sub> und ein weißes Sublimat ab. L. in

k., sll. in h. W. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S fällt schwarzbraune Flocken. Sehr konz. NaOH löst zur farblosen Fl., die beim Kochen kein NH<sub>3</sub> abgibt und mit Salzsäure [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> (gef. 48.85% Pt, 32.98 Cl; ber. 48.58, 34.74) abscheidet, während die Mutterlauge durch Ba-Salze reichlich gefällt wird. BaCl<sub>2</sub> und Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> fallen nicht, AgNO<sub>3</sub> augenblicklich. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> fällt weiße, K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> nach einiger Zeit citronengelbe Nadeln, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ein orangerothes Salz. In jedem dieser drei Salze ist das Cl, nicht aber das SO<sub>4</sub> durch die äquivalente Menge des Säureradikals ersetzt. Konz. Na<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> erzeugt mit der gesättigten Lsg. bald R<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·2H<sub>2</sub>O. CLEVE.

				CLEVE.	
Pt	198	43.92	43.93	43.88	
4N	56	12.44			13.10
SO <sub>3</sub>	80	17.76		17.71	
Cl	35.5	7.88	7.87		
17H	17	3.78			3.78
4O	64	14.22			

[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)(SO<sub>4</sub>)]Cl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 450.5 100.00

4. *Platinichlorid. Bzw. Chloroplateat.* R<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·2H<sub>2</sub>O. — Nach CLEVE *Sulfatohydroxyloplatindiamminchloroplatinat.* — Aus h. konz. Lsgg. von RCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O und von Na<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> bald. Pressen zwischen Papier. Aus der Mutterlauge scheidet sich noch ein hellgelbes undurchsichtiges und ein anderes Salz ab, das in durchscheinenden Nadeln krist. — Orangefarbene kleine Tafeln. CLEVE (I, 8).

				CLEVE.	
8NH <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	202	16.78			
2SO <sub>3</sub>	160	13.28			12.84
3Pt	594	49.29		48.91	
6Cl	213	17.66	17.46		
2H <sub>2</sub> O	36	2.99	3.03	3.11	

[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]PtCl<sub>6</sub>·2H<sub>2</sub>O 1205 100.00

5. *Bromid.* RBr·2H<sub>2</sub>O. — Nach CLEVE *Sulfatohydroxyloplatindiamminbromid.* — Man vermischt gleiche Mol. BaBr<sub>2</sub> und R<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O, filtriert, engt ein und preßt zwischen Papier ab. — Farblose oder gelbliche Tafeln. Bei 100° wasserfrei. Ll. in Wasser. CLEVE (I, 8).

				CLEVE.	
Pt	198	39.99	39.98	40.10	
4NH <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	101	20.40			
SO <sub>3</sub>	80	16.17		16.09	
Br	80	16.17	16.21		
2H <sub>2</sub> O	36	7.27		6.89	

[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)(SO<sub>4</sub>)]Br·2H<sub>2</sub>O 495 100.00

6. *Oxalat.* R<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O. — Man fällt die h. Chlorid-Lsg. durch (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und preßt zwischen Papier ab. — Schneeweißes Kristallpulver. CLEVE (I, 10).

	Berechnet		CLEVE.	
			Gefunden	
Pt	44.88	44.72		
SO <sub>3</sub>	18.15	18.16		
C	2.72		3.02	
H	3.40		3.52	
H <sub>2</sub> O	4.08			4.39

7. *Chromate.* α) R<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O. — Nach CLEVE *Hydroxylosulfatoplatindiamminchromat.* — Aus konz. Lsgg. von K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> und von RCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O nach einiger Zeit. Trocknen über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — Citronengelbe, am Gefäßrande stark haftende Halbkugeln von Kristallen. Verliert bei 100° 1 Mol. H<sub>2</sub>O (gef. 2.10°, ber. 1.98). — Das Prod. enthielt wahrscheinlich etwas Chlor. CLEVE (I, 11).

			CLEVE.	
2Pt	396	43.49	44.82	44.14
2SO <sub>3</sub>	160	17.57	18.71	
CrO <sub>3</sub>	100.5	11.04		8.19
8NH <sub>3</sub> , 2OH, O <sub>3</sub> , 2H <sub>2</sub> O	254	27.99		
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (OH)(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> , 2H <sub>2</sub> O		910.5	100.00	

β) R<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. — Nach CLEVE *Sulfatohydroxyoplatinindiamminbichromat*. — Aus konz. Lsgg. von RCl und K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Abpressen zwischen Papier und Trocknen bei 100°. — Orangegelbe swl. Fällung. CLEVE.

			CLEVE.	
2Pt	396	40.61	40.43	
2SO <sub>3</sub>	160	16.41	16.25	
2CrO <sub>3</sub>	201	20.62	21.06	
8NH <sub>3</sub> , 2OH, O <sub>3</sub>	218	22.36		
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (OH)(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>		975	100.00	

b) Nitratokarbonatotetramminplatinikarbonat.

[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]CO<sub>3</sub>. — Nach CLEVE *Karbonatnitratoplatinindiamminikarbonat*. — Die zweite der unten folgenden Analysen stimmt fast vollständig mit einer Formel, die zwischen der obigen und [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)(NO<sub>3</sub>)]CO<sub>3</sub> liegt. CLEVE (II, 63). Die obige Formel gibt CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 10, (1872) No. 9, 13) an. — Aus wss. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)(NO<sub>3</sub>)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> fällt (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> einen voluminösen Nd., der sich in sd. W. löst und beim Erkalten in zu Kugeln vereinigten feinen Prismen [α] oder auch in dünnen Schuppen [β] absetzt. Trocknen bei 100°. CLEVE (II, 63).

			CLEVE.	
			(α)	(β)
2Pt	396	47.36	46.70	48.79
24H	24	2.87		3.82
10N	140	16.75	17.18	17.89
3C	36	4.31	3.77	3.70
15O	240	28.81		
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> )(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]CO <sub>3</sub>		886	100.00	

c) Halogenosulfato- und -karbonatotetramminplatinisalze. c<sup>1</sup>) *Chlorosulfatotetramminplatinisulfat*. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]SO<sub>4</sub>. (?) — Nach CLEVE *Chlorosulfatoplatinindiamminisulfat*. — Scheint sich aus [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)Cl]2H<sub>2</sub>O beim Auflösen in verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Verdunsten zu bilden. — Feine seidenglänzende ll. Nadeln. — Gef. 40.66 u. 40.00% Pt, 7.33 Cl, 28.44 SO<sub>3</sub> (woraus Pt: Cl: SO<sub>3</sub> = 2: 1: 3.50); 44.82 Pt, 24.90 SO<sub>3</sub> (woraus Pt: SO<sub>3</sub> = 2: 2.8); 44.11 Pt, 23.23 SO<sub>3</sub>. CLEVE (II, 72).

c<sup>2</sup>) *Chlorokarbonatotetramminplatinikarbonat mit Dichlorotetramminplatininitrat*. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]CO<sub>3</sub> mit [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. — Nach CLEVE *Karbonatchloroplatinindiamminikarbonat mit Chloroplatinindiammininitrat*. — Man tropft zu sd. wss. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> eine Lsg. von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, filtriert von der noch h. Mutterlauge ab, wäscht mit k. W. und trocknet die voluminösen mkr. Schuppen neben H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Die Mutterlauge setzt beim Erkalten cholesterinähnliche Schuppen eines anderen, nicht näher untersuchten Karbonats ab. — Weißes lockeres Pulver. Zers. sich beim Erhitzen ohne sehr merkbliche Detonation. Ll. in mäßig konz. HNO<sub>3</sub> unter Entw. von CO<sub>2</sub>. Unmittelbar nach dem Lösen scheidet sich weißes pulvriges [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)Cl](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (gef. 39.83% Pt, 7.33 Cl; ber. 40.60, 7.28) ab. Die Mutterlauge hiervon liefert beim Erkalten ziemlich viel [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. CLEVE (II, 96).

	CLEVE.					
3CO <sub>2</sub>	132	10.61			11.39	11.62
3Pt	594	47.74	46.02	46.43		
36H	36	2.90			3.35	3.38
4Cl	142	11.40	11.37	11.34		
14N	196	15.77				12.31
9O	144	11.58				15.60

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}(\text{CO}_3)]_2\text{CO}_3 \cdot [\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2](\text{NO}_3)_2$  1244 100.00

c<sup>3</sup>) *Bromosulfatotetramminplatinisulfat*.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}(\text{SO}_4)]_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . — Nach CLEVE *Bromosulfatoplatindiamminisulfat*. — Man kocht 2 Mol.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{SO}_4$  mit 1 Mol.  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  und W., läßt das hellgelbe Filtrat vom leicht ausfallenden  $\text{AgBr}$  erkalten und trocknet über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — Schwefelgelbe zusammengeballte Nadeln. Bei 150° wasserfrei. Zll. in h. W. Nur  $\frac{2}{3}$  des  $\text{SO}_4$  werden durch Ba-Salz abgeschieden (gef. 16.59%; ber. 15.98). Ueberschüssiges  $\text{NaBr}$  bildet dunkelbraunes kristallinisches  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Br}_2$  (gef. 34.52% Pt, 53.4 Br; ber. 33.93, 53.84),  $\text{HCl}$  einen schweren citronengelben Nd., wahrscheinlich von  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{ClBr}]\text{Cl}_2$ . CLEVE (I, 15).

	CLEVE.					
2Pt	396	39.68	39.47		39.50	39.54
2Br	160	16.03				16.09
3SO <sub>3</sub>	240	24.05			23.75	
8NH <sub>3</sub> ,O <sub>3</sub>	184	18.44				
H <sub>2</sub> O	18	1.80			2.89	

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}(\text{SO}_4)]_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  998 100.00

c<sup>4</sup>) *Bromokarbonatotetramminplatinikarbonat*.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}(\text{CO}_3)]_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

α) *Allein*. — Nach CLEVE *Karbonatobromoplatindiamminikarbonat*. — Doch stellt CLEVE (II, 73) selbst einen Gehalt an  $\text{NO}_3$  als möglich hin. In der Tat ist die große Abweichung im Platingehalte [s. unten die Analysen], die CLEVE infolge eines Rechenfehlers übersah, auffallend. S. M. JÖRGENSEN (*ds. Handb.*, 6. Aufl., III, 1111). — Man vermischt wss.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2](\text{NO}_3)_2$  mit überschüssigem wss.  $\text{NH}_3$  und läßt den weißgelben voluminösen aus mkr. Nadeln und Körnern bestehenden Nd. in mehrtägiger Berührung mit der Mutterlauge an einem w. Ort stehen, wodurch er sich unter bedeutender Volumenverminderung in die Verb. verwandelt, die mit k. W. gewaschen, zwischen Papier gepreßt und neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet wird. — Kleine Kristallkörner. Verliert bei 140°  $\text{NH}_3$ . In stärkerer Hitze unter zischendem Geräusch Zers. CLEVE (II, 73).

	CLEVE.					
2Pt	396	41.95	40.13		40.52	
8N	112	11.86				
2Br	160	16.95			17.16	16.98
3C	36	3.81				3.82
32H	32	3.39				3.24
13O	208	22.04				

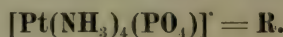
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}(\text{CO}_3)]_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  944 100.00

β) *Mit Dibromotetramminplatininitrat*.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}(\text{CO}_3)]_2\text{CO}_3 \cdot 2[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2](\text{NO}_3)_2$ . — Man versetzt die sd. Lsg. von  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2](\text{NO}_3)_2$  mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , bis der sich anfangs lösende Nd. bestehen bleibt, filtriert die h. gelbe Fl., läßt erkalten und trocknet über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — Eigelbe zusammengeballte mkr. Nadeln. CLEVE (II, 97).

					CLEVE.	
3CO <sub>2</sub>	132	6.70			5.58	5.09
4Pt	792	40.15	40.45	40.95		
48H	48	2.43			2.84	2.64
6Br	480	24.34	24.60	24.53		
20N	280	14.20				13.60
15O	240	12.18				13.71
<hr/>						
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Br(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·2[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1972	100.00				

## D. Verbindungen des Typus [PtA<sub>4</sub>X<sub>3</sub>]Y.

### Phosphatotetramminplatinisalze.



1. *Nitrat*. RNO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O. — Nach CLEVE *Phosphatonitratoplatinindiammin*. — Man fällt [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)(NO<sub>3</sub>)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit überschüssigem Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> und trocknet über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — Schneeweiße kleine schiefe Nadeln. Schwärzt und zers. sich bei 140° bis 150°. Auch bei höherer Temp. erfolgt keine Detonation. Außerst wl. in Wasser. P. T. CLEVE (*Acta Upsal.* 6, (1866) No. 5, 62).

				CLEVE.	
Pt	198	44.88		44.84	
P	31	7.03		7.24	
5N	70	15.88		16.34	
14H	14	3.17		3.33	
8O	128	29.04			
<hr/>					
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> )]NO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	441	100.00			

2. *Chlorid*. RCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. — Nach CLEVE *Phosphatochloroplatinindiammin*. — RAEWSKY's Formel enthält 3 At. H und 1/2 At. O weniger als CLEVE's. GERHARDT gab RAEWSKY's Salz dieselbe Formel wie CLEVE, nur ohne H<sub>2</sub>O. — Nach CLEVE ist 1/3 PO<sub>4</sub> an Pt, 2/3 an NH<sub>3</sub> gebunden. — 1. Aus [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)Cl](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Trocknen bei 100°. RAEWSKY (*Compt. rend.* 47, (1847) 1153; *Ann. Chim. Phys.* [3] 22, (1848) 278; *Ann.* 68, (1848) 319). — 2. Aus [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und überschüssigem Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>. CLEVE (*a. a. O.*, 74). Trocknen neben H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. So scheint das Salz schon von GROS dargestellt zu sein. — Aus h. konz. Lsgg. sofort weißes, RAEWSKY, oder schwach gelbliches Kristallpulver. CLEVE. Aus k. verd. Lsg. nach einiger Zeit glänzende Nadelsterne, RAEWSKY, mkr. Rhomboeder oder schiefe rhombische Prismen. CLEVE. Fast unl. in k. W., RAEWSKY, CLEVE, swl. in h. Verliert über 120°, vollständig bei 150° 1/2 Mol. H<sub>2</sub>O. RAEWSKY.

	RAEWSKY.				CLEVE.	
Pt	198	45.76	47.20	47.10	46.90	44.96
4N	56	12.95	13.40	13.43		
P	31	7.17	7.38	7.46		
Cl	35.5	8.23	7.84	7.96	8.00	8.41
16H	16	3.70	2.70	2.78	2.80	
6O	96	22.19				
<hr/>						
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> )]Cl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	432.5	100.00				
1/2 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	71	16.42				17.46

3. *Bromid*. RB<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. — Nach CLEVE *Monobromoplatinindiamminphosphat*; 1/2 PO<sub>4</sub> an Pt, 2/3 an NH<sub>3</sub> gebunden. — Man fällt [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> durch Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> und trocknet über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — Schmutzig gelbe mkr. kurze sechsseitige Prismen oder Blätter. Swl. in W. Beim Behandeln mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Cu oder



Zn werden nach einiger Zeit metallglänzende blaugüne, nicht näher untersuchte Schuppen gebildet, ohne daß HNO<sub>3</sub> angezeigt wird. CLEVE (*a. a. O.*, 75).

					CLEVE.			
Pt	198	41.51	40.30	40.12	40.43	40.57	40.79	40.71
4N	56	11.74						
P	31	6.49						
Br	80	16.77		17.19	17.05		16.90	
16H	16	3.36						3.32
6O	96	20.13						
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]Br, 2H <sub>2</sub> O	477	100.00						
<sup>1</sup> / <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	71	14.89	15.92			16.32		15.85

### E. Verbindungen des Typus [PtA<sub>2</sub>B<sub>2</sub>X<sub>2</sub>]Y<sub>2</sub>.

a) Dibromodiamminpropylendiamminplatinichlorid. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)Br<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>. — Man versetzt eine Lsg. von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)]Cl<sub>2</sub> mit der ber. Menge Br, die gelbe Lsg. mit Aceton und krist. aus W. durch Eindunsten um. — Gelbe Kristalle. Aeußerst ll. in Wasser. A. WERNER (*Z. anorg. Chem.* 21, (1899) 238).

	Berechnet		WERNER. Gefunden	
Pt	36.03		36.4	36.02
C	6.79		7.02	
N	10.56		10.70	
H	3.02		3.3	

b) Dijododiammindipyridinplatinijodid. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>J<sub>2</sub>]J<sub>2</sub>. (?) a) *Erstes Isomeres*. — Hat nach JÖRGENSEN die Konstitution J<sub>2</sub>.Pt<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N.C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N.J — Wahrscheinlich beim Versetzen von cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> mit nicht überschüssigem J in KJ. — Metallglänzend bronzegelbgrau, in M. fast schwarz, u. Mk. stark dichroitisch. Die dickeren Tafeln sind unter geraden Winkeln gebrochen und undurchsichtig; die dünneren vielfach zerrissene Gestalten, je nach Stellung der Polarisationsebene durchsichtig und hell olivenbraun oder sehr tief violettblau bis undurchsichtig. S. M. JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 33, (1886) 507).

β) *Zweites Isomeres*. — Nach JÖRGENSEN J<sub>2</sub>.Pt<sub>2</sub><sup>NH<sub>3</sub>.C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N.J</sup>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N.NH<sub>3</sub>.J — Bildet sich wahrscheinlich, wenn man trans-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O mit nicht überschüssigen J in KJ versetzt. — Mit bloßem Auge erkennbare braune Nadeln, u. Mk. lang, dünn, zugespitzt und ohne wahrnehmbaren Dichroismus. JÖRGENSEN.

### I<sup>b,3</sup>. Triaminplatinisalze.

#### A. Verbindungen des Typus [PtA<sub>3</sub>X<sub>3</sub>]Y.

a) Trichlorotriaminplatinichlorid. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl]<sub>3</sub>Cl. — Nach CLEVE *Platinumtriamminchlorid* mit der Formel Cl<sub>3</sub>[3NH<sub>3</sub>.Pt]Cl<sub>3</sub>. [s. a. S. H. CL. BRIGGS (*J. Chem. Soc.* 93, 1564; *C.-B.* 1908 II, 1337).] Doch sprechen die Ergebnisse der Leitfähigkeitsuntersuchungen von A. WERNER u. A. MOLATI (*Z. physik. Chem.* 14, (1894) 509) [s. unten] für die obige Konfiguration. — Man kocht [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)]NO<sub>3</sub> mit Königswasser und trocknet die sich gut bildenden Kristalle bei 100°.

wobei Kristall-H<sub>2</sub>O fortzugehen scheint. P. T. CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **10**, (1872) No. 9, 67). Hellgelbe glänzende rhombische oder hexagonale Blätter. Zll. CLEVE. Leitfähigkeit  $\mu$  der wss. Lsg. bei den Verd. v (1 auf 1 g-Mol.):

v	500	1000	2000	
$\mu$	91.43	96.75	106.5	114.1

Beim Stehen der wss. Lsg. tritt anscheinend eine langsame, aber nur teilweise Ionisierung der Cl-At. ein, da  $\mu$  für v=500 nach 3 Stdn. 97.50, nach 24 Stdn. 106.5 beträgt. WERNER u. MIOLATI. — Gef. 50.21% Pt, 10.95 N, 35.43 Cl (ber. 50.64, 10.75, 36.30). CLEVE.

b) Trichlorotribenzylphosphinoxydplatinichlorid. [Pt((C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>PO)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>]Cl. — Konnte nicht erhalten werden. PICKARD u. KENYON (*Proc. Chem. Soc.* **22**, (1906) 42). — Aus der Lsg. des Phosphinoxyds in alkoh. HCl durch PtCl<sub>4</sub>. — Gelbe, aus h. A. umzukristallisierende Nadeln. — Gef. 58.54% Pt, 5.21 H (ber. 58.20, 4.98). F. FLEISSNER (*Ber.* **13**, (1880) 1666).

## B. Verbindungen des Typus [PtA<sub>3</sub>X<sub>2</sub>Y]Z.

[Es ist fraglich, ob die angegebene oder eine andere Gruppierung der ionogenen und nichtionogenen Gruppen anzunehmen ist.]

a) Hydroxonitrato-Verbindungen. a<sup>1</sup>) Dihydroxonitratotriaminplatininitrat. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)NO<sub>3</sub>,H<sub>2</sub>O. — Nach CLEVE *Hydroxyloplatinmonodiamminnitrat* mit der Formel (OH)<sub>2</sub>[3NH<sub>3</sub>,Pt](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,H<sub>2</sub>O. — Aus AgNO<sub>3</sub> und [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Br]Br,H<sub>2</sub>O erhält man AgBr und eine Fl. mit freier HNO<sub>3</sub>, die beim Abdampfen die neben H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu trocknende Verb. liefert. — Weiße mkr. Nadeln. Sil. in W.; daraus kristallisierbar. — Gef. 46.87% Pt, 15.81 N (ber. 46.57, 16.47). P. T. CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **10**, (1872) No. 9, 67 [II]).

a<sup>2</sup>) Dinitratohydroxotriaminplatinibromid. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)]Br,H<sub>2</sub>O.(?) — Nach CLEVE *Bromohydroxyloplatinmonodiamminnitrat* mit der Formel (OH)Br.[3NH<sub>3</sub>,Pt].(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,H<sub>2</sub>O. — Aus [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Br]Br,H<sub>2</sub>O und so viel AgNO<sub>3</sub>, daß die Hälfte des Br abgeschieden wird. Trocknen über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — Strohgelbe unvollkommen ausgebildete mkr. Schuppen. L. in W. ohne Schwierigkeit. Die k. Lsg. wird nicht sogleich durch AgNO<sub>3</sub> gefällt; beim Kochen scheidet sich das gesamte Br als AgBr ab. — Gef. 40.18% Pt, 16.07 Br (ber. 40.56, 16.40). CLEVE (II, 68).

b) Nitrate- und Sulfatohalogeno-Verbindungen. b<sup>1</sup>) Dinitratochlorotriaminplatinichlorid. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl]Cl.(?) — Nach COSSA *Chloro-platinomonodiamminnitrat*. — Aus [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl]<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> durch HNO<sub>3</sub>. — Farblos, kristallinisch. Unl. in Wasser. A. COSSA (*Atti dei Linc. Rend.* [5] **3**, (1894) II, 361; *Gazz. chim. ital.* **25**, (1895) II, 505).

b<sup>2</sup>) Dinitratobromotriaminplatinibromid. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Br]Br,H<sub>2</sub>O.(?) — Nach CLEVE *Bromoplatinmonodiamminnitrat* mit der Formel Br<sub>2</sub>. [3NH<sub>3</sub>,Pt].(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,H<sub>2</sub>O. — Aus Br und wss. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)]NO<sub>3</sub> beim Abdampfen. — Goldgelbe kleine undeutlich krist. Schuppen. Ll. in W. AgNO<sub>3</sub> scheidet beim Kochen das gesamte Br als AgBr ab und führt in [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)]NO<sub>3</sub> über. — Gef. 36.16% Pt, 28.65 Br (ber. 35.92, 29.04). CLEVE.

b<sup>3</sup>) *Dibromonitratotriaminplatinijodid*. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)J]. (?) — Nach CLEVE *Jodonitratoplatinmonodiamminbromid*, J.(NO<sub>3</sub>).[3NH<sub>3</sub>Pt].Br<sub>2</sub>. — Tröpfelt man allmählich Br in die h. wss. Lsg von  $\left[ \begin{matrix} \text{J} \\ (\text{NH}_3)_3 \text{Pt} \\ \text{NH}_2 \text{Pt} \\ (\text{NH}_3)_3 \end{matrix} \right] (\text{NO}_3)_4$  [s. bei den mehrkernigen Platiaken] ein, so erfolgt heftige Rk., entweichen Dämpfe von J und läßt die rote, stark nach Br riechende Fl. die Verb., die man über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> trocknet, ausfallen. Die Mutterlauge enthält wenigstens zwei Verb.: gelbe, neben H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Brom verlierende Kristalle und rote Prismen. — Weißgelbe fast unl. Nadeln. P. T. CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 7, (1868) No. 7. 9). S. a. O. CARLGREN u. CLEVE (*Z. anorg. Chem.* 1, (1892) 66).

			CLEVE.		
Pt	198	32.93	33.01	32.30	
12H	12	2.00			2.13
2Br	160	26.63		25.58	
4N	56	9.32			9.57
3O	48	7.98			
J	127	21.14		21.24	
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Br <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> )J]	601	100.00			

b<sup>4</sup>) *Sulfatbromotriaminplatinibromid*. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)Br]Br.H<sub>2</sub>O.(?) — Nach CLEVE *Bromoplatinmonodiamminsulfat* mit der Formel Br<sub>2</sub>.[3NH<sub>3</sub>Pt].SO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O. — Man gibt Br zu Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SO<sub>4</sub> und trocknet über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — Gelbe mkr. Nadeln. Verliert bei 100° bis 110° 1/2 Mol. H<sub>2</sub>O (gef. 1.99%, ber. 1.72). L. in W. ohne Schwierigkeit. — Gef. 37.60% Pt, 6.39 S, 30.65 Br (ber. 37.84, 6.12, 30.60). CLEVE (II, 69).

## I<sup>b,4</sup>. Diamminplatinisalze.

### A. Verbindungen des Typus [PtA<sub>2</sub>X<sub>4</sub>].

#### A<sup>1</sup>. Tetra-x-diamminplatinisalze.

Übersicht: Verb. des Typus: a) [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>X<sub>4</sub>], S. 697, — b) [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>X<sub>3</sub>Y], S. 702, — c) [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>X<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>], S. 703, — d) [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>X<sub>2</sub>YZ], S. 705.

a) Verbindungen des Typus [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>X<sub>4</sub>] = [MX<sub>4</sub>].

a<sup>1</sup>) *Trans-Verbindungen*. — *Platinamin-Verbindungen*. — 1. *Tetrahydroxyplatinaminhydroxyd*; KOLBE u. GRIMM *Oxyplatinammoniumhydroxyd*; C. WELTZEN (*Ann.* 97, (1856) 27) N<sub>2</sub>{[H<sub>6</sub>Pt]O<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O}; W. ODLING (*Ber.* 3, (1870) 687) (HO)<sub>2</sub>Pt(H<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>.2H(HO). — Aus der sd. Lsg. von [M(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] und NH<sub>3</sub> erhält man beim Erkalten glänzende, den Gefäßwänden stark anhaftende Kristalle, die man durch Dekantieren von der Fl. trennt, dann mit W. auskocht und bei 130° trocknet. Die Mutterlauge scheidet beim Verdunsten noch mehr Kristalle ab. GERHARDT (*Compt. Chim.* 1850, 273; *Ann.* 76, (1850) 311). — Gelbes schweres stark glänzendes Pulver aus mkr. sehr kurzen schiefen rhombischen Säulen. GERHARDT. Hellgelber kristallinischer, fast unl. Nd. ODLING (*a. a. O.*, 686). Bei 130° unverändert; verknistert bei höherer Temp., indem W. und NH<sub>3</sub> entweichen und Pt zurückbleibt. Kaum l. in reinem W.; ll. in h. verd. Säuren, selbst in Essigsäure. Sd. KOH löst nicht und entwickelt kein NH<sub>3</sub>. GERHARDT.

			GERHARDT.
Pt	198	66.00	65.66
2N	28	9.33	9.70
4O	64	21.34	
10H	10	3.33	3.36
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub> ]		300	100.00

2. *Tetranitrato-Verbindung.* [M(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]. — Nach GERHARDT *zweifach salpetersaures Platinamin*; CLEVE *Nitratoplatinamminnitrat*; ODLING (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt(H<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>·2HNO<sub>3</sub>. — Man dampft trans-[M(OH)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 2H<sub>2</sub>O mit einem Ueberschuß von HNO<sub>3</sub> ab. Nachdem die meiste HNO<sub>3</sub> verflüchtigt ist, erstarrt die Fl. zum Kristallbrei, der mit k. W. gewaschen und bei 100° getrocknet wird. GERHARDT (*a. a. O.*, 310); P. T. CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 10, (1872) No. 9, 36). — Gelbes Kristallpulver. GERHARDT. Farblose oder schwach gelbliche mkr. vierseitige schiefe abgeschnittene Prismen. CLEVE. Unl. in k. wl. in h. ll. in h. salpetersäurehaltigem Wasser. GERHARDT. Die gelbliche heiß gesättigte wss. Lsg. setzt beim Erkalten das Salz unverändert ab. GERHARDT; CLEVE. Aus w. HCl krist. beim Erkalten [MCl<sub>4</sub>] nebst unverändertem [M(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]. KCl bildet beim Kochen sehr langsam [MCl<sub>4</sub>]. CLEVE.

			GERHARDT.	CLEVE.
Pt	198	41.22	41.17	40.95
6H	6	1.25	1.40	1.57
6N	84	17.15	17.42	17.11
13O	192	40.01		
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]		480	100.00	

3. *Disulfato-Verbindung.* [M(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]. — Nach GERHARDT *doppeltschwefelsaures Platinamin*; CLEVE *Sulfatoplatinamminisulfat*; WELTZIEN N<sub>2</sub>{H<sub>6</sub>Pt}O<sub>2</sub>·2SO<sub>3</sub>.

α) *Wasserfrei.* — Man löst [M(OH)<sub>4</sub>] in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, dampft ab, behandelt mit A. und trocknet bei 120°. — Gelb. Schmeckt sauer. Zll. in h. W.; unl. in A. — Gef. 46% Pt (ber. 46.69). GERHARDT.

β) *Mit 3 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Man versetzt trans-[MCl<sub>4</sub>] mit Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtriert, versetzt die Lsg. mit etwas H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, dampft ein und trocknet über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — Gelbweiße Kristallmasse. Verliert bei 100° 1½ Mol. H<sub>2</sub>O (gef. 5.24%, ber. 5.66). Ll. in W., unter Zers. und B. von trans-[M(OH)<sub>2</sub>(SO<sub>2</sub>)], H<sub>2</sub>O. CLEVE (*a. a. O.*; 40).

			CLEVE.	
Pt	198	41.44	40.96	41.51
2N	28	5.85		
2S	64	13.39	13.69	13.91
12H	12	2.51		
11O	176	36.81		
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ], 3H <sub>2</sub> O		478	100.00	

4. *Tetrachloro-Verbindung.* [MCl<sub>4</sub>]. — Nach GERHARDT (*a. a. O.*, 307) N<sub>2</sub>H<sub>6</sub>Pt·4HCl; WELTZIEN N<sub>2</sub>{H<sub>6</sub>Pt}Cl<sub>4</sub>; ODLING Cl<sub>2</sub>Pt(H<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>·2HCl. S. a. die Formulierung von S. H. CL. BRIGGS (*J. Chem. Soc.* 93, 1564; *C.-B.* 1908 II, 1337). — Nach der elektrischen Leitfähigkeit [Zahlen im Original und unten] liegt eine undissoziierte Verb. vor. A. WERNER u. Ch. HERTY (*Z. physik. Chem.* 38, (1901) 351). Ueber die Ionisierung der Verb. s. a. E. PETERSEN bei S. M. JÖRGENSEN (*Z. anorg. Chem.* 19, (1899) 135). — 1. Man leitet durch in sd. W. verteiltes trans-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] Chlor, bis das blaßgelbe Salz citronengelb wird, und ein Tropfen der Fl. u. Mk. nur gelbe Kristalle zeigt. GERHARDT. Man leitet unter ständigem Rühren Cl ein, bis die anfangs gelbliche Fl. sich rötlich zu färben anfängt. GRIMM (*Ann.* 99, (1856) 80).

— 2. Man kocht trans-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] mit Königswasser oder mit KMnO<sub>4</sub> und HCl und reinigt durch Umkristallisieren aus sd. Wasser. CLEVE (*a. a. O.*, 30). Man gibt das KMnO<sub>4</sub> in sehr geringem Ueberschuß zur h., etwas mit HCl angesäuerten Lsg. des trans-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. ODLING (*a. a. O.*, 686). — 3. Bei der Darst. von gewöhnlichem Hydroxylaminchlorhydrat hat man, nach Abscheidung des NH<sub>4</sub>Cl durch PtCl<sub>4</sub>, Lsgg. des Hydroxylaminsalzes einzudampfen, die häufig etwas überschüssiges PtCl<sub>4</sub> enthalten. Aus diesen Lsgg. setzt sich neben (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> oft die Verb. ab. W. LOSSEN (*Ann.* 160, (1871) 247). S. a. H. ALEXANDER (*Ueber hydroxylaminhaltige Platinbasen, Dissert., Königsberg 1887*, 20). — 4. Cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> wird im Kolben mit starker HCl gekocht und der gelbe Bodensatz aus h. W. umkrist. Dabei bilden sich verschieden farbige und verschieden geformte Kristalle, auch gelbe und grüne Oktaeder. Der am schwersten in h. W. l. Rückstand ist die Verbindung. F. HOFFMANN (*Hydroxylaminhaltige Platinbasen, Dissert., Königsberg 1889*, 18). — 5. Bildet sich, wenn man trans-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O mit KMnO<sub>4</sub> und HCl chloriert und mit sehr überschüssiger HCl kocht, gleichzeitig mit trans-[Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>], besonders beim Stehen und Erkaltenlassen. S. M. JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 33, (1886) 515).

Nach (1) citronengelbes schweres Pulver aus kleinen Oktaedern, anscheinend mit quadratischer oder rechtwinkliger Basis, GERHARDT, glänzende Quadratoktaeder, GRIMM; nach (2) durch quadratische Flächen abgestumpft. CLEVE. Nach (2) hellgelb, aus sd. W. beim Abkühlen isolierte Oktaeder oder quadratische Tafeln. ODLING. Nach (3) citronengelbe Blättchen. LOSSEN. Nach (4) harte, beim Erhitzen nicht verpuffende Kristalle. HOFFMANN. — Fängt bei 200° bis 216° an sich langsam zu zers. CLEVE. — Wl. in [k., ODLING] W., LOSSEN, 1 T. in etwa 100 T. W. von 0°, in 33 bis 34 T. von 100°, CLEVE; leichter l. in sd. Wasser. ODLING. Gefrierpunktserniedrigung für  $\nu = 250 : 0.028^{\circ}$ , also mol. Depression 70.0. PETERSEN (*a. a. O.*, 136). Die Leitfähigkeit einer Lsg. von der Verd.  $\nu = 1000$  (l auf 1 g-Mol.) ist sofort nach möglichst schnellem Lösen praktisch Null (3.52  $\mu$ ), steigt aber mit der Zeit an, indem Hydrolyse durch W. eintritt, und beträgt nach 4 Minuten:

a	1	4	7	10	15	20	60
$\mu$	4.43	8.17	11.95	14.92	20.15	23.88	33.40

Die Lsg. strebt einem, wahrscheinlich mit der Wassermenge wechselnden Gleichgewichtszustande zu. A. WERNER u. A. MIOLATI (*Z. physik. Chem.* 12, (1893) 51; s. a. 14. (1894) 609). Elektrische Leitfähigkeit  $\mu_1$  bei 25° und  $\mu_2$  bei 0° und der Verd.  $\nu$  für zwei verschiedene Lsgg. und Veränderung  $\mu_3$  bei  $\nu = 1000$  mit der Zeit (nach t Minuten) nach PETERSEN (*a. a. O.*, 135):

$\nu$	125	250	500	1000	2000	4000
$\mu_1$	135.2*	142.3	155.5	180.0	204.9	242.3
$\mu_2$		116.5**)	123.5	128.5	128.8	128.6

\*) Nach 2½ Stunden 135.3, \*\*) nach 4 Stunden 103.6, 6½ Stunden 101.3.

t	0	10	20	35	60	240
$\mu_3$	62.0	92.7	111.8	145.7	187.7	318.2

— Das Cl wird durch Ag-Verbb. erst bei längerem Kochen vollständig gefällt. Weder konz. HNO<sub>3</sub> noch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> greift beim Kochen an. KOH löst beim Kochen ohne Entw. von NH<sub>3</sub>. Die goldgelbe Lsg. gibt mit Säuren einen schmutzig gelben, nicht weiter untersuchten Nd. GERHARDT; CLEVE. — NH<sub>3</sub> löst beim Kochen zur hellgelben Fl., die [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> (gef. 48.33% Pt, 3.18 H; ber. 48.53, 2.99) beim Verdunsten liefert. GERHARDT. Die ammoniakalische Lsg. setzt auf Zusatz von A. einen weißen käsigem in W. ll. Nd. ab. Er enthält bei 100° 53.41% Pt und 23.19 Cl. nach dem Erwärmen mit HCl 50.56% Pt und 30.40 Cl; nach teilweisem Lösen in W. und Verdunsten in der Leere blieb ein gelblicher kaum kristallinischer Rückstand mit 48.27% Pt, 29.53 Cl und 2.68 H<sub>2</sub>O. CLEVE.

	GERHARDT.		GRIMM.		CLEVE.	LOSSEN.	HOFFMANN.		JÖRGENSEN.	
	(1)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)				
Pt	198	52.95	52.76	52.88	52.69	52.58	52.64	52.3	51.75	52.58
2N	28	7.49	7.43				8.05	7.68	7.85	
6H	6	1.60	1.77				1.67			
4Cl	142	37.96	38.09		38.08	38.06	37.28	37.6	38.04	38.05
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> ]	374	100.00	100.07				99.64			

5. *Tetrabromo-Verbindung*. [MBr<sub>4</sub>]. — Nach CLEVE *Bromoplatinaminbromid*. — Man fügt Br zu mit W. vermischem trans-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>]. — Orangegelbes schweres Pulver aus vierseitigen mkr. Tafeln oder Oktaedern. Wl. in W. mit kräftiger Farbe. — Gef. 36.51 % Pt, 57.46 Br (ber. 35.85, 57.98). CLEVE (*a. a. O.*, 31).

6. *Tetrajodo-Verbindung*. [MJ<sub>4</sub>]. — Aus Jodtinktur und trans-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>J<sub>2</sub>]. — Schwarzes amorphes Pulver. Kochen mit NH<sub>3</sub> bräunt, anscheinend unter B. von  $\left[ \begin{matrix} \text{J} & & \text{J} \\ \text{(NH}_3\text{)}_3 & \text{Pt} & \text{Pt} \\ & \text{NH} & \text{NH} \end{matrix} \right] \text{J}_2$  (gef. 37.4 % Pt, ber. 37.6). Kochen mit starker KOH färbt orangegelb, unter Entw. von wenig oder keinem NH<sub>3</sub>. — Der gewaschene gelbe Körper scheint nach der Stärke der KOH oder der Zeit der Einw. von verschiedener Zus. zu sein (gef. bei verschiedenen Darst.: 50.97 % Pt, 33.97 J; 51.19 Pt, 7.64 N; 63.92 Pt, 15.02 J; 59.4 Pt). Er ist unl. in W.; entwickelt beim Kochen mit KMnO<sub>4</sub> und HCl langsam J und hinterläßt ein 57.8 bis 58.8 % Pt und 27.2 bis 28.5 % Cl enthaltendes amorphes Pulver. [Vgl. Pt<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>J<sub>6</sub> und Pt<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>J<sub>5</sub> bei den Platiaken unbekannter Natur.] — Säuren liefern schwarze Prodd., die enthalten: bei Anwendung von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 49 % Pt und nur 3 S; bei Anwendung von HCl 47.97 % Pt, 34.47 J, 6.0 Cl. Auch HNO<sub>3</sub> färbt anfangs schwarz; beim Kochen wird unter Entw. einiger Joddämpfe ein gelbes Prod. von wechselnder Zus. gebildet. Die davon getrennte Fl. liefert bei starkem Einengen ll. jodfreie Krusten, vielleicht trans-[M(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (gef. 43.75 % Pt, 18.22 N; ber. 44.18, 18.76). — Gef. 26.65 % Pt, 68.34 J (ber. 26.74, 68.66). CLEVE (*a. a. O.*, 32).

a<sup>2</sup>) *Cis-Verbindungen*. — Nach CLEVE *Platinsemiäminverbindungen*. —

1. *Allgemeines*. — Das Hydroxyd ist für sich nicht bekannt. Die andern Verb. sind isomer mit den trans-Verb. Aehnlich wie diese, nur aus cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>X<sub>4</sub>]-Verb. erhalten. Aus [MCl<sub>4</sub>] wird durch AgNO<sub>3</sub> nur schwierig das gesamte Cl als AgCl gefällt; die entstehende Nitrat-Verb. ist wahrscheinlich [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)] [s. dieses]. — Die Isomerien zwischen den trans- und cis-Verb. erklären BLOMSTRAND und CLEVE durch die Annahme, im trans-[MCl<sub>4</sub>] seien zwei Cl-At. mit dem Pt, die beiden andern mit dem NH<sub>3</sub>, im cis-[MCl<sub>4</sub>] 3 Cl-At. mit Pt, das vierte mit NH<sub>3</sub> verbunden. JÖRGENSEN (*ds. Handb.* 6. Aufl., III, 1092).

2. *Tetrachloro-Verbindung*. [MCl<sub>4</sub>]. — Nach der elektrischen Leitfähigkeit [Zahlen im Original und unten] liegt eine undissoziierte Verb. vor. A. WERNER und CH. HERTY (*Z. physik. Chem.* 38, (1901) 351). Kann als Amid der Tetrachlorplatinsäure (H<sub>2</sub>[Pt(OH)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]) aufgefaßt werden, da es entsprechend den andern Amiden aus der Ammonium-Verb. durch Wasserabspaltung entsteht. A. MIOLATI (*Z. anorg. Chem.* 22, (1900) 465). — 1. Man behandelt cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] mit Cl oder kocht mit HNO<sub>3</sub>. P. T. CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 10, (1872) No. 9, 58). — 2. Man behandelt frisch gefälltes und gewaschenes Ag<sub>2</sub>Pt(OH)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> in der Kälte mit ziemlich konz. NH<sub>4</sub>Cl-Lsg., filtriert, verdampft, läßt erkalten oder neben H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> stehen, löst NH<sub>4</sub>Cl mit k. W. und trocknet über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. S. M. JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 16, (1877) 355 [I]). — Orangefarbenes schweres Pulver aus mkr. rhombischen oder hexagonalen Blättchen, zuweilen aus flachen Nadeln oder Zwillingkristallen. Wird bei 160° ohne Gewichtsverlust olivengrün, bei 210° dunkelgrün, zers. sich langsam bei 240°. 1 T. löst sich bei 0° in 300, bei 100° in 65 T. Wasser. CLEVE. Gefrierpunktserniedrigung für v = 250: 0.014°, also mol. Depression = 24.0. E. PETERSEN bei S. M. JÖRGENSEN (*Z. anorg. Chem.* 19, (1899) 135). Die Leitfähigkeit ist nach möglichst schnellem Lösen praktisch Null (gef. bei der Verd. v = 1000 l auf 1 g-Mol. 6.99 μ; bei einer andern Lsg. für v = 1000: 3.08, v = 2000: 7.94), steigt aber mit der Zeit an, indem Hydrolyse durch W. eintritt, und beträgt nach 2 Minuten:

a	2	4	7	10	15
μ	9.02	11.04	14.62	16.63	20.52

A. WERNER u. A. MIOLATI (*Z. physik. Chem.* 12, (1893) 51). Elektrische Leitfähigkeit μ bei 25° und der Verd. v und Veränderung μ<sub>1</sub> bei der Verd. v = 1000 mit der Zeit [nach t Minuten] nach PETERSEN:

v	125	250	500	1000	t	0	5	15	30	60
μ	16.9	20.6	24.0	27.3*)	μ <sub>1</sub>	25.6	32.0	39.6	53.3	79.2

\*) nach 3 Stunden 36.1.

Konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zers. nicht. Alkalihydroxyde lösen zu einer hellgelben Fl., ohne erhebliche Entw. von NH<sub>3</sub>. SO<sub>2</sub> liefert beim Einleiten in die sd. Lsg. cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(HSO<sub>3</sub>)Cl]. CLEVE.

	CLEVE.			JÖRGENSEN.	
	(1)			(2)	
Pt	198	52.95	52.48	52.31	53.05
2N	28	7.49			} 9.13
6H	6	1.60		7.96	
4Cl	142	37.96	37.62		38.01
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> ]	374	100.00			100.19

3. *Tetrabromo-Verbindung*. [MBr<sub>4</sub>]. — Aus cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>] wie die trans-Verb. Das orangegelbe Kristallpulver wird aus h. W. umkrist. und bei 100° getrocknet. — Dunkelrote glänzende Schuppen aus mkr. flachen Prismen oder dünnen rhombischen und hexagonalen Tafeln. Wl. in k. W. mit tief gelber Farbe. — Gef. 35.80% Pt, 57.98 Br (ber. 35.85, 57.98). CLEVE (*a. a. O.*, 59).

4. *Tetrajodo-Verbindung*. [MJ<sub>4</sub>]. — 1. Man gibt KJ zu der (viel NH<sub>4</sub>Cl enthaltenden) Mutterlauge von cis-[MCl<sub>4</sub>] (dargestellt aus Ag<sub>2</sub>Pt(OH)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>), läßt 24 Stunden stehen und wäscht wenig beigemengtes [MJ<sub>4</sub>.J<sub>2</sub>] mit k. W. fort. — 2. Man behandelt cis-[MCl<sub>4</sub>] wie bei (1). — Kleine glänzende jodähnliche Kristalle. Nach (1) (und nach (2) aus stark NH<sub>4</sub>Cl enthaltender Lsg.) u. Mk. anscheinend regelmäßige sechseitige vielfach zusammengewachsene undurchsichtige Tafeln, nach (2) (und nach (1) aus von NH<sub>4</sub>Cl freier Lsg.) fächerförmig gruppierte rechtwinklige durch ein Doma zugeschärfte Prismen. Swl. in Wasser. JÖRGENSEN (I, 357).

	Berechnet	JÖRGENSEN. Gefunden	
		(1)	(2)
Pt	26.76	27.03	27.02
J	68.65	68.71	

5. *Tetraperjodo-Verbindung*. [MJ<sub>4</sub>.J<sub>2</sub>]. — Man fügt h. Jodtinktur zu cis-[MJ<sub>4</sub>] und trocknet bei 100°. — Schwarzes Pulver aus schwarzen oder tief purpurnen mkr. kleinen hexagonalen Tafeln, die anscheinend verzerrte Reguläroctaeder sind. Zwl. in W. mit tief purpurroter Farbe. Alkalihydroxyde färben bräunlich, dann zinnoberrot, beim Erhitzen unter reichlicher Entw. von NH<sub>3</sub> gelb. Die alkal. Lsg. scheidet auf Zusatz von HJ zuerst einen schwarzen voluminösen Nd., dann Kristalle der ursprünglichen Verb. ab. CLEVE (*a. a. O.*, 59).

	CLEVE.				
Pt	198	19.91	19.52	20.03	
2N	28	2.81			2.90
6H	6	0.61			
6J	762	76.67	74.75	75.45	75.65
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> J <sub>4</sub> .J <sub>2</sub> ]	994	100.00			

a<sup>3</sup>) *Verbindung von unbekannter Konfiguration. Tetracyano-Verbindung.* [M(CN)<sub>4</sub>]. — 1. Man kocht ein Gemenge von 3[K<sub>2</sub>Pt(CN)<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O]Cl und NH<sub>3</sub>, bis der weiße pulvrige Nd. sich nicht mehr vermehrt, läßt erkalten, filtriert, wäscht gut aus und krist. zur völligen Reinigung aus großen Mengen von sd. W. um. — 2. Aus K<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>(CN)<sub>4</sub> durch NH<sub>3</sub> in der Wärme. In besserer Ausbeute als nach (1). — Schneeweißes Kristallpulver. U. Mk. homogene dicke glänzende rhombische Platten. TH. WILM (*Ber.* 22, (1889) 1544; *J. russ. phys. Ges.* 21, (1889) 346, 436).

		WILM.			
		(1)			
Pt	58.55	58.16	58.45	58.50	58.30
H	1.80		1.93	1.97	1.83
C	14.41		14.53	14.46	14.53
N	25.22		25.78	25.72	
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CN) <sub>4</sub> ]	99.98		100.69	100.65	

b) *Verbindungen des Typus [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>X<sub>3</sub>Y] = [MX<sub>3</sub>Y]. 1. Trihydroxonitrato-Verbindung.* [M(OH)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)]. (?) — Nach CLEVE *Hydroxyloplatin-semidiamminnitrat*, (HO)<sub>3</sub>[2NH<sub>3</sub>,Pt].NO<sub>3</sub>. — Beim Kochen von cis-[MCl<sub>4</sub>] mit AgNO<sub>3</sub> wird ein Teil, beim darauf folgenden Abdampfen des Filtrats das gesamte Cl als AgCl abgeschieden, und unter Entweichen von N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ein Rückstand erhalten, aus dessen wss. Lsg. A. einen gelbweißen voluminösen amorphen Nd. fällt, der ohne Schwierigkeit in W. l. ist und beim Verdampfen der Lsg. als ambragegelbes Gummi zurückbleibt. Letzteres enthält 55,81% Pt, 12,96 N (ber. 57,88, 12,18) und liefert beim Auflösen in HNO<sub>3</sub> und Abrauchen der Säure im Wasserbade einen amorphen Rückstand mit 43,17% Platin. P. T. CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 10, (1872) No. 9, 60).

2. *Nitritotrichloro-Verbindung.* [MCl<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)]. — Nach CLEVE *Chloroplatin-amminnitritochlorid*, Cl<sub>2</sub>[2NH<sub>3</sub>,Pt].NO<sub>2</sub>.Cl. — S. a. die folgende Verb. — Man erhitzt wss. K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> mit trans-[M(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], wobei die dunkelrote Fl. bald gelb wird. Bei 100° getrocknet. — Hell orangefarbene mkr. dicke rhombische Tafeln. CLEVE (*a. a. O.*, 39).

		CLEVE.		
Pt	198	51.26	51.38	
3N	42	10.88		10.52
H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	38	10.30		
3Cl	106.5	27.56	27.56	
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> )Cl <sub>3</sub> ]	384.5	100.00		

3. *Nitratotrichloro-Verbindung.* [MCl<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)]. (?) — Diese Verb., der ihr Entdecker die Zus. Pt<sub>2</sub>N<sub>6</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>6</sub>O<sub>5</sub> gibt, formuliert S. M. JÖRGENSEN (*ds. Handb.*, 6. Aufl., III, 1154) wie oben angegeben, mit 1/2 At. O mehr, oder als [M(NO<sub>3</sub>)Cl<sub>3</sub>], mit 1/2 At. O weniger. — Man läßt rauchende HNO<sub>3</sub> auf cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] wirken, verdampft zur Trockne, löst den Rückstand in sd. W., verdunstet und krist. aus W. mit 1/3 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder HCl um. — Gelbe Prismen. Bei 130° undurchsichtig, bei 200° unter Umherschleudern zers. 100 T. der bei 18° gesättigten wss. Lsg. enthalten 1,8, 100 T. der sd. gesättigten 6 T. Salz. Unl. in abs. A. oder Ae. Sd. konz. HNO<sub>3</sub>, HCl oder H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> zers. nicht, konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erst bei starkem Erhitzen unter Entw. von HCl. KOH entwickelt erst in der Hitze NH<sub>3</sub> und bildet einen gelben Körper. NH<sub>3</sub> löst in der Kälte, leichter beim Erwärmen. AgNO<sub>3</sub> scheidet nur einen Teil des Cl ab. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> fallen nicht. M. PEYRONE (*Cimento* 2, 387; *J. B.* 1855, 421).

4. *Jodotrimethylo-Verbindung.* [M(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>J]. (?) — Bzw. *Diamminotrimethylplatini-jodid*. — Man erhitzt Trimethylplatini-jodid mit einem Gemisch von Bzl., A. und konz. NH<sub>3</sub> auf dem Wasserbad und verdampft zur Trockne. — Weiße kristallinische Schuppen. Wl. in W., mäßig l. in Bzl. oder Ae., sl. in A., Aethylacetat oder Aceton. Fast unl. in Chloroform oder Petroläther. KOH entwickelt beim Erhitzen NH<sub>3</sub>. — Gef. 48,27% Pt (ber. 48,58). W. J. POPE u. St. J. PEACHY (*J. Chem. Soc.* 95, (1909) 573; s. a. *Proc. Chem. Soc.* 23, (1907) 86).



c) Verbindungen des Typus [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>X<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>] = [MX<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>]. c<sup>1</sup> *Trans-Verbindungen*. 1. *Dihydroxodinitrato-Verbindung*. [M(OH)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 2H<sub>2</sub>O. — Nach CLEVE *Hydroxyloptinamminnitrat* (OH)<sub>2</sub>[2NH<sub>3</sub>,Pt](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O; GERHARDT *neutrales Platinamminnitrat*; ODLING (*Ber.* 3, (1870) 687) OPt(H<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>, 2HNO<sub>3</sub>, 3H<sub>2</sub>O. — 1. Fällt beim Vermischen von Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> mit NH<sub>3</sub> kristallinisch nieder. BERGMANN. — 2. Man kocht trans-[MCl<sub>4</sub>] mit überschüssigem AgNO<sub>3</sub>, so lange noch AgCl fällt, filtriert sd., läßt erkalten und trocknet bei 100°. GERHARDT (*Ann.* 76, (1850) 309); CLEVE (*a. a. O.*, 36). — Gelber, GERHARDT, weißgelber, CLEVE, Kristallsand, aus mkr. rhombischen oder hexagonalen Blättchen. CLEVE. Wl. in k. W. mit gelblicher Farbe, GERHARDT, l. ohne Schwierigkeit in heißem. CLEVE. Die Lsg. rötet Lackmus. GERHARDT. Sie gibt mit HCl gelbe Oktaeder (wohl von trans-[MCl<sub>4</sub>]), mit K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> einen zinnoberroten Niederschlag. CLEVE. HCl verändert in der Kälte das Salz nicht, bildet bei gelindem Erwärmen trans-[MCl<sub>4</sub>]. GERHARDT.

	GERHARDT.					
Pt	198	46.46	46.96	46.33	46.33	46.27
4N	56	13.15	13.15		13.00	
12H	12	2.82	3.15		2.84	3.03
100	160	37.57				

[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 2H<sub>2</sub>O 426 100.00

2. *Dinitritodinitrato-Verbindung*. [M(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. — Nach CLEVE *Nitrato-platinamminnitrit*, (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>[2NH<sub>3</sub>,Pt](NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. — Man kocht trans-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] mit HNO<sub>3</sub>, wobei sich rote Dämpfe entwickeln, läßt die eingedampfte Lsg. an einem w. Orte stehen und trocknet über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — Farblose quadratische Täfelchen. Bei 100° unverändert. KJ fällt aus der wss. Lsg. schwarzes trans-[MJ<sub>4</sub>] (gef. 26.13% Pt; ber. 26.74). CLEVE (*a. a. O.*, 37).

	CLEVE.			
Pt	198	44.18	44.05	
6H	6	1.34		1.46
6N	84	18.76	18.65	18.22
100	160	35.72		

[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] 448 100.00

3. *Dihydroxosulfato-Verbindung*. [M(OH)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)], H<sub>2</sub>O. — Nach CLEVE *Hydroxyloptinamminisulfat*, (OH)<sub>2</sub>[2NH<sub>3</sub>,Pt]SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O. — Aus trans-[MCl<sub>4</sub>] und Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Man filtriert, dampft ein und trocknet über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder bei 100°. — Strohhelle harte Krusten von Aggregaten mkr. Nadeln. Wl. in W. HCl scheidet lange ziegelgelbe Nadeln ab, wahrscheinlich von einer Chlorosulfato-Verb., aber mit Oktaedern von trans-[MCl<sub>4</sub>] gemischt. CLEVE (*a. a. O.*, 40).

	CLEVE.			
Pt	198	52.10	51.82	51.49
2N	28	7.37		
S	32	8.42	8.82	8.48
10H	10	2.63		
7O	112	29.48		

[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)], H<sub>2</sub>O 380 100.00

Nicht völlig silberfrei. CLEVE.

4. *Dinitritodichloro-Verbindung*. [M(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. a) *Allein*. — Nach CLEVE *Chloroplatinamminnitrit*, Cl<sub>2</sub>[2NH<sub>3</sub>,Pt](NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. — Man erhitzt konz. wss. trans-[M(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] mit überschüssiger HCl und trocknet die bald ausfallende Verb. bei 100°. — Farblose kleine glänzende rhombische Schuppen. Ll. in h., wl. in k. W. Die Lsg. wird durch Ag-Salze nicht gefällt. CLEVE (*a. a. O.*, 38). [Analyse auf S. 704.]

β) Mit 2 Mol. AgNO<sub>2</sub>. — Nach CLEVE Chloroplatinamminargentonitrit, Cl<sub>2</sub>[2NH<sub>3</sub>, Pt]Ag<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>. — Man löst 1 Mol. von α) und 2 Mol. AgNO<sub>2</sub> in sd. W. und läßt erkalten. — Gelblichweiße kleine rhombische Schuppen. Ll. in h., schwieriger l. in k. W. BaCl<sub>2</sub> in aeq. Menge gibt beim Kochen einen Nd. von AgCl und aus dem Filtrat rhombische, kein Ba enthaltende Schuppen. CLEVE.

	α)		CLEVE.		β)	Berechnet	CLEVE. Gefunden
	Pt	198	50.12	49.59	Ag	30.73	29.91
	N <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	126	31.92		Pt	28.15	28.32
	Cl	71	17.96	16.16	Cl	10.09	10.00
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]		395	100.00				

α) enthielt wohl etwas [M(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)Cl]. CLEVE.

5. Dinitratodichloro-Verbindung mit Tetramminplato-Chloroplatat. 2[M(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], 5[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub>. — S. bei den Tetramminplatosalzen, S. 444.

6. Dinitritodibromo-Verbindung. [M(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>]. — Nach CLEVE Bromoplatinamminnitrit, Br<sub>2</sub>[2NH<sub>3</sub>, Pt](NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. — Bei Zusatz von Br zu trans-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]. Trocknen bei 100°. — Hellorange gelbe mkr. dicke rhombische Tafeln. Swl. in W. Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> gibt weiße mkr. quadratische Tafeln, nach einer unvollständigen Analyse wahrscheinlich [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NaSO<sub>3</sub>)Cl]. — Gef. 41.00% Pt, 12.10 N, 33.09 Br (ber. 40.89, 11.57, 33.06). CLEVE (a. a. O., 39).

7. Dihydroxooxalato-Verbindung. [M(OH)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)]. — Aus der Dinitrato-Verb. durch (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Man krist. aus h. W. um und trocknet bei 120°. — Gelbe Blättchen. Explodiert beim Erhitzen. — Gef. 53.16% Pt, 7.93 N, 2.92 H, 6.19 C (ber. 53.22, 7.52, 2.68, 6.45). GERHARDT (Ann. 76, (1850) 310).

c<sup>2</sup>) Cis-Verbindungen. 1. Dihydroxosulfato-Verbindung. [M(OH)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)].(?) — Nach CLEVE Platinsemidiammoniumsalsz. — Cis-[MCl<sub>4</sub>]-Lsg. scheidet beim Kochen mit Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vollständiger, wenn die Lsg. an einem w. Orte verdunstet wird, AgCl ab. Bei weiterem Einengen erhält man eine gelbe pflasterähnliche halbflüssige M. und aus dieser durch Auflösen in h. W. kleine Kugeln, die zur halbfl. Schicht zusammenfließen und nach vollständigem Erkalten ein gelbes Harz bilden. — Ll. in verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Aus der etwas konz. Lsg. scheiden sich kleine weißliche Körner, vielleicht von cis-[M(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] ab, die jedoch kaum von anhängender H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> frei zu erhalten sind. — Gef. nach dem Trocknen bei 100° 55.40% Pt, 8.19 S (ber. 54.68, 8.84). CLEVE (a. a. O., 62).

2. Dinitritosulfato-Verbindung. [M(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)]. — Nach BLOMSTRAND (H<sub>3</sub>N: NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PtSO<sub>4</sub>. — Aus [M(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] oder [M(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>] durch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — Gelbe Nadeln. C. W. BLOMSTRAND (Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh. 25, (1869) 224; Ber. 2, (1869) 204; Bull. soc. chim. [2] 13, (1870) 144).

3. Dinitritodichloro-Verbindung. [M(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. — Nach CLEVE Chloronitritoplatinsemidiamminnitrit, Cl<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>[2NH<sub>3</sub>, Pt]NO<sub>2</sub>; BLOMSTRAND (H<sub>3</sub>N: NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>. — Durch Addition von Cl an cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]. Trocknen bei 100°. BLOMSTRAND; CLEVE (a. a. O., 61). — Hellstrohgelbe kurze Prismen, BLOMSTRAND, spröde Nadeln. L. in W. Ag-Salze scheiden nur 1 Cl-At. ab, sodaß AgNO<sub>3</sub> die Verb. [M(OH)(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl] liefert. Beim Kochen mit 2 Mol. AgNO<sub>2</sub> wird nur 1 Mol. AgCl abgeschieden, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entweicht, und die hellgelbe Lsg. scheidet kleine strohgelbe Körner oder Nadeln ab, die Ag, Pt und Cl enthalten, näher nicht untersucht sind. CLEVE.

4. Dinitritodibromo-Verbindung. [M(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>]. — Nach CLEVE Bromonitritoplatinsemidiamminnitrit, Br<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>[2NH<sub>3</sub>, Pt]NO<sub>2</sub>; BLOMSTRAND (H<sub>3</sub>N: NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PtBr<sub>2</sub>. — Durch Addition von Br an cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]. Trocknen bei 100°. BLOMSTRAND; CLEVE (a. a. O., 61). — Dunkelorange farbige, bei langsamem Kristallisieren mehrere

cm lange Nadeln, BLOMSTRAND, u. Mk. rhombische vierseitige Prismen mit Domenflächen am Ende. Wl. in W. zu einer gelben Fl. Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. scheidet beim Kochen 1 At. Br als AgBr ab; die Lsg. liefert beim Abdampfen gelbe Kristalle nebst überschüssigem Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. CLEVE.

3.		CLEVE.		4.		CLEVE.	
Pt	198	50.12	49.46	Pt	198	40.89	41.03
N <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	126	31.92		4N	56	11.57	
2Cl	71	17.96	18.12	H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	70	14.48	
				2Br	160	33.03	33.38
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] 395 100.00				[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> ] 484 100.00			

d) Verbindungen des Typus [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>X<sub>2</sub>YZ] = [MX<sub>2</sub>YZ].  
 1. *Hydroxodinitritochloro-Verbindung*. [M(OH)(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl]. — Nach CLEVE *Chlorohydroxylonitritoplatinsemidiamminnitrit*, (OH)Cl(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>[2NH<sub>3</sub>,Pt]NO<sub>2</sub>. — Man kocht cis-[M(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] mit W. und AgNO<sub>3</sub> und läßt die heiß filtrierte Fl. erkalten. — Blaßgelbe lange sehr flache vierseitige in h. W. ll. Prismen. P. T. CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 10, (1872) IX, 62).

2. *Dinitritonitratochloro-Verbindung*. [M(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)Cl]. — Nach CLEVE *Chloronitratoplatinamminitrit*, Cl(NO<sub>3</sub>)[2NH<sub>3</sub>,Pt](NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. — Ist vermutlich in geringer Menge im trans-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] vorhanden. CLEVE (*a. a. O.*, 38). — Etwas HCl fällt aus der sehr konz. Lsg. von [M(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] kleine farblose rhombische bei 100° zu trocknende in W. ll. Schuppen. CLEVE (*a. a. O.*, 37).

		CLEVE.				CLEVE.	
1.	Berechnet	Gefunden		2.	Berechnet	Gefunden	
Pt	198	52.58	52.40	Pt	198	46.98	47.42
Cl	35.5	9.42	9.44	Cl	35.5	8.42	8.63

## A<sup>2</sup>. Aminverbindungen.

*Übersicht*: a) Alkylendiaminverbindungen, S. 705. — b) Verbindungen mit Pyridin und Homologen, S. 705. — c) Andere Verbindungen mit C, N und H im Amin, S. 710. — d) Verbindungen mit C, N und O, bzw. Cl, im Amin, S. 711.

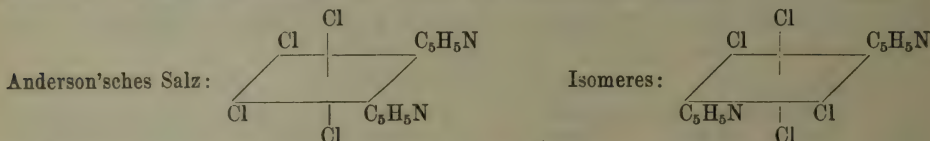
a) Alkylendiaminverbindung. *Tetrachloropropylendiaminplatin*. [Pt(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)Cl<sub>4</sub>]. — Man leitet Cl in die Lsg. von cis-[Pt(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>], konz., wobei die Farbe dunkelrot und zum Schluß wieder hellgelb wird, und krist. aus W. durch Eindunsten über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in der Leere um. — Citronengelbe flache ll. Kriställchen. — Gef. 46.95% Pt, 6.97 N (ber. 46.92, 6.87). A. WERNER (*Z. anorg. Chem.* 21, (1899) 241).

b) Verbindungen mit Pyridin und Homologen.

b<sup>1</sup>) *Allgemeines*. — TH. ANDERSON (*Phil. Mag.* [4] 9, (1855) 145, 214; *Ann.* 96, (1855) 199; *Trans. Roy. Soc. Edinb.* 21, (1857) 219; *Proc. Edinb. Soc.* 3, (1857) 309) beobachtete zuerst, daß 2C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N.HCl.PtCl<sub>4</sub> beim Erhitzen in wss. Lsg. HCl abspaltet und [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] bildet. Er faßt die letztere Verb. auf als „zweifach salzsaures Salz von Platinopyridin“, entstanden nach 2C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N.HCl.PtCl<sub>4</sub> = C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>.4HCl + 2HCl. G. WILLIAMS (*Edinb. phil. J.* [2] 2, (1856) 324; *J. prakt. Chem.* 67, (1856) 247) machte bald darauf dieselbe Beobachtung und faßte die Rk. ebenso auf. [Bestätigt wurden die Beobachtungen ANDERSON's auch von C. LIEBERMANN u. C. PAAL (*Ber.* 16, (1883) 531).] Während ANDERSON schloß, daß die Pyridinkörper nicht Nitrilbasen sein könnten, meinte A. WERTZ (*Ann. Chim. Phys.* [3] 45, (1855) 369), daß Pt den H der organischen Nitrile ersetzen könne. Gegen die Annahme einer solchen Substitution war J. G. GENTLE (*J. prakt. Chem.* 93, (1864) 298). Er gab die Formel PtCl<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>)(HCl)<sub>2</sub> [Pyridin=HNHC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>] an. BLOMSTRAND (*Chemie der Jetztzeit, Heidelberg 1869*, 409) formulierte die Gleichung der Rk. folgender-

maßen: ((C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)HN.ClCl)<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub> = 2HCl + Cl<sub>2</sub>Pt(N(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Cl)<sub>2</sub>, bemerkte aber gleichzeitig als ungewöhnlich, daß die 4Cl-At. „amphogen“ wirken. OECHSNER DE CONINCK (*Bull. soc. chim.* [2] 40, (1883) 271 [I]) gab die Gleichung 2C<sub>n</sub>H<sub>2n-5</sub>N.HCl.PtCl<sub>4</sub> = 2C<sub>n</sub>H<sub>2n-5</sub>N.PtCl<sub>4</sub> [oder PtCl<sub>2</sub>(C<sub>n</sub>H<sub>2n-5</sub>NCl)<sub>2</sub>] + 2HCl. Von [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)Cl<sub>5</sub>].H.C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N nahm er an, daß es zur Hälfte aus [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] und zur Hälfte aus 2C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N.HCl.PtCl<sub>4</sub> bestände. Bei seinen Verss. erhielt er (I, 466) fast stets „Gemenge beider Verb.“ und konnte reines [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] nur schwierig darstellen. Schon früher (*Bull. soc. chim.* [2] 39, (1883) 498) hatte er auch bei den Homologen des Pyridins die gleiche Rk. beobachtet, aber gef., daß die Schnelligkeit bei den verschiedenen Basen eine sehr verschiedene sei. [Näheres im Original.] ER (I, 271) wollte die Rk. zur Unterscheidung der verschiedenen Basen anwenden. S. HEDIN (*Om Pyridinens Platinbaser*, Lund 1886 [I]; *Acta Lund.* [II] 22, (1886/87) Nr. 3 [II]) entdeckte die Isomererscheinungen bei [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]. Dabei wurde von JÖRGENSEN [ersichtlich aus *J. prakt. Chem.* [2] 33, (1886) 509] [entsprechend der Auffassung des cis- und trans-[Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] als Platosemidipyridinchlorid, Cl.Pt.C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N.C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N.Cl, und Platopyridinchlorid, Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N.Cl)<sub>2</sub>] die ANDERSON'sche Verb. zunächst als unsymmetrisch,  $\begin{matrix} \text{Cl} \\ | \\ \text{Cl} \cdot \text{Pt} \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{Cl} \end{matrix}$

betrachtet, mußte aber dann umgekehrt gerade als symmetrisch (Formel Cl<sub>2</sub>Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N.Cl)<sub>2</sub>) konstituiert angesehen werden, da JÖRGENSEN (*Z. anorg. Chem.* 25, (1900) 351) später nachwies, daß die Formeln für die isomeren NH<sub>3</sub>- und C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N-Verb. überhaupt zu vertauschen sind, und da das danach als symmetrisch aufzufassende Chlorplatosemidipyridinchlorid durch Reduktion der ANDERSON'schen Verb. entsteht. Doch hatte A. WERNER (*Z. anorg. Chem.* 3, (1893) 320) schon vorher seine sterische Auffassung von der Isomerie der Platinsemiammin- und Platinammin-Verb. begründet und den „semi“-Verb. die cis-Form, den anderen die trans-Form zuerteilt, sodaß sich die Raumformeln ergeben:



Der gesamte Verlauf der ANDERSON'schen Rk. wurde endlich aufgeklärt durch WERNER u. FASSBENDER (*Z. anorg. Chem.* 15, (1897) 123), die das Zwischen-Prod. [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)Cl<sub>5</sub>].H.C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N nachwiesen und dessen Umwandlung in das Ausgangs- und End-Prod. zeigten.

b<sup>2</sup>) *Tetra-α-dipyridinplatin*. [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>X<sub>4</sub>] = [MX<sub>4</sub>]. 1. *Disulfato-Verbindung*. — B. aus [MCl<sub>4</sub>] s. unter 2.

2. *Tetrachloro-Verbindung*. [MCl<sub>4</sub>]. α) *Trans-Verbindung*. — Hat die Formel Cl<sub>2</sub>.Pt.[N(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Cl]<sub>2</sub>, in der ein „3-atomiges“ Radikal an „5-atomigen“ N gebunden ist. C. W. BLOMSTRAND (*Ber.* 4, (1871) 49). Nach HEDIN (I; II, 22, 49) gehört das Prod. von ANDERSON hierher. — Läßt sich aus trans-[Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] und Chlorwasser nicht darstellen. HEDIN. — 1. Aus [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> oder [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>4</sub>]SO<sub>4</sub> und Chlorwasser in der Wärme. HEDIN. — 2. Man versetzt die mit HCl stark angesäuerte Lsg. von [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> mit etwas mehr KMnO<sub>4</sub> als zur Oxydation von Pt<sup>++</sup> zu Pt<sup>+++</sup> nötig ist, kocht mit überschüssiger HCl und trocknet an der Luft und bei 100°. S. M. JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 33, (1886) 509, 515 [I]). — 3. Man chloriert trans-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O mit KMnO<sub>4</sub> und HCl und kocht mit einem großen Ueberschuß von HCl. JÖRGENSEN (I). — Nach (1) schwefelgelbes Pulver, HEDIN, nach (2) gelber undeutlich kristallinischer Nd., nach (3) gelbes Salz, dessen Form selbst bei starker Vergrößerung nicht deutlich erkennbar ist. JÖRGENSEN (I). Fast unl. in W. und Alkohol. HEDIN. Swl. H<sub>2</sub>S in der zur Reduktion zu Pt<sup>++</sup> nötigen Menge bildet bei mehrstäigem Schütteln (neben wenig PtS) trans-[Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reduziert die trans-, im Gegensatz zur cis-Verb., sehr langsam. JÖRGENSEN (*Z. anorg. Chem.* 25, (1900) 372 [II]).

			HEDIN.		JÖRGENSEN.		
			(1)	(2)	(2)	(3)	
Pt	158	39.39	39.33	39.37	39.24	39.6	39.41
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	195	31.92					
Cl	142	28.69			28.18	28.84	28.60
[Pt(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N) <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> ]	495	100.00					
N		5.66	5.91				

β) *Cis-Verbindung*. — 1. Man behandelt cis-[Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] mit so viel Chlorwasser, daß das Gemisch nach dem Umschütteln nach Cl riecht. HEDIN (II, 12). Durch Königswasser, KMnO<sub>4</sub> oder Cl oxydiert A. COSSA (*Atti dei Linc. Rend.* [5] 2, (1893) II, 334; *Gazz. chim. ital.* 24, (1894) I, 393). — 2. Unrein: Man erwärmt cis-[Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] mit konz. wss. NaNO<sub>2</sub> und gießt in HCl. E. KOEFOED (*Om nogle Nitroso-Platin-ammoniakforbindelser, Dissert., Kopenhagen 1894*, 68). — 3. Man versetzt 1 g cis-[Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] in 600 bis 700 ccm sd. W. mit einem Gemisch von HCl und einem geringen Ueberschuß von KMnO<sub>4</sub> und erhitzt den sofort entstehenden Nd. mit der Fl. noch 24 Stunden auf dem Wasserbade. JÖRGENSEN (II, 368). — 4. Man gibt H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> zur sd. Lsg. von cis-[Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] und trocknet über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. JÖRGENSEN (II). — 5. Bei Einw. von Pyridin auf [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)Cl<sub>5</sub>]H. A. WERNER u. FASSBENDER (*Z. anorg. Chem.* 15, (1897) 140). — 6. Man befreit 2C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N.HCl, PtCl<sub>4</sub> sorgfältig von überschüssigem PtCl<sub>4</sub>, löst in h. W. und läßt 5 bis 6 Stunden [mehrere Tage, GR. WILLIAMS (*Edinb. phil. J.* [2] 2, (1856) 324; *J. prakt. Chem.* 67, (1856) 247)] kochen. Zusatz von so viel Pyridin, daß die austretende Menge HCl genau gebunden wird, befördert die Rk. sehr. TH. ANDERSON (*Ann.* 96, (1855) 200). Bestätigt von C. LIEBERMANN u. C. PAAL (*Ber.* 16, (1883) 531). Eine salzsäurefreie Lsg. des Chloroplatinats dissoziiert sich schon beim Stehen bei gewöhnlicher Temp. (2 g in 150 ccm W. in 45 Tagen quantitativ). COSSA. — 7. Man erhitzt 2C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N.HCl, PtCl<sub>4</sub> 8 Stunden auf 140° bis 145°, wobei es 0.7%, und dann 8 Stunden auf 180° bis 190°, wobei es 18.6% an Gew. verliert. Für 2 Mol. HCl wäre der Verlust 12.86%, sodaß also die Zers. schon zu weit gegangen ist, wie sich auch an der an den Wänden des Gefäßes erhaltenen Schicht von Pt zu erkennen gibt. Man zieht den Rückstand mit W. aus, erhitzt ihn wiederholt auf dem Wasserbade mit mäßig starkem Königswasser (HNO<sub>3</sub> von D. 1.20 und HCl von D. 1.10) und wäscht wiederholt mit w. Wasser. L. BALBIANO (*Atti dei Linc. Mem.* [4] 7, (1890) 519). — 8. Man erhitzt 3 g 2C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N.HCl, PtCl<sub>4</sub> 24 Stunden mit 200 ccm W., wäscht und trocknet. Ausbeute 2.35 g (ber. 2.61). JÖRGENSEN (II, 369). — 9. Man gibt zur Aufschwemmung von 10 g C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N.HCl, 2HgCl<sub>2</sub> in wenig W. einen großen Ueberschuß von 50% ig. KOH, dest. im Dampfstrom, versetzt 500 ccm des Destillats mit einer Lsg. von 3.442 g trockenem Na<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> in etwa 30 ccm W. und kocht eine halbe Stunde am Rückflußkühler. Die Mutterlauge des dabei erhaltenen Nd. der Verb. gibt beim Verdampfen und Aufnehmen des Rückstandes mit W. neue Mengen der Verb. Ausbeute 3.2 g (ber. 3.7). BALBIANO (*a. a. O.*, 520). Nach demselben Verf. erhielt eine Ausbeute von 3.25 g JÖRGENSEN (II, 369).

Nach (1) hellbraunes Pulver, aus A. feine Körner von unbestimmbarer Form. HEDIN. Nach (3) bei 150facher Vergrößerung eben noch kristallinisch. JÖRGENSEN (II, 368). Nach (5) schwefelgelbe kleine Nadeln, staurolithische Durchkreuzungszwillinge von hoher Doppelbrechung. WERNER u. FASSBENDER. Nach (6) gelbes, ANDERSON, citronengelbes, LIEBERMANN u. PAAL, Pulver, schwefelgelbe u. Mk. glänzende kurze gerade abgeschnittene stark doppelbrechende sechsseitige Prismen, oft staurolithähnlich verwachsen, nicht unter geraden Winkeln. Nach (7) von derselben Farbe wie das Prod. von ANDERSON, aber nicht so deutlich kristallinisch, u. Mk. ab und zu ähnliche Formen wie die des letzteren, am häufigsten verästelte Aggregate undeutlicher Nadeln. JÖRGENSEN (II, 369). — Wird an den dem Licht zugänglichen Stellen blaß, anscheinend ohne Aenderung

der Zus. HEDIN. — Unl. in W., HEDIN, ANDERSON, fast unl. in k., swl. in h., JÖRGENSEN (II, 369); unl. in Säuren, ANDERSON; swl. in Alkohol. HEDIN. KOH zers. in der Kälte langsam, bei Siedehitze schnell unter Entw. von Pyridin. ANDERSON. H<sub>2</sub>S in einer bei 0° gesättigten Lsg. gibt bei 5 bis 6 Stunden langem Erhitzen auf 100° PtS<sub>2</sub> und Pyridinchlorhydrat. BALBIANO (*a. a. O.*, 521). 2 Mol. HCl werden beim Erhitzen mit konz. HCl im Rohr auf 180° addiert unter quantitativer B. von 2C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N.HCl.PtCl<sub>4</sub>. WERNER u. FASSBENDER (*a. a. O.*, 142). Königswasser (1 Vol. HNO<sub>3</sub> der D. 1.40 und 3 Vol. HCl der D. 1.16) verändert bei 7 bis 8 Stunden langem Erwärmen nicht (gef. 39.33% Pt, ber. 39.30). BALBIANO (*a. a. O.*, 522). Reduktion zu cis-[Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] ist bei dem nach (6) und (7) dargestellten auf verschiedene Weise möglich, so durch mehrtägiges Auswaschen mit 5%ig. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lsg. bei gewöhnlicher Temp. oder durch 8-stündiges Erhitzen mit K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> auf dem Wasserbad. JÖRGENSEN (II, 370). Ag-Salze reagieren beim Kochen langsam. 2 Aeq. Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bilden so das Sulfat, ein in W. swl. Gummi. K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> liefert einen orangeroten Nd. von Chromat. ANDERSON (*a. a. O.*, 201).

			HEDIN.		KOFFORD.	JÖRGENSEN.
			(1)	(1)	(2)	(4)
Pt	197.4	39.68	39.34	39.34	39.95	39.34
10C	120	24.12				
10H	10	2.01				
2N	28	5.65			5.80	
4Cl	142	28.54		28.81	26.55	28.51
[Pt(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N) <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> ]	497.4	100.00				

			ANDERSON.	WILLIAMS.	LIEBERMANN u. PAAL.	BALBIANO.
			(6)	(6)	(6)	(7) (9)
Pt	197.4	39.68	39.60	39.44	39.41	39.74 39.48
10C	120	24.12	24.30			
10H	10	2.01	2.14			
2N	28	5.65				
4Cl	142	28.54	28.56		28.30	28.42 28.99
[Pt(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N) <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> ]	497.4	100.00				

3. *Tetrabromo-Verbindung*. [MBr<sub>4</sub>]. *Cis-Verbindung*. — Man behandelt cis-[Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>] mit Br-W., so lange noch Br aufgenommen wird. — Orangefarbiges, in A. und W. äußerst wl. Pulver. — Gef. 29.09% Pt, 48.11 Br (ber. 28.97, 47.54). HEDIN (II, 13).

4. *Dichlorodibromo-Verbindung*. [MCl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>]. *Cis-Verbindung*. — Aus cis-[Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] und Bromwasser wie bei 3. — Orangefarbiges Pulver. Unl. in W.; fast unl. in A.; daraus mkr. Prismen. HEDIN.

	Berechnet	HEDIN. Gefunden
Pt	33.39	33.37
N	4.79	4.87

5. *Tetrajodo-Verbindung*. [MJ<sub>4</sub>].(?) *Cis-Verbindung*. — Konnte nicht erhalten werden. — Bei Einw. von J auf cis-[Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>J<sub>2</sub>] wird das J sehr leicht aufgenommen. Aus dem schwarzen zu viel J enthaltenden Prod. wird durch A. zu wenig, durch eine verd. Lsg. von Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu viel J entfernt. HEDIN.

b<sup>3</sup>) *Tetrachlorodipikolinplatin*. [Pt(C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]. a) *Mit Pikolin von fraglicher Konstitution*. — Aus 2C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N.HCl.PtCl<sub>4</sub> beim Kochen mit Wasser, H. VOHL (*Arch. Pharm.* 194, (1870) 233); bei einige Tage langem Erwärmen

mit W. auf 170° neben [Pt(C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N)Cl<sub>4</sub>], W. RAMSAY (*Phil. Mag.* [5] 4, (1877) 241); erst nach 8- bis 10-tägigem Kochen, bei Ggw. von etwas Pikolin schon in einigen Stunden. TH. ANDERSON (*Ann.* 96, (1855) 203). Auch DEWAR (*Assoc. franç. l'avancem. Scienc.* 1877, 349) [bei W. OECHSNER DE CONINCK (*Ann. Chim. Phys.* [5] 27, (1882) 468 [II])] und OECHSNER DE CONINCK (II) erhielten die Verb. — Gelbe wl. Körner. VOHL.

	Berechnet	VOHL. Gefunden	RAMSAY. Gefunden
Pt	37.63	37.5	37.59
Cl	26.98	27	26.35

β) *Mit β-Pikolin.* — [A. LADENBURG (*Ber.* 23, (1890) 2690, 2729 [II]) nahm zwei verschiedene β-Pikoline, von ihm β- und β'-Pikolin genannt, an (was C. STOEHR (*Ber.* 23, (1890) 3153 [I]) bestreift), deren Unterschied „besonders“ in den „modifizierten Salzen“ deutlich würde. Sicherlich sind seine Beobachtungen auf trans- und cis-[Pt(C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] zurückzuführen.] — Man kocht die wss. Lsg. von 2C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N.HCl.PtCl<sub>4</sub>, A. BAEYER (*Ann.* 155, (1870) 288), C. STOEHR (*J. prakt. Chem.* [2] 45, (1892) 29 [II]), filtriert die noch h. Lsg. ab, wäscht mit h. W. und trocknet bei 120°. BAEYER. — Hellgelber körniger schwerer Nd., BAEYER; gelbe Nadeln, A. LADENBURG (*Ber.* 21, (1888) 286 [I]); hellgelber Nd. von kristallwasserfreien mkr. Blättchen oder Nadelchen von schwefelgelber Farbe mit einem Stich ins Grünliche. STOEHR (I, II). Die Verb. mit β-Pikolin ist glänzend rotgelb, die mit β'-Pikolin matt grüngelb. LADENBURG (II). Schm. bei 256° bis 258°, BAEYER, unter lebhafter Zers. und Verkohlung bei 257° bis 257.5°, STOEHR (I), bei 259°. STOEHR (II). Schmp. der β-Pikolin-Verb. 240° bis 241°, der β'-Verb. 256° bis 258°. LADENBURG (II). Wl. in W., LADENBURG (I); kaum l. selbst beim Kochen. STOEHR (I, II).

	Berechnet VON LADENBURG.	BAEYER.	STOEHR. Gefunden	LADENBURG. (β)	(β')
Pt	37.24	37.1	37.05	36.88	
C	27.58			26.69	27.81
H	2.68			3.11	2.91

γ) *Mit γ-Pikolin.* — RAMSAY [s. oben bei α)] beschreibt seine Verb. als mit γ-Pikolin erhalten, hatte aber ein Gemenge in Händen. — Schmp. 228°. Wl. in Wasser. LADENBURG (I, 287).

b<sup>4</sup>) *Tetrachlorodi-β-lutidinplatin.* [Pt(C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]. — Man kocht 3 g β-Lutidinchloroplatinat (aus Cinchonin) und 145 g W. 1<sup>1</sup>/<sub>4</sub> bis 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stunden (Ausbeute quantitativ), W. OECHSNER DE CONINCK (*Compt. rend.* 91, (1880) 296 [I]; II, 460; *Bull. soc. chim.* [2] 39, (1883) 498 [III]); die wss. Lsg. (aus Brucin [α] oder synthetisch [β]) anhaltend, wodurch sich die Verb. allmählich abscheidet. STOEHR (II, 37, 40). — Gelbe Tafelchen. OECHSNER DE CONINCK. Hellgelbe mkr. meist unregelmäßig vier- oder sechsseitige Blättchen. Schm. bei 240° [α] oder 243° [β] unter Zers. Selbst in sd. W. kaum löslich. STOEHR. — Gef. 35.45% Pt (ber. 35.62). OECHSNER DE CONINCK. Gef. nach (α) 35.03 u. 35.59% Pt, nach (β) 35.38 (ber. 35.34). STOEHR.

b<sup>5</sup>) *Tetrachlorodi-β-collidinplatin.* [Pt(C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>N)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]. — [Nach A. CALM u. K. VON BUCHKA (*Die Chemie des Pyridins und seiner Derivate, Braunschweig 1889.91. 75*) ist das β-Collidin Oechsner's wohl β (3)-Methyl-γ (4)-Aethylpyridin.] — Man behandelt 2C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>N.HCl.PtCl<sub>4</sub> mit sd. W. — Gelbes kristallinisches Pulver. — Gef. 33.70 u. 33.52% Pt (ber. 33.90). W. OECHSNER DE CONINCK (I, 297; II, 472, 510).

c) Andere Verbindungen mit C, N und H im Amin. c<sup>1</sup>) *Tetrachlorodicholinplatin*. [Pt(C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]. — 1. Man erhitzt 2C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N.HCl, PtCl<sub>4</sub> mit überschüssigem W. und so viel freier Base, daß beim Schütteln das Doppelsalz völlig gel. wird, 1½ bis 2 Stunden zum gelinden Kochen und läßt erkalten. OECHSNER DE CONINCK (III, 263). Chinolinchloroplatinat (aus Cinchonin und aus Brucin) gab unter verschiedenen Reaktionsbedingungen keine Anderson'sche Rk. OECHSNER DE CONINCK (*Bull. soc. chim.* [2] 40, (1883) 274). — Grau, amorph. Schm. unter Zers. bei 195°. — Gef. 32.50 u. 33.00% Pt (ber. 33.00). OECHSNER DE CONINCK (III).

c<sup>2</sup>) *Tetrachloroditetrahydrochinolinplatin*. [Pt(C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>N)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]. — Man versetzt die h. wss. konz. Lsg. des Chlorhydrats der Base mit einem schwachen Ueberschuß von PtCl<sub>4</sub> und verdunstet in der Leere. — Blaß orangegelbe feine Tafeln. — Gef. 31.97% Pt, 35.85 C, 3.78 H (ber. 32.56, 35.70, 3.64). OECHSNER DE CONINCK (II, 480).

c<sup>3</sup>) *Tetrachlorodipropionitrilplatin*. [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CN)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]. — Aus den Bestandteilen. — Braungelbes Pulver. — Gef. 43.92% Pt (ber. 42.84). W. HENKE (*Ann.* 106, (1858) 283).

c<sup>4</sup>) *Tetra-x-dibenzonitrilplatin*. [Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN)<sub>2</sub>X<sub>4</sub>]. 1. *Tetrachloro-Verbindung*. [Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]. — Die von HENKE (*a. a. O.*, 285) beschriebene Verb. ist eine andere und nicht sicher ein chemisches Individuum. L. RAMBERG (*Platineföreningar af Fenylkarbylamin och Benzonitril, Lund* 1903; *Ber.* 40, (1907) 2586). — 1. Aus Benzonitril und PtCl<sub>4</sub>. HENKE. — 2. Man leitet Cl in die Chloroform-Lsg. von [Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. RAMBERG. — Nach (1) dunkelbraune M., HENKE; nach (2) gelber kristallinischer Nd. Schm. bei 114° bis 115° unter Zers. Swl. in sämtlichen Mitteln. Weit weniger zersetzlich als [Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. RAMBERG.

	Berechnet	HENKE.	RAMBERG.	
		nach (1)	Gefunden	
			(2)	
Pt	35.89	37.04	35.53	35.02
Cl	26.13		26.15	

2. *Tetrabromo-Verbindung*. [Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN)<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>]. Aus der Lsg. von [Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>] in Chloroform und Br. — Roter kristallinischer in sämtlichen Mitteln swl. Nd. — Gef. 27.29% Pt, 44.15 Br (ber. 27.03, 44.37). RAMBERG (*a. a. O.*, 2587).

c<sup>5</sup>) *Tetrachloro-β,β-dimethyldipyridilplatin*. [Pt(C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>)Cl<sub>4</sub>]. — [β,β-Dimethyldipyridil ist koordinativ zweiwertig.] — Durch mehrstündiges Kochen der wss. Lsg. von C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>·2HCl, PtCl<sub>4</sub>. — Hellgelber kristallinischer Nd.; nach dem Trocknen fast weißgelb. So gut wie unl. selbst in sd. W. — Gef. 36.71% Pt (ber. 37.37). C. STOEHR u. M. WAGNER (*J. prakt. Chem.* [2] 48, (1893) 5).

c<sup>6</sup>) *Tetrachlorodi-4,5-dimethylpyrimidinplatin*. [Pt(C<sub>6</sub>N<sub>2</sub>H<sub>8</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]. — Aus der Base und PtCl<sub>4</sub>. — Gelbliche Häutchen, die sich nach einigem Stehen zu kleinen kugelförmig vereinigten spitzigen Kriställchen verdichten. Schm. bei 242° bis 243° unter Aufschäumen und Dunkelfärbung. — Gef. 34.75% Pt (ber. 35.26). J. SCHLENKER (*Ber.* 34, (1901) 2815).

c<sup>7</sup>) *Tetrachlorodi-4,5-methyläthylpyrimidinplatin*. [Pt(C<sub>7</sub>N<sub>2</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]. — Gelbe zugespitzte Nadelchen. Wird bei 205° dunkel und fast schwarz; schm. zwischen 210° und 215° zu einer dunklen M. — Gef. 33.56% Pt (ber. 33.53). A. BYK (*Ber.* 36, (1903) 1918).



c<sup>5</sup>) *Tetrachlorodijaborinplatin*. [Pt(C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]. — Amorpher Nd. Bildet in h. W. oder in verd. A. leicht ein zähes Oel, das bei Berührung mit h. W. wieder von neuem gesteht. [Nähere Angaben fehlen.] E. HARDY u. G. CALMELS (*Bull. soc. chim.* [2] 48, (1887) 232).

d) Verbindungen mit C, N und O, bzw. Cl, im Amin. d<sup>1</sup>) *Tetrachlorodi-α-methylisoxazolplatin*. [Pt(C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>NO)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]. — Man erwärmt die wss.-alkoh. Lsg. des Isoxazols kurze Zeit mit PtCl<sub>4</sub>. — Goldgelbe derbe Kriställchen. Schmp. ungefähr (bei schnellem Erhitzen etwas höher als bei langsamem) 210° bis 212°. Selbst gegen sd. W. völlig beständig. L. CLAISEN (*Ber.* 42, (1909) 65). [Analysen fehlen.]

d<sup>2</sup>) *Tetrachlorodi-β-hydroxaethylpyridinplatin*. [Pt(C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>NO)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]. — Aus den Bestandteilen in wss. Lsg. — Gelbbrauner Nd. Wärme zers. leicht. Wl. in W.; völlig l. in verd. HCl. [Nähere Angaben fehlen.] HARDY u. CALMELS (*a. a. O.*, 230).

d<sup>3</sup>) *Tetra-x-diamidoacetatoplatin*. [Pt(NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH)<sub>2</sub>X<sub>4</sub>] = [MX<sub>4</sub>]. 1. *Tetrachloro-Verbindung*. [MCl<sub>4</sub>]. — Man kocht in stark salzsäurehaltigem W. aufgeschwemmtes [Pt(NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], 2H<sub>2</sub>O unter Durchleiten von Cl und läßt die Lsg. verdunsten. — Goldglänzende schöne Blättchen. Schm. unter Aufblähen und Zers. bei 206°. Ll. in Alkohol. G. WALLIN (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 49, (1892) 32).

2. *Tetrabromo-Verbindung*. [MBr<sub>4</sub>]. — 1. Aus [MCl<sub>4</sub>] und KBr. — 2. Aus [Pt(NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>], 2H<sub>2</sub>O in HBr und Br. — 3. Aus [Pt(NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>] und HBr. — Aus der sauren Lsg. beim Verdunsten rote glänzende dünne Prismen, aus der verd. Lsg. bei langsamem Kristallisieren kleine Warzen. Wird bei 185° schwarz; schm. unter Zers. bei 200°. WALLIN (*a. a. O.*, 33).

	WALLIN.			WALLIN.	
	Berechnet	Gefunden		Berechnet	Gefunden
Pt	40.04	40.28	Pt	29.32	29.58
Cl	29.15	28.16	Br	48.12	47.12

3. *Dichlorodibromo-Verbindung*. [MCl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>]. — 1. Durch Einw. von Br auf die Lsg. von [Pt(NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], 2H<sub>2</sub>O in salzsauerm W. — 2. Am besten: Durch Kochen des Tetrabromosalzes mit HCl. — Orangegelbe Blätter. WALLIN (*a. a. O.*, 34).

	WALLIN.	
	Berechnet	Gefunden
Pt	33.85	33.89
Cl	12.32	12.13
Br	27.77	27.44

4. *Tetrajodo-Verbindung*. [MJ<sub>4</sub>]. — 1. Aus [Pt(NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO)<sub>2</sub>J<sub>2</sub>] und HJ. — 2. Aus [MCl<sub>4</sub>] beim Kochen mit KJ. — Jodfarbige Prismen. [Analysen fehlen.] WALLIN (*a. a. O.*, 35).

5. *Dibromodijodo-Verbindung*. [MBr<sub>2</sub>J<sub>2</sub>]. — Aus [Pt(NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>] und HJ. — Jodfarbige Kristalle. — Gef. 26.01% Pt (ber. 25.69). WALLIN (*a. a. O.*, 35).

d<sup>4</sup>) *Tetra-x-diamidoessigsäureaethylesterplatin*. [Pt(NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>X<sub>4</sub>] = [MX<sub>4</sub>]. 1. *Tetrachloro-Verbindung*. [MCl<sub>4</sub>]. — Aus [Pt(NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] durch A. und HCl-Gas. — Gelbe Nadeln. Schm. bei 199°. Unl. in A. und Wasser. WALLIN (*a. a. O.*, 35).

	Berechnet	WALLIN. Gefunden
Pt	35.91	36.11
C	17.67	17.91
H	3.31	3.53

2. *Dichlorodibromo-Verbindung*. [MCl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>]. — 1. Man schüttelt fein verteiltes [Pt(NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] mit Br-W. und etwas HCl. — 2. Durch Aethylieren von [Pt(NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>]. — Nach (2) orangegelber Nd. Schmp. (nach (1)) 185°. Unl. in W. und Alkohol. WALLIN (*a. a. O.*, 36).

	Berechnet	nach (1)	WALLIN. Gefunden	(2)
Pt	30.85	31.34	32.35	32.45
C	15.19		15.82	15.90
H	2.84		3.10	3.15

d<sup>5</sup>) *Tetrachlorodi-β-pyridin-α-milchsäureplatin*. [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]. — Verfärbte prismatische Nadeln. [Nähere Angaben fehlen.] HARDY u. CALMELS (*a. a. O.*, 227).

d<sup>6</sup>) *Tetrachlorodijaborinsäureplatin*. [Pt(C<sub>10</sub>H<sub>25</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]. — Aus der alkoh. Lsg. der überschüssigen Säure und PtCl<sub>4</sub>. — Schleimige M. [Nähere Angaben fehlen.] HARDY u. CALMELS (*a. a. O.*, 225).

d<sup>7</sup>) *Tetrachloroditrichlorpyridinplatin*. [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>N)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]. — Das von KEISER (*Am. Chem. J.* 8, (1886) 310) aus der alkoh. Lsg. der Base auf Zusatz von PtCl<sub>4</sub> erhaltene schön gelbe kristallinische Prod., das er für das Chloroplatinat, 2C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>N.HCl.PtCl<sub>4</sub>, hielt, wurde als komplexe Verb. des Trichlorpyridins erkannt von W. J. SELL u. F. W. DOOTSON (*J. Chem. Soc.* 73, (1898) 444). — Gef. 27.60% Pt, KEISER, 28.12 (ber. 27.66). SELL u. DOOTSON.

### A<sup>3</sup>. Verbindungen mit cyclischen Polyaminen.

[Nach den Angaben der Autoren läßt sich nicht entscheiden, ob das Amin koordinativ als ein- oder zweiwertig zu betrachten ist. Die Verbb. stehen hier auf Grund der Annahme der koordinativen Einwertigkeit der Amine. Nimmt man dagegen Zweiwertigkeit an, so wären die Verbb. bei den Salzen des Typus [PtA<sub>4</sub>X<sub>2</sub>]Y<sub>2</sub> einzuordnen.]

*Uebersicht*: a) Verbb. mit Pyrazol und Derivaten, S. 712. — b) Tetrachlorodiglyoxalplatin, [PtC<sub>3</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>], S. 713. — c) Verbb. mit Pyrazin und Derivaten, S. 714. — d) Tetrachlorodicinnaménylpyridazinplatin, [Pt(C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>], S. 714. — e) Verbb. mit Triazol und Derivaten, S. 714. — f) Verbb. mit Imidotriazolinderivaten, S. 716. — g) Verbb. mit Tetrazolin und Derivaten, S. 716.

a) Verbindungen mit Pyrazol und Derivaten. [Pt(C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] und ähnliche Verbindungen. α) *Tetrachlorodipyrazolplatin*. [Pt(C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]. — 1. Man kocht die Lsg. von 0.407 g Pyrazol in 30 ccm W. mit einer Lsg. von 1.68 g krist. Na<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> in 20 ccm W. 15 Minuten und filtriert. Das Filtrat liefert beim Verdampfen auf dem Wasserbad noch eine kleine Menge der Verb., die man mit W. wäscht und mit dem zuerst erhaltenen Nd. vereinigt. Trocknen bei 140°. Ausbeute 1.2 statt 1.4 g. — 2. Man kocht die Lsg. von 0.25 g 2C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>N<sub>2</sub>H.HCl.PtCl<sub>4</sub> in 8 bis 10 ccm W. 10 bis 15 Minuten am Rückflußkühler, läßt erkalten, filtriert und wäscht mit k. W. — Hellgelbes (wie PbCrO<sub>4</sub> gefärbtes) kristallinisches Pulver. Verliert bei 230° bis 240° unter Abscheidung von Pt an Gew. So gut wie unl. in selbst

w. W., abs. A. und Benzol. L. BALBIANO (*Atti dei Linc. Mem.* [4] 7, (1890) 518). Löst sich (1 g) beim Erwärmen mit 40 ccm Königswasser fast vollständig unter starker Gas-Entw. Es hinterbleibt ein kleiner Rückstand (0.01 g) eines gelbroten Pulvers. Aus der Lsg. erhält man krist. H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. BALBIANO (*a. a. O.*, 523).

	Berechnet	BALBIANO.	
		nach (1)	Gefunden (2)
Pt	41.13	41.23	41.13
Cl	30.07	29.96	

β) *Tetrachlorodi-3(5)-methylpyrazolplatin*. [Pt(C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]. — Man kocht die Lsg. von 0.548 g 3(5)-Methylpyrazol in 20 ccm W. 1/2 Stunde am Rückflußkühler mit einer Lsg. von 1.514 g getrocknetem Na<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> in 30 ccm W. Ausbeute 1.5 statt 1.67 g. — Hellgelbes mikrokristallinisches in W. und A. fast unl. Pulver. — Gef. 38.68% Pt (ber. 38.83). BALBIANO (*a. a. O.*, 518).

γ) *Tetrachlorodi-3(5)-methylchloropyrazolplatin*. [Pt(C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]. — Man erwärmt 1.195 g Tetrachlorodi-3(5)-methylpyrazolplatin 7 bis 8 Stunden auf dem Wasserbad mit 40 ccm Königswasser, wäscht den Rückstand (0.375 g) mit W., saugt auf Papier ab und trocknet über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — Hellgelbes mikrokristallinisches Pulver. BALBIANO (*a. a. O.*, 523).

δ) *Tetrachlorodi-3,5-dimethylpyrazolplatin*. [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]. — Aus 0.4102 g 3,5-Dimethylpyrazol und 1.328 g krist. Na<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> in 50 ccm W. beim Kochen. Ausbeute 0.9 statt 1.12 g. — Gelbes mikrokristallinisches Pulver. — Gef. 36.82% Pt (ber. 36.77). BALBIANO (*a. a. O.*, 519).

ε) *Tetrachlorodi-3,5-dimethyltetrachloropyrazolplatin*. [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]. — Man erwärmt 1.4 g Tetrachlorodi-3,5-dimethylpyrazolplatin 7 bis 8 Stunden auf dem Wasserbade mit 40 ccm Königswasser. Die Verb. (0.17 g) bleibt als Rückstand. — Gef. 24.82% Pt (ber. 24.15). BALBIANO (*a. a. O.*, 523).

ζ) *Tetrachlorodi-p-tolylpyrazolplatin*. [Pt(C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]. — Beim Erwärmen der beiden Hydrate des normalen Chloroplatinats, 2C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>.HCl, PtCl<sub>4</sub>, auf 100° bis 110°. — Hellgelbes kristallinisches, selbst in w. W. und w. HCl unl. Pulver. [Nähere Angaben fehlen.] L. BALBIANO (*Gazz. chim. ital.* 18, (1888) 363).

b) *Tetrachlorodiglyoxalinplatin*. [Pt(C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]. — 1. Man gibt zur Lsg. von 0.2 g Glyoxalin in etwa 200 ccm W. eine Lsg. von 0.666 g trockenem Na<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> in etwa 10 ccm W., erhitzt das Gemisch am Rückflußkühler, filtriert von dem geringen Nd. der Verb. ab, kocht 1/2 Stunde, sammelt den Nd. auf einem Filter, kocht nochmals 1/2 Stunde, läßt abkühlen, verdunstet das Filtrat auf dem Wasserbad zur Trockne und nimmt den Rückstand mit W. auf, wobei wieder etwas der Verb. zurückbleibt. Ausbeute im ganzen 0.506 g (ber. 0.694). — 2. Man erhitzt Glyoxalinchloroplatinat, 2C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>.HCl.PtCl<sub>4</sub>, allmählich, je 3 Stunden auf 180° bis 190° (Gew.-Verlust 8.06%), auf 190° bis 200° (Gew.-Verlust 15.4%), auf 200° bis 205° (Gew.-Verlust 16.4%), bis das Prod. hellgelb geworden ist, behandelt mit W., das nicht löst und löst das reduzierte Pt durch mittelstarkes Königswasser heraus. Durch Kochen der Lsg. des Chloroplatinats nicht zu erhalten. — Hellgelbes kristallinisches Pulver. Fast unl. in sämtlichen Mitteln, selbst in Königswasser. L. BALBIANO (*Gazz. chim. ital.* 24, (1894) II, 102; *Atti dei Linc. Rend.* [5] 3, (1894) I, 433).

	Berechnet	BALBIANO. Gefunden	
		nach (1)	(2)
Pt	41.13	41.45	41.48
Cl	30.07	29.67	29.45

c) Verbindungen mit Pyrazin und Derivaten. [Pt(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>)Cl<sub>4</sub>] u. ähnliche Verbindungen. α) *Tetrachloropyrazinplatin*. [Pt(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>)Cl<sub>4</sub>]. — Aus dem normalen Chloroplatinat durch W. in der Kälte, weit schneller beim Erhitzen. — Hellgelber gelatinöser Nd. Verkohlt bei höherer Temp. ohne zu schm. Fast unl. in k. W., l. in h. W. C. STOEHR (*J. prakt. Chem.* [2] 48, (1893) 22). [Analysen fehlen.]

β) *Tetrachlorodi-2,5-dimethylpyrazinplatin*. [Pt(C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]. — Scheidet sich allmählich ab beim Kochen der wss. Lsgg. von 2C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>.HCl, PtCl<sub>4</sub>, 4H<sub>2</sub>O, von C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>.2HCl, PtCl<sub>4</sub>.3H<sub>2</sub>O oder von [Pt(C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>)Cl<sub>5</sub>].H.C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>. — Lichtgelbes etwas grünstichiges schweres, auch in sd. W. kaum l. Kristallpulver. — Gef. 35.01 u. 35.27% Pt (ber. 35.20). C. STOEHR (*J. prakt. Chem.* [2] 47, (1893) 458, 468).

γ) *Tetrachloro-2,5-dimethyl-3-äthylpyrazinplatin*. [Pt(C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>)Cl<sub>4</sub>]. — Durch mehrtägiges Kochen der verd. wss. Lsg. von C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>.2HCl, PtCl<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O. — Sehr hell schwefelgelbes Kristallpulver. Auch in sd. W. nur äußerst wl. — Gef. 41.36% Pt (ber. 41.17). C. STOEHR mit M. WAGNER (*J. prakt. Chem.* [2] 47, (1893) 474).

d) *Tetrachlorodicinnamethylpyridazinplatin*. [Pt(C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]. — Aus der Lsg. des Chlorhydrats und PtCl<sub>4</sub>. — Schön kristallinischer wl. Nd. — Gef. 27.98 u. 27.83% Pt (ber. 27.79). O. POPPENBERG (*Ber.* 34, (1901) 3267).

e) Verbindungen mit Triazol und Derivaten. [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] und ähnliche Verbindungen. α) *Tetrachlorodi-1,3,4-triazolplatin*. [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]. — 1. Man erwärmt das normale 2C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>.HCl, PtCl<sub>4</sub>, 6H<sub>2</sub>O mehrere Stunden auf 170°. (Gef. 28.10%, 2HCl + 6H<sub>2</sub>O, ber. 27.59.) — 2. Man kocht die wss. verd. Lsg. des normalen Chloroplatinats einige Stunden. — Hellgelber, auch u. Mk. nicht kristallinischer Nd. Schm. bei 270° noch nicht. Swl. in sd. W.; unl. in k. — Gef. nach (2) 40.76% Pt (ber. 41.05). G. PELLIZZARI (*Gazz. chim. ital.* 32, (1902) I, 199; *Atti dei Linc. Rend.* [5] 11, (1902) I, 22).

β) *Tetrachlorodi-1-phenyltriazolplatin*. [Pt(C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]. β<sup>1</sup>) *Mit 1,3-Triazol*. — Aus dem normalen 2C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>.HCl, PtCl<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O durch k., schneller durch h. W. — Gelbes unl. Pulver. A. ANDREOCCI (*Atti dei Linc. Rend.* [4] 7, (1891) II, 166; [5] 6, (1897) I, 222); G. PELLIZZARI (*Gazz. chim. ital.* 24, (1894) I, 228).

	Berechnet	ANDREOCCI.	PELLIZZARI.
		Gefunden	
Pt	31.01	30.94	31.00
Cl	22.67	22.42	

β<sup>2</sup>) *Mit 2,3-Triazol*. — Man läßt die verd. wss. Lsg. des normalen Chloroplatinats lange kochen. — Gelbes amorphes unl. Pulver. — Gef. 31.09% Pt (ber. 31.10). G. PELLIZZARI u. C. MASSA (*Atti dei Linc. Rend.* [5] 10, (1901) I, 367; *Gazz. chim. ital.* 31, (1901) II, 110).

γ) *Tetrachlorodi-1-tolyltriazolplatin*. [Pt(C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]. γ<sup>1</sup>) *Mit 1,3-Triazol*. γ<sup>1,a</sup>) *o-Tolylverbindung*. — Aus dem normalen 2C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>.HCl, PtCl<sub>4</sub>

durch sd. W. oder durch mehrstündiges Erhitzen auf 150° bis 180°. Beträgt der Gew.-Verlust an HCl 9.41% (statt 10.04), so unterbricht man das Erhitzen, da auf die Dauer tiefere Zers. erfolgt. — Hellgelber voluminöser Nd. Unl. in W. und HCl. — Gef. 29.79% Pt (ber. 29.69). G. PELLIZZARI u. C. MASSA (*Gazz. chim. ital.* 26, (1896) II, 421).

$\gamma^{1,b}$  *p-Tolylverbindung*. — Aus normalem 2C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>.HCl, PtCl<sub>4</sub> durch Erwärmen auf 150° bis 175°, bis 2 Mol. HCl fortgegangen sind [vgl. a. weiter unten], oder durch sd. W. — Hellgelbes voluminöses Pulver. Gibt bei 175° bis 200° 2 Mol. HCl ab unter wahrscheinlicher B. von (C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>, das wegen seiner Unlöslichkeit nicht gereinigt und analysiert werden konnte. Vom normalen Chloroplatinat werden die letzten beiden Mol. HCl bei nur wenig höherer Temp. als die ersten beiden abgegeben: Es verlor bei 150° bis 200° 10.34% HCl (ber. für 2 Mol. 10.04), beim nochmaligen Erhitzen auf 175° bis 200° weitere 12.24%, ebenso beim sofortigen Erhitzen auf 200° 22.58 u. 21.12% HCl (ber. für 4 Mol. 20.08). Unl. — Gef. 29.72% Pt (ber. 29.69). PELLIZZARI u. MASSA (*a. a. O.*, 417).

$\gamma^2$  *Mit 2,3-Triazol*.  $\gamma^{2,a}$  *o-Tolylverbindung*. — Man gibt PtCl<sub>4</sub> zu einer wss. sd. Lsg. der Base. — Hellgelbes unl. Pulver. — Gef. 29.72% Pt (ber. 29.69). G. PELLIZZARI u. M. BRUZZO (*Atti dei Linc. Rend.* [5] 10, (1901) I, 418 [I]; *Gazz. chim. ital.* 31, (1901) II, 117 [II]).

$\gamma^{2,b}$  *p-Tolylverbindung*. — Durch Kochen des wss. normalen 2C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>.HCl, PtCl<sub>4</sub>. — Gelbes amorphes unl. Pulver. — Gef. 30.40% Pt (ber. 29.69). PELLIZZARI u. BRUZZO (I, 416; II, 115).

$\delta$  *Tetrachlorodi-1-naphthyltriazolplatin*. [Pt(C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>].  $\delta^1$  *Mit 1,3-Triazol*.  $\delta^{1,a}$   *$\alpha$ -Naphthylverbindung*. — Das normale 2C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>.HCl, PtCl<sub>4</sub> wird — 1. 8 bis 10 Stunden auf 160° erhitzt, wobei der Verlust an HCl 9.12% beträgt (ber. für 2 Mol. 9.84), — 2. 5 bis 6 Stunden in wss. Aufschwemmung gekocht. — Hellgelbes voluminöses Pulver. Gibt bei 180° HCl ab, wohl unter B. von (C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>, das jedoch rein nicht erhalten werden konnte. — Gef. nach (2) 26.85% Pt (ber. 26.82). PELLIZZARI u. MASSA (*a. a. O.*, 424).

$\delta^{1,b}$   *$\beta$ -Naphthylverbindung*. — Das normale Chloroplatinat wird — 1. lange auf 160° bis 175° erhitzt (Gew.-Verlust in 25 Stunden 9.21% HCl (ber. für 2 Mol. 9.12)), — 2. mit W. gekocht. — Hellgelbes Pulver. Gibt bei 180° bis 200° 2 Mol. HCl ab unter gleichzeitig beginnender tieferer Zers. Unl. in W. und HCl. — Gef. nach (2) 26.67% Pt (ber. 26.82). PELLIZZARI u. MASSA (*a. a. O.*, 426).

$\delta^2$  *Mit 2,3-Triazol*.  $\delta^{2,a}$   *$\alpha$ -Naphthylverbindung*. — Man kocht die salzsaure Lsg. der Base mit PtCl<sub>4</sub>. — Hellgelbes unl. Pulver. — Gef. 26.51% Pt (ber. 26.82). PELLIZZARI u. BRUZZO (I, 419; II, 120).

$\delta^{2,b}$   *$\beta$ -Naphthylverbindung*. — Das normale Chloroplatinat, das in reinem Zustand nicht erhalten werden konnte, wandelt sich in sd. W. schnell und vollständig in die Verb. um. — Gelbes amorphes Pulver. — Gef. 26.56% Pt (ber. 26.82). PELLIZZARI u. BRUZZO (I, 420; II, 120).

$\epsilon$  *Tetrachlorodi-1-phenyl-3-methyl-1,3-triazolplatin*. [Pt(C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]. — Warmes W. löst normales 2C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>.HCl, PtCl<sub>4</sub>, 2H<sub>2</sub>O zum Teil und führt es zum Teil in die Verb. über. Die Umwandlung wird durch Zugabe von viel W. und mehrstündiges Kochen quantitativ. — Gelbes Pulver. A. ANDREOCCI (*Atti dei Linc. Rend.* [4] 7, (1891) II, 165).

ANDREOCCI.  
Gefunden

	Berechnet			
Pt	29.70	29.73		
Cl	21.70		22.41	21.60

ζ) *Tetrachlorodi-1-tolyl-2,5-dimethyl-2,3-triazolplatin*. [Pt(C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>].  
 ζ<sup>1</sup>) *o-Tolylverbindung*. — Aus normalem 2C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>.HCl, PtCl<sub>4</sub> bei halbstündigem Kochen in verd. wss. Lsg. — Hellgelbes amorphes Pulver. Bei 255° zers. Unl. in W. — Gef. 27.25% Pt (ber. 27.32). G. PELLIZZARI u. A. ALCIATORE (*Atti dei Linc. Rend.* [5] 10, (1901) I, 449 [I]; *Gazz. chim. ital.* 31, (1901) II, 128 [II]).

ζ<sup>2</sup>) *p-Tolylverbindung*. — Man löst die Base in konz. HCl, gibt PtCl<sub>4</sub> hinzu, konz., versetzt mit W. und kocht. — Hellgelbes, unter Zers. bei 250° bis 254° schm. unl. Pulver. — Gef. 27.41% Pt (ber. 27.32). PELLIZZARI u. ALCIATORE (I, 450; II, 130).

f) Verbindungen mit Imidotriazolinderivaten. α) *Tetrachlorodi-1-phenyl-3-imidotriazoliplatin*. [Pt(C<sub>8</sub>N<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]. — 1. Man erhitzt das normale 2C<sub>8</sub>N<sub>4</sub>H<sub>8</sub>.HCl, PtCl<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O auf 100°, wobei es die 2 Mol. H<sub>2</sub>O abgibt (gef. 4.85%, ber. 4.70), und dann kurze Zeit auf 200°, wobei es 2 Mol. HCl verliert (gef. 9.30%, ber. 9.53). — 2. Man kocht dieselbe Verb. mit W. — Hellgelbe amorphe Flocken. Verliert über 220° unregelmäßig an Gew., ohne daß Konstanz eintritt. Unl. in Wasser. G. CUNEO (*Gazz. chim. ital.* 29, (1894) I, 19).

	Berechnet	nach	CUNEO. Gefunden (2)
Pt	29.67	29.50	30.00
Cl	21.61		21.65

β) *Tetrachlorodi-1-p-tolyl-3-imidotriazoliplatin*. [Pt(C<sub>9</sub>N<sub>4</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]. (?) — Bildet sich bei kurzem Erhitzen des normalen 2C<sub>9</sub>N<sub>4</sub>H<sub>10</sub>.HCl, PtCl<sub>4</sub> auf 200° (gef. Gew.-Verlust an HCl 9.21%, ber. für 2 Mol. 9.63), gibt aber bei derselben Temp. weitere Mengen HCl ab, sodaß es in analysenreinem Zustand nicht erhalten wurde. CUNEO (*a. a. O.*, 93).

g) Verbindungen mit Tetrazolin und Derivaten. α) *Tetrachloroditetrazolinplatin*. [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]. — 1. Aus Tetrazolin und PtCl<sub>4</sub>. S. RUHEMANN u. H. E. STAPLETON (*J. Chem. Soc.* 75, (1899) 1133); A. HANTZSCH u. O. SILBERRAD (*Ber.* 33, (1900) 83). — 2. Aus Tetrazolinchlorhydrat und PtCl<sub>4</sub>. HANTZSCH u. SILBERRAD. — 3. Aus der einen der beiden tautomeren Formen von Tetrazolinchlorhydrat und PtCl<sub>4</sub>, während sich aus der andern das normale Chloroplatinat, 2C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub>.HCl, PtCl<sub>4</sub>, bildet. S. RUHEMANN u. R. W. MERRIMAN (*Proc. Chem. Soc.* 21, (1905) 259 [I]; *J. Chem. Soc.* 87, (1905) 1772 [II]). — 4. Man löst das normale Chloroplatinat in W. und kocht, wobei es 2 Mol. HCl verliert und quantitativ in die Verb. übergeht. G. PELLIZZARI (*Gazz. chim. ital.* 39, (1909) I, 532). — Nach (1) gelbes kristallinisches Prod., RUHEMANN u. STAPLETON; nach (2) kanariengelbes kristallinisches Pulver, HANTZSCH u. SILBERRAD; nach (4) hellgelber amorpher Nd. Wird beim Erhitzen explosionsartig zers., in den gebräuchlichen Schmelzröhrchen bei etwa 260°. PELLIZZARI. Unl., HANTZSCH u. SILBERRAD; unl. in W., l. in konz. w. HCl unter B. des normalen Chloroplatinats (gef. 33.31% Pt, ber. 33.73). PELLIZZARI.

Berechnet	RUHEMANN u. STAPLETON.		HANTZSCH u. SILBERRAD.		RUHEMANN u. MERRIMAN.		PELLIZZARI.
	nach	(1)	Gefunden (2)	(3)	(4)		
Pt	38.53	38.35	38.40	38.55	38.60	38.49	38.62
C	9.51	9.61					
H	1.58	1.84					
N	22.20	22.03	22.51	22.31			38.61

β) *Tetrachlorodidimethyltriazolinplatin*. [Pt(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]. — Aus wss. normalem 2C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>.HCl, PtCl<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O bei langem Stehen, RUHEMANN u. MERRIMAN (II, 1780); aus der verd. wss. Lsg. bei 8 bis 10 Stunden langem Kochen.

Die beste Ausbeute erhält man, wenn man nach der Abscheidung der ersten Mengen die Mutterlaugen zur Verjagung der frei gewordenen HCl zur Trockne verdampft und den Rückstand nochmals mit W. kocht. PELLIZZARI (*a. a. O.*, 538). — Gelbe Prismen, RUHEMANN u. MERRIMAN; gelbes, bisweilen kristallinisches, bisweilen amorphes Pulver ohne bestimmten Schmp. PELLIZZARI. Unl. in Wasser. RUHEMANN u. MERRIMAN. HCl bildet bei langem Kochen das normale Chloroplatinat (gef. 29.42% Pt, 5.32 H<sub>2</sub>O; ber. 29.10, 5.37) zurück. PELLIZZARI. — Gef. 34.67% Pt (ber. 34.35), PELLIZZARI; 34.68 (ber. 34.73). RUHEMANN u. MERRIMAN.

#### A<sup>4</sup>. Verbindungen mit Aminothiolen.

##### a) Imidazolylmercaptanverbindungen.

[Pt(HS.C.NH.CH:CH.N:)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] und ähnliche Verbindungen. — Aus dem Mercaptan und PtCl<sub>4</sub>. W. MARCKWALD (*Ber.* 25, (1892) 2359); A. WOHL u. W. MARCKWALD (*Ber.* 22, (1889) 1355).

a<sup>1</sup>) *Tetrachlorodi-μ-imidazolylmercaptanplatin*. [Pt(HS.C.NH.CH:CH.N:)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]. — Stark ziegelrot. — Gef. 36.35% Pt (ber. 36.26). MARCKWALD.

a<sup>2</sup>) *Tetrachlorodi-ν-methylimidazolyl-μ-mercaptanplatin*. [Pt(HS.C.N(CH<sub>3</sub>).CH:CH.N:)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]. — Ziegelrot. — Gef. 34.27% Pt (ber. 35.46). WOHL u. MARCKWALD.

a<sup>3</sup>) *Tetrachlorodi-ν-phenylimidazolyl-μ-mercaptanplatin*. [Pt(HS.C.N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).CH:CH.N:)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]. — Tiefrot, kristallinisch. — Gef. 28.29% Pt, 20.43 Cl (ber. 28.25, 20.57). WOHL u. MARCKWALD (*a. a. O.*, 569).

a<sup>4</sup>) *Tetrachlorodi-ν-paratolylimidazolyl-μ-mercaptanplatin*. [Pt(HS.C.N(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>3</sub>p).CH:CH.N:)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]. — Orangefarbiger kristallinischer Nd. — Gef. 26.96% Pt (ber. 27.14). MARCKWALD (*a. a. O.*, 2363).

a<sup>5</sup>) *Tetrachlorodi-ν-metazylylimidazolyl-μ-mercaptanplatin*. [Pt(HS.C.N(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>m).CH:CH.N:)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]. — Alkoh. Lsg. des Mercaptans. — Scharlachrote Kriställchen. Schmp. oberhalb 250°. Fast unl. in W. und Ae.; leichter l. in A. — Gef. 26.41% Pt (ber. 26.37). MARCKWALD (*a. a. O.*, 2367).

a<sup>6</sup>) *Tetrachlorodi-ν-α-naphthylimidazolyl-μ-mercaptanplatin*. [Pt(HS.C.N(C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>α).CH:CH.N:)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]. — Mercaptan in Eisessig. — Orangerot. — Gef. 24.61% Pt (ber. 24.49). MARCKWALD (*a. a. O.*, 2371).

b) Alkylenthioharnstoffverbindungen. b<sup>1</sup>) *Tetrachloroditri-methylenthioharnstoffplatin*. [Pt(HS.C.N.(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.NH)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]. — Aus der wss. Lsg. des Thioharnstoffs beim Versetzen mit PtCl<sub>4</sub>, selbst bei großer Verd. — Dunkelgelb, amorph. Bei 100° nicht zers. — Gef. 34.11% Pt (ber. 34.21). W. SCHACHT (*Arch. Pharm.* 235, (1897) 465).

b<sup>2</sup>) *Tetrachlorodiaethylthioharnstoffplatin*. [Pt(S:C.NH:CH<sub>2</sub>:CH<sub>2</sub>:NH)Cl<sub>4</sub>]. — Aehnlich b<sup>1</sup>). — Hellgelb, amorph. Bei 100° nicht zers. A. W. HOFMANN (*Ber.* 5, (1872) 244); SCHACHT (*a. a. O.*, 444). — Gef. 36.08% Pt, HOFMANN, 36.10 (ber. 36.32). SCHACHT.

### A<sup>5</sup>. Alkoholverbindung.

*Tetrachlorodiaethylalkoholplatin*. [Pt(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]. — Kann als Aethylester der Tetrachlorplatinsäure aufgefaßt werden: [PtCl<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>](C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. A. MIOLATI (*Z. anorg. Chem.* 22, (1900) 465). — Man läßt eine Lsg. von PtCl<sub>4</sub> in abs. A. bei gewöhnlicher Temp. in fast völlig trockner Leere über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10 bis 15 Tage stehen. — Rötlichgelbe kristallinische M. Bei 50° beginnt Zers. Außerst zerfließlich. P. SCHÜTZENBERGER (*Compt. rend.* 70, (1870) 1134; *Bull. soc. chim.* [2] 14, (1870) 17; *Ann. Chim. Phys.* [4] 21, (1870) 350; *J. prakt. Chem.* [2] 4, (1871) 170).

### A<sup>6</sup>. Schwefelverbindungen.

a) *Tetra-x-dialkylsulfidplatin*. [Pt((C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>X<sub>4</sub>].  
 a<sup>1</sup>) *Tetra-x-dimethylsulfidplatin*. [Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>X<sub>4</sub>] = [MX<sub>4</sub>]. 1. *Tetrachloro-Verbindung*. [MCl<sub>4</sub>]. — Hat die Formel Cl<sub>2</sub>:Pt:(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S.Cl<sub>2</sub>. C. ENEBUSKE (*Lunds Årsskr.* [III] 22, (1886/87) II, 37 [I]; *J. prakt. Chem.* [2] 38, (1888) 365 [II]). Als Additions-Verb., 2(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S.PtCl<sub>4</sub>, aufgefaßt von A. LOIR (*Compt. rend.* 36, (1853) 1095; *Ann. Chim. Phys.* [3] 39, (1853) 441; *Ann.* 87, (1853) 371; *J. prakt. Chem.* 59, (1853) 497). — 1. Aus (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S und PtCl<sub>4</sub>. LOIR. — 2. Aus der Lsg. von [Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] in Chloroform und Chlorwasser. ENEBUSKE. — 3. Man erhitzt [Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>4</sub>]PtCl<sub>6</sub> auf 110° bis 115° und trennt von [Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] durch Kristallisation aus Chloroform. L. TSCHUGAEFF u. J. BENEWOLENSKY (*Z. anorg. Chem.* 82, (1913) 421). — Zeigt gleiche Eigenschaften und Rkk. wie die Aethyl-Verb. LOIR. Gelbes Kristallpulver. ENEBUSKE. Dunkelgelbe Kristalle von anscheinend hexagonalem Habitus. Hat keinen deutlichen Schmp.; fängt gegen 150° an dunkler zu werden und zers. sich vollständig über 200°. TSCHUGAEFF u. BENEWOLENSKY. Bei 218° ohne zu schm. zers. ENEBUSKE. — Gef. 42.74% Pt (ber. 42.64), LOIR, gef. 42.39 (ber. 42.30). ENEBUSKE. Die Best. des S [Zahlenangaben fehlen] bestätigt die Zus. der Verb. TSCHUGAEFF u. BENEWOLENSKY.

2. *Tetrabromo-Verbindung*. [MBr<sub>4</sub>]. — Hat die Formel Br<sub>2</sub>:Pt:(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S.Br<sub>2</sub>. — Aus der Chloroform-Lsg. von [Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>] und Br. — Rotbraune monokline Kristalle. ENEBUSKE (I, 37; II, 365). Monoklin prismatisch. a:b:c = 1.7700:1:1.0112. β = 101°8'. Prismen parallel der c-Achse von p[110] mit schmalen a{100}, am Ende r{101} und ϕ{101}. Häufig Zwillinge nach a. (100):(110) = \*64°44'; (100):(101) = 52°55'; (100):(101) = \*68°55'; (101):(110) = 72°8'1/2'; (101):(110) = 100°20'1/2'. Ohne deutliche Spaltbarkeit. M. WEIBULL (*Z. Kryst.* 14, (1888) 141). — Gef. 30.52% Pt, 9.72 S, 49.36 Br (ber. 30.52, 10.02, 50.03). ENEBUSKE.

3. *Dichlorodibromo-Verbindung*. [MCl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>]. — Hat die Formel Br<sub>2</sub>:Pt:(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S.Cl<sub>2</sub>. — Aus der Chloroform-Lsg. von [Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] und Br. — Orangegelb. — Gef. 34.75% Pt (ber. 35.45). ENEBUSKE (I, 37; II, 365).



4. *Tetrajodo-Verbindung*. [MJ<sub>4</sub>]. — Hat die Formel J<sub>2</sub>:Pt:((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S.J)<sub>2</sub>. — Aus der Chloroform-Lsg. von [Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>J<sub>2</sub>] und J. — Fast schwarzes glänzendes Kristallpulver. — Gef. 23.58% Pt, 7.58 S (ber. 23.58, 7.74). ENEBUSKE (I, 39; II, 365).

5. *Dichlorodijodo-Verbindung*. [MCl<sub>2</sub>J<sub>2</sub>]. — Hat die Formel J<sub>2</sub>:Pt:((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S.Cl)<sub>2</sub>. — Aus der Chloroform-Lsg. von [Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] und J. — Grünlich-schwarzes glänzendes Kristallpulver. — Gef. 30.01% Pt (ber. 30.27). ENEBUSKE (I, 38; II, 365).

6. *Dibromodijodo-Verbindung*. [MBr<sub>2</sub>J<sub>2</sub>]. — Hat die Formel J<sub>2</sub>:Pt:((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S.Br)<sub>2</sub>. — Aus der Chloroform-Lsg. von [Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>] und J. — Grünlich-schwarzes glänzendes Kristallpulver. — Gef. 26.57% Pt (ber. 26.60). ENEBUSKE (I, 38; II, 365).

a<sup>2</sup>) *Tetra-x-diaethylsulfimplatin*. [Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>X<sub>4</sub>] = [MX<sub>4</sub>]. 1. *Tetrachloro-Verbindung*. [MCl<sub>4</sub>]. — Hat die Formel Cl<sub>2</sub>:Pt:(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S.Cl)<sub>2</sub>. — Aus PtCl<sub>4</sub>-Lsg. und (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S, LOIR; letzteres in Chloroform-Lsg. BLOMSTRAND (*J. prakt. Chem.* [2] 38, (1888) 357). — Orangegelbe Nadeln, LOIR; hochgelbe trikline kleine Tafeln und Prismen. BLOMSTRAND. Triklin pinakoidal. a : b : c = 1.9169 : 1 : 1.8564. α = 95° 45'; β = 102° 17'; γ = 80° 49'. Sechsseitige Tafeln nach c{001}, am Rande a{100}, p{110}, m{110}, r{101}, o{112}. Häufig Zwillinge nach a. (100):(110) = 55° 46'; (110):(110) = 55° 40'; (001):(100) = 78° 27'; (001):(110) = 88° 11½'; (001):(110) = 80° 32'; (001):(101) = 38° 30'; (001):(112) = 48° 43½'; (101):(110) = 67° 47½'; (112):(110) = 62° 58½'; (101):(110) = 70° 7½'; (101):(112) = 69° 11½'. Spaltbar nach m. WEIBULL (*a. a. O.*, 142). Schm. bei 108°, LOIR, bei 175° unter Zers. Weniger l. als die entsprechende Plato-Verb. BLOMSTRAND. Die alkoh. Lsg. fällt K-Salze. LOIR.

		LOIR.	BLOMSTRAND.
Pt	37.95	37.81	37.75
C	18.49	18.84	
H	3.85	4.58	
S	12.33	12.74	12.33
Cl	27.38	26.43	

[Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]      100.00      100.40

2. *Tetrabromo-Verbindung*. [MBr<sub>4</sub>]. — Formel, Darst. und Löslichkeit wie bei der Cl-Verb. — Rote prismatische monokline Kristalle. BLOMSTRAND. Prismenwinkel 88° 30'. M. WEIBULL bei BLOMSTRAND.

3. *Dichlorodibromo-Verbindung*. [MCl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>]. — Hat die Formel Br<sub>2</sub>:Pt:(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S.Cl)<sub>2</sub>. — Aus [MCl<sub>4</sub>] und Br. — Gelbrote Kristalle. BLOMSTRAND (*a. a. O.*, 358). Monoklin prismatisch. a : b : c = 1.3941 : 1 : 1.3606. β = 101° 41'. Nach der b-Achse verlängerte Prismen von r{101}, ρ{101} und a{100}, am Ende p{110}. (100):(110) = 53° 47'; (101):(101) = 88° 30'; (100):(101) = 39° 46'; (101):(110) = 62° 59'; (101):(110) = 68° 32'. Spaltbar nach r und ρ. Negative Doppelbrechung; optische Achsenebene {101}; Achsenwinkel in Glas 73° 36'. WEIBULL (*a. a. O.*, 143).

	BLOMSTRAND.			BLOMSTRAND.	
	Berechnet	Gefunden		Berechnet	Gefunden
2. Pt	28.06	27.45	3. Pt	32.18	32.28
S	9.21	9.15	S	10.56	10.29

4. *Tetrajodo-Verbindung*. [MJ<sub>4</sub>]. — Formel, Darst. und Löslichkeit wie bei der Cl-Verb. — Aus Chloroform dichroitische, im durchfallenden Licht dunkelrote, im reflektierten schwarzblaue Prismen. Nach REDELIUS Prismenwinkel 90°. Schmp. 104°. — Gef. 22.38% Pt (ber. 22.09). BLOMSTRAND.

a<sup>3</sup>) *Tetrachlorodimethyläthylsulfplatina*. [Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]. — Aus 2(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(i.C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>SCI, PtCl<sub>4</sub> beim langsamen Erhitzen auf 140°, entsprechend wie [Pt(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] aus 2C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>N.HCl, PtCl<sub>4</sub> nach der Anderson'schen Rk. entsteht. — Rein gelb. Schm. bei 163° zu einer gelbroten klaren Fl. Unl. in W.; ll. in Chloroform. D. STRÖMHOLM (*Om Sulf- och Tetinföreningar*, *Dissert.*, *Upsala* 1899; *Ber.* 33, (1900) 829).

	Berechnet	STRÖMHOLM. Gefunden	
Pt	39.88	39.90	39.90
Cl	29.04	28.76	

a<sup>4</sup>) *Tetra-x-dipropylsulfplatina*. [Pt((C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>X<sub>4</sub>] = [MX<sub>4</sub>]. α) *Mit Normal-Propyl*. 1. *Dihydrozodinitrato-Verbindung*. [M(OH)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. — Hat die Formel (OH)<sub>2</sub>:Pt::((C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. — 1. Aus cis-[Pt((C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] durch längeres Erwärmen auf dem Wasserbad neben [Pt((C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>(OH)(NO<sub>3</sub>)]. — 2. Aus [MCl<sub>4</sub>] und 4 Mol. AgNO<sub>3</sub> in alkoh. Lsg. Waschen mit W. und Ae. — Zähflüssiges Oel. Unl. in W. und Ae.; ll. in A. und Chloroform. C. RUDELIUS (*Lunds Årsskr.* [II] 22, (1886/87) IV, 13, 27 [I]; *J. prakt. Chem.* [2] 38, (1888) 505, 509 [II]).

	Berechnet	nach (1)	RUDELIUS. Gefunden	
Pt	33.11	33.98	33.95	33.94
S	10.87	11.37	10.95	11.51
N	4.75			4.89

2. *Tetrachloro-Verbindung*. [MCl<sub>4</sub>]. — Hat die Formel Cl<sub>2</sub>:Pt::((C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>S.Cl)<sub>2</sub>. — Aus trans- oder cis-[Pt((C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] und Chlorwasser. — Hochgelbe lange monokline Prismen. RUDELIUS (I, 23; II, 508). Monoklin prismatisch. a:b:c = 1.4672:1:1.4914. β = 103° 13'. Nach der b-Achse verlängerte Prismen von a{100}, c{001}, r{101}, ρ{101}, am Ende p{110}, selten q{011}. (001):(101) = 38° 46'; (001):(101) = \*52° 12'; (101):(100) = 51° 1'; (100):(110) = 55° 0'; (101):(110) = 63° 8'; (101):(110) = \*68° 51'. Sehr vollkommen spaltbar nach ρ. Ebene der optischen Achsen senkrecht zu {010}. Auf ρ beide Achsenbilder zu sehen; Achsenwinkel in Glas 89° 18' Violett, 95° 0' Rot. WEIBULL (*a. a. O.*, 144). Schmp. 139°. L. in sd. A., leichter l. in Chloroform. RUDELIUS.

	Berechnet		RUDELIUS. Gefunden	
Pt	34.03	34.23	33.89	
S	11.17	11.17		11.19
Cl	24.78	24.43	24.42	

3. *Tetrabromo-Verbindung*. [MBr<sub>4</sub>]. — Formel und Darst. entsprechen denjenigen der Cl-Verb. — Dunkelrote lange monokline Prismen. RUDELIUS (I, 24; II, 509). Monoklin prismatisch. a:b:c = 2.0462:1:2.2268. β = 107° 7'. In Habitus und Flächenausbildung der Cl-Verb. ähnlich. (100):(110) = \*62° 55'; (100):(001) = 72° 53'; (101):(001) = \*56° 50'; (001):(110) = \*82° 18'; (101):(110) = 73° 5'. Sehr vollkommen spaltbar nach ρ. Ebene der optischen Achsen senkrecht zu {010}. WEIBULL (*a. a. O.*, 144). Schmp. 141°. RUDELIUS.

	Berechnet		RUDELIUS. Gefunden	
Pt	25.97	26.50	26.45	25.95
S	8.52	8.59		8.48
Br	42.61		41.67	49.48

4. *Dichlorodibromo-Verbindung*. [MCl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>]. — Hat die Formeln Br<sub>2</sub>:Pt((C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>S.Cl)<sub>2</sub> und Cl<sub>2</sub>:Pt::((C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>S.Br)<sub>2</sub>. Es ist fraglich, ob die nach beiden Darst. erhaltenen Prodd. gleich sind. — 1. Aus trans-[Pt((C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] und Bromwasser

— 2. Aus [MCl<sub>4</sub>] und 2 Mol. KBr. — Rotgelbe prismatische Kristalle. Schmp. 129°. RUDELIIUS (I, 25; II, 509).

	Berechnet	RUDELIIUS. Gefunden	
		nach (1)	(2)
Pt	29.46	29.53	29.24
S	9.67	9.45	9.68

β) *Mit Iso-Propyl. Tetrajodo-Verbindung.* [MJ<sub>4</sub>]. — Ist die einzige Verb., die mit i-(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>S erhalten werden konnte, während n-(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>S die obigen Verbb., aber nicht [MJ<sub>4</sub>] liefert. — Hat die Formel J<sub>2</sub>:Pt:((C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>SJ)<sub>2</sub>. — Aus K<sub>2</sub>PtJ<sub>6</sub> und 2 Mol. des Sulfins. — Dichroitische, im durchfallenden Lichte rote, im reflektierten violette Kristalle. RUDELIIUS (I, 45; II, 512). Monoklin prismatisch. a : b : c = 1.0357 : 1 : 0.7368. β = 103° 2'. Dicke, nach der a-Achse verlängerte Prismen von q{011} und b{010}, am Ende p{110}, klein r{101} und ρ{101}. (110):(110) = \*90° 31'; (011):(011) = 71° 21'; (101):(101) = 70° 33 1/2'; (011):(110) = \*57° 6'; (011):(110) = \*73° 25'; (101):(011) = 51° 12 1/2'; (101):(011) = 45° 47'. WEIBULL (a. a. O., 145). Schmp. 139°. Wl. in A., ll. in Chloroform. RUDELIIUS. — Gef. 20.81% Pt, 54.42 J (ber. 20.77, 54.10). RUDELIIUS.

α<sup>b</sup>) *Tetra-x-dibutylsulfplatini.* [Pt((C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>X<sub>4</sub>] = [MX<sub>4</sub>]. α) *Mit Normal-Butyl. Tetrachloro-Verbindung.* [MCl<sub>4</sub>]. — Hat die Formel Cl<sub>2</sub>:Pt:((C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>S.Cl)<sub>2</sub>. — Aus trans- oder cis-[Pt((C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] und Chlorwasser. — Gelbe kleine kaum meßbare Kristalle. — Gef. 31.39% Pt, 10.39 S, 22.22 Cl (ber. 31.00, 10.17, 22.57). H. LÖNDAHL (J. prakt. Chem. [2] 38, (1888) 515 [I]).

β) *Mit Iso-Butyl. 1. Tetrachloro-Verbindung.* [MCl<sub>4</sub>]. — Hat die Formel Cl<sub>2</sub>:Pt:((C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>S.Cl)<sub>2</sub>. — Aus der Chloroform-Lsg. von [Pt((C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] und Cl. — Gelbe sechsseitige dicke monokline Tafeln. LÖNDAHL (I, 519). Monoklin prismatisch. a : b : c = 1.6406 : 1 : 1.0871. β = 104° 10 1/2'. Dicke Tafeln nach ρ{101}, begrenzt von p{110}, r{101}. (110):(110) = \*115° 8'; (101):(101) = \*66° 7'; (101):(110) = 68° 48 1/2'; (101):(110) = \*77° 59'. Vollkommen spaltbar nach r. Ebene der optischen Achsen ist {010}; durch r ein Achsenbild sichtbar, das 10° mit der Normalen bildet. WEIBULL. Schmp. 162°. LÖNDAHL.

	Berechnet	LÖNDAHL. Gefunden	
		Pt	31.00
S	10.17		10.04
Cl	22.57		23.25

2. *Tetrabromo-Verbindung.* [MBr<sub>4</sub>]. — Formel und Darst. entsprechen denjenigen der Cl-Verb. — Rubinrote monokline Prismen oder Tafeln. LÖNDAHL. Isomorph mit [MCl<sub>4</sub>]. a : b : c = 1.6660 : 1 : 1.0681. β = 103° 17'. Vollkommen spaltbar nach r. Ebene der optischen Achsen {010}; durch r und ρ je ein Achsenbild zu sehen. WEIBULL (a. a. O., 146). Schmp. 184°. — Gef. 23.93% Pt (ber. 24.16). LÖNDAHL.

3. *Dichlorodibromo-Verbindung.* [MCl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>]. 3<sup>a</sup>. *Erstes Isomeres.* — Hat als *Chlorobromid* die Formel Cl<sub>2</sub>:Pt:((C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>S.Br)<sub>2</sub>. — Aus trockenem gepulverten trans-[Pt((C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>] und trockenem Cl. — Monokline Prismen, heller als 3<sup>b</sup>. LÖNDAHL (a. a. O., 520). Monoklin prismatisch. a : b : c = 1.6546 : 1 : 1.0694. β = 103° 8 1/2'. Isomorph und in Formen und Ausbildung entsprechend [MCl<sub>4</sub>] und [MBr<sub>4</sub>]. WEIBULL. Schmp. 164°. — Gef. 27.00% Pt, 10.16 Cl, 22.90 J (ber. 27.16, 9.89, 22.28). LÖNDAHL.

3<sup>b</sup>. *Zweites Isomeres.* — Hat als *Bromochlorid* die Formel Br<sub>2</sub>:Pt:((C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>S.Cl)<sub>2</sub>. — Aus der Chloroform-Lsg. von trans-[Pt((C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] und Br. —

Rotgelbe monokline Prismen. LÖNDAHL. Monoklin prismatisch. a : b : c = 1.6304 : 1 : 1.0554.  $\beta = 101^\circ 56'$ . Nur durch das Auftreten von a{100} vom isomorphen  $\beta^{\alpha}$ , [MCl<sub>4</sub>] und [MBr<sub>4</sub>] verschieden. WEIBULL (*a. a. O.*, 147). Schmp. 170°. — Gef. 8.53% S (ber. 8.91). LÖNDAHL.

4. *Tetrajodo-Verbindung-Dijod.* [MJ<sub>4</sub>]<sub>2</sub>J<sub>2</sub>. — Hat die Formel J<sub>6</sub>:Pt::((C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>J<sub>2</sub> + J<sub>2</sub>. — Aus der Chloroform-Lsg. von [Pt((C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>J<sub>2</sub>] und J. — Dunkel-farbige große Prismen. Gibt schon bei gewöhnlicher Temp. 4 Mol. J ab. Geht bei 110° quantitativ in trans-[Pt((C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>J<sub>2</sub>] über. — Gef. 15.60% Pt, 62.85 J (ber. 15.61, 61.01). LÖNDAHL.

5. *Dichlorodijodo-Verbindung-Dijod.* [MCl<sub>2</sub>J<sub>2</sub>]<sub>2</sub>J<sub>2</sub>. — Hat die Formel J<sub>2</sub>:Pt::((C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + J<sub>2</sub>. — Aus trans-[Pt((C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] und J (auch nur bei 2 At.) in Chloroform-Lsg. — Dunkle schief abgestumpfte große Prismen. Gibt bei gewöhnlicher Temp. J ab. — Gef. 18.56% Pt, 5.67 S, 6.39 Cl, 46.43 J (ber. 18.29, 6.00, 6.66, 47.65). LÖNDAHL.

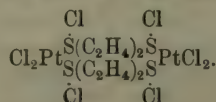
$\gamma$ ) *Mit Sekundär-Butylsulfid.* 1. *Dichlorodibromo-Verbindung.* [MCl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>]. — Bzw. Br<sub>2</sub>:Pt::((C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Cl. — Man gibt in Chloroform-Lsgg. zu cis-[Pt((C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] die ber. Menge Br, reinigt mit Ae. und krist. aus einem Gemische von A. und Chloroform um. — Feinkristallinische M. aus zu federförmigen Gebilden vereinigten vierseitigen Tafeln oder kurzen Prismen. — Gef. 28.11% Pt, 9.44 S, 32.45 Cl + Br (ber. 27.16, 8.91, 32.17). H. LÖNDAHL (*Lunds Årsskr.* [II] 27, (1890/91) III, 28 [II]).

2. *Dichlorodijodo-Verbindung.* [MCl<sub>2</sub>J<sub>2</sub>]. — Bzw. J<sub>2</sub>:Pt::((C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Cl. — Darst. entsprechend wie bei 1. — Dunkle kristallinische M. Gibt leicht J ab. [Analysen fehlen.] LÖNDAHL (II, 29).

b) *Andere Schwefelverbindungen.* b<sup>1</sup>) *Tetrachlorodibenzylsulf-n-platin.* [Pt((C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]. — Hat die Formel Cl<sub>2</sub>:Pt::((C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. — Hochgelbe Prismen. Schm. bei 172° unter Schwärzung. LÖNDAHL (I, 523).

	Berechnet	LÖNDAHL. Gefunden	
Pt	25.49	25.65	25.71
Cl	18.56	18.04	

b<sup>2</sup>) *Tetrachlorodiaethylensulf-n-platin.* [Pt(S(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S)Cl<sub>4</sub>]. — Hat die Formel



LÖNDAHL (II, 32). — 1. Man fällt in alkoh. Lsgg. S(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S durch PtCl<sub>4</sub>. A. HUSEMANN (*Ann.* 126, (1863) 286). — 2. Man leitet Cl wiederholt in die Chloroform-Aufschwemmung von [Pt(S(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S)Cl<sub>2</sub>]. LÖNDAHL (II, 32). — Hell orangefarbiges amorphes, HUSEMANN, hoch gelbes unschmelzbares, LÖNDAHL, Pulver. Unl. in W.; l. in Alkohol. HUSEMANN. Unl. in sämtlichen untersuchten Mitteln. LÖNDAHL.

	Berechnet	LÖNDAHL. Gefunden	
Pt	42.67	43.09	43.09
S	14.00	14.90	
Cl	31.07		28.62

Bei HUSEMANN fehlen Analysen.

b<sup>a</sup>) *Tetrachloroditritioformaldehydplatin*. [Pt(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>S<sub>8</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]. — Hat die Formel C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>S<sub>16</sub>Pt<sub>3</sub>Cl<sub>10</sub> [statt, wie die Bezeichnung angibt, C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>S<sub>16</sub>Pt<sub>3</sub>Cl<sub>12</sub>], oder in Lsg. 2C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>S<sub>8</sub>·PtCl<sub>2</sub>·2[2C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>S<sub>8</sub>·PtCl<sub>4</sub>]. A. GIRARD (*Compt. rend.* 70, (1870) 628). — Man läßt alkoh. Trithioformaldehyd-Lsg. in der Kälte mit PtCl<sub>4</sub> 24 Stunden stehen. Beim Kochen wird der Nd. bald gebildet. A. W. HOFMANN (*Ber.* 2, (1869) 158 [I]). Die Zus. des Prod. ist dieselbe, ob man in der Kälte oder bei mäßiger Wärme arbeitet. GIRARD. Je nach der Art der Darst. bilden sich verschiedene Prodd., unter denen die von GIRARD angenommene Verb. auch vorhanden sein mag. In Prodd. verschiedener Darst. wurden gef. 33.20, 33.37, 34.75 und 35.00% Pt. Der steigende Gehalt an Pt kann nur von einer Reduktion des PtCl<sub>4</sub> zu PtCl<sub>2</sub> herrühren. A. W. HOFMANN (*Ber.* 3, (1870) 587 [II]). — Gelblicher Nd., u. Mk. Aggregat feiner Nadeln. — Die Best. von C und Pt [Zahlenangaben fehlen] rechtfertigt die obige Formel. HOFMANN (I).

	HOFMANN (II).			GIRARD.					
	Berechnet			Gefunden					
Pt	32.14		32.17 32.35 32.13	33.10	33.4				
C	11.69	12.02		11.93	12.0	12.1	11.4	11.8	
H	1.95	2.10		2.12	2.2	2.5	2.0	2.1	
S	32.5*			33.70	33.0	32.7	32.6	33.3	
Cl	20.0*			20.00	20.0	20.5	19.3	20.5	

\*) Berechnet von GIRARD für die Formel C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>S<sub>16</sub>Pt<sub>3</sub>Cl<sub>10</sub>.

### A<sup>7</sup>. Selenverbindungen.

a) *Tetrahalogenodialkylseleninplatin*. [Pt((C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)<sub>2</sub>Se)<sub>2</sub>X<sub>4</sub>].

a<sup>1</sup>) *Tetrachlorodimethylseleninplatin*. [Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Se)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]. — Man gießt (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Se in wss. PtCl<sub>4</sub>, kocht mit W., wobei sich der blaßrote Nd. plötzlich in die gelbe Verb. umwandelt, krist. aus viel h. A. um, wäscht mit k. A. und trocknet in der Leere. — Gelbe Blättchen aus federförmig gruppierten Nadeln. Erhitzen zers. unter Schwärzung. Fast unl. in W.; wl. in h. A.; unl. in Aether. C. L. JACKSON (*Ann.* 179, (1875) 8).

	Berechnet		JACKSON.	
			Gefunden	
Pt	35.54		35.48	
C	8.64		8.94	
H	2.16		2.42	

a<sup>2</sup>) *Tetra-x-diaethylseleninplatin*. [Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se)<sub>2</sub>X<sub>4</sub>] = [MX<sub>4</sub>]. 1. *Allgemeines*. — Die Eigenschaften der Verbb. stehen in völliger Uebereinstimmung mit der Theorie von Werner. Die vier Halogenatome sind gleichartig gebunden; wenigstens setzen sie sich sämtlich mit Ag-Salz um, und zwar so langsam, daß keine Ionen-Rk. anzunehmen ist. Das „Bromoiodid“ ist ebenfalls in Uebereinstimmung zu den Ansichten Werner's identisch mit dem „Jodobromid“. Ueberhaupt konnten keine Isomeren beobachtet werden: Die trans- und cis-Plato-Verbb. geben dieselben Prodd. — Zur Darst. gibt man zur Lsg. des entsprechenden Platosalzes die ber. Menge freies Halogen. — Die Verbb. zeigen untereinander große Aehnlichkeit in physikalischer und chemischer Beziehung. Sie scheinen beständiger zu sein als die entsprechenden Sulfin-Verbb. Die J-Verbb. sind unbeständiger als die Br- und Cl-Verbb., letztere etwa gleich beständig. — Fast unl. in A. und Ae.; in Chloroform umso schwerer l., je mehr J die Verb. enthält. J. PETRÉN (*Om Platinaethylseleninföreningar*, *Dissert.*, Lund 1898, 49).

2. *Tetranitrato-Verbindung*. [M(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]. — Bzw. *Nitratoplatinaethylselenidnitrat*. Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. — Man erwärmt [MCl<sub>4</sub>] mit der wss.-alkoh. Lsg. von 4 Mol. AgNO<sub>3</sub> auf 50° bis 60°, filtriert vom AgCl ab, läßt das stark sauer reagierende gelbe Filtrat verdunsten, bringt das gelbe Oel in den Exsik-

kator, behandelt die entstehende halb feste M. mit sd. A., wobei sie die Verb. abgibt, während ein Teil als weißgelbes Pulver, [M(OH)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], zurückbleibt, und läßt die alkoh. Lsg. verdunsten. — Gelbe halb feste M. Kochen mit W. führt in Verb. 3. über. — Gef. 7.26 u. 7.73% N (ber. 7.31). PETRÉN (*Dissert.*, 64).

3. *Dihydroxodinitrato-Verbindung*. [M(OH)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. — *Bzw. Dihydroxyplatiniaethylselenidnitrat*. Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. — Aus [M(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] durch Kochen mit W. — Weißgelbes Pulver. Schmp. ungefähr 148°. Unl. in Chloroform und Ae.; wl. in sd. A. und Wasser. PETRÉN (*Dissert.*, 64).

	Berechnet	PETRÉN. Gefunden	
Pt	31.10	31.90	
N	4.46		4.99

4. *Tetrachloro-Verbindung*. [MCl<sub>4</sub>]. — *Bzw. Chloroplatiniaethylselenidchlorid*. Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>. — 1. Man leitet Cl bis zur völligen Sättigung in Chloroform-Lsg. von trans- oder cis-[Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] und vertreibt den Ueberschuß des Cl durch gelindes Erhitzen. — 2. Besser schüttelt man PtCl<sub>4</sub> mit der ber. Menge (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se etwa 10 Minuten und entfernt in geringer Menge beigemengtes cis-[Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] durch Ae. — Nach (1) gelbe kleine dicke Tafeln, aus Chloroform lange Prismen oder kleine dicke Tafeln, die gleich nach dem Entfernen der Mutterlauge matt werden, sodaß zu den kristallographischen Best. aus der Lsg. in Bzl. erhaltene Kristalle verwendet werden mußten. Triklin.  $\alpha = 80^\circ 53'$ ,  $\beta = 89^\circ 54'$ ,  $\gamma = 86^\circ 18'$ ; A = 80° 57 $\frac{1}{2}'$ , B = 89° 19', C = 86° 20 $\frac{1}{2}'$ . a{100}, c{001}, p{110}, m{110}. Sechseckige Tafeln nach c{001} oder häufiger lange Prismen nach der b-Achse. (100):(110) = \*65° 29', (100):(110) = 57° 58', (110):(110) = \*56° 33', (100):(001) = \*89° 19', (001):(110) = \*81° 55', (001):(110) = 82° 1'. Schmp. 186°. PETRÉN (*Dissert.*, 52).

	PETRÉN.		
Pt	195	31.91	31.81
8C	96	15.71	32.50
20H	20	3.28	31.59
2Se	158	25.86	
4Cl	142	23.24	23.11
[Pt((C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Se) <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> ]	611	100.00	

5. *Dinitritodichloro-Verbindung*. [M(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. (?) — *Bzw. Chloroplatiniaethylselenidnitrit*. Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. (?) — Konnte nicht erhalten werden. Bei Einw. von überschüssigem Cl auf [Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] wird NO<sub>2</sub> ausgetrieben und [Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] gebildet. PETRÉN (*Dissert.*, 63).

6. *Tetrabromo-Verbindung*. [MBr<sub>4</sub>]. — *Bzw. Bromoplatiniaethylselenidbromid*. Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se)<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>. — Darst. entsprechend der von [MCl<sub>4</sub>]. — Rote große Kristalle. Triklin.  $\alpha = 81^\circ 27'$ ,  $\beta = 89^\circ 22'$ ,  $\gamma = 90^\circ 45'$ ; A = 81° 27 $\frac{1}{2}'$ , B = 89° 26', C = 90° 39 $\frac{1}{2}'$ . a{100}, c{001}, e{101} (nur ausnahmsweise), p{110}, m{110} (stets schlecht ausgebildet). Gewöhnlich sechseckige Tafeln nach c{001}. (100):(110) = 60° 57', (100):(110) = \*62° 20', (110):(110) = \*56° 43', (011):(100) = \*89° 26', (001):(101) = \*47° 5', (001):(110) = 82° 44', (001):(110) = \*82° 10', (100):(101) = 43° 29'. Schmp. 184°. — Gef. 24.31% Pt, 19.73 Se, 40.60 Br (ber. 24.71, 20.03, 40.56). PETRÉN (*Dissert.*, 57).

7. *Dinitritodibromo-Verbindung*. [M(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>]. — *Bzw. Bromoplatiniaethylselenidnitrit*. Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. — Man gibt zur Chloroform-Lsg. von [Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] die ber. Menge Br. — Aus Chloroform hellrote sechseckige Tafeln oder Prismen. Triklin.  $\alpha = 89^\circ 48'$ ,  $\beta = 82^\circ 2'$ ,  $\gamma = 89^\circ 58'$ ; A = 89° 47 $\frac{1}{2}'$ , B = 82° 2', C = 89° 56 $\frac{1}{2}'$ . a{100}, b{010}, p{110}, m{110}. Sechseckige Tafeln nach c{001} oder kurze Prismen nach m: p. (100):(110) = \*58° 24', (100):(110) = \*58° 30', (110):(110) = \*63° 6', (001):(100) = \*82° 2', (001):(110) = \*85° 40', (001):(110) = 94° 4'.

Schm. unter Zers. bei 140°. Unl. in den gebräuchlichen Mitteln; zwl. in Chloroform. PETRÉN (*Dissert.*, 61).

	Berechnet	PETRÉN. Gefunden	
Pt	27.05	27.08	
Se	21.91	20.02	
N	3.88		3.49
Br	22.19	22.87	

8. *Dinitratodibromo-Verbindung*. [M(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>].(?) — *Bzw. Bromoplatinaethylselenidnitrat*. Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>.(?) — Konnte nicht erhalten werden. — Gibt man zur Lsg. von [Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] in Chloroform 2 Mol. Br und läßt das Chloroform abdunsten, so erhält man eine rote nicht einheitliche M., die 27.77% Pt u. 27.84 Br (statt 25.90 u. 21.25) enthält und ein Gemenge von [Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>] und [Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se)<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>] darstellt. PETRÉN (*Dissert.*, 63).

9. *Chlorobromo-Verbindungen*. α) *Dichlorodibromo-Verbindung*. [MCl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>]. — *Bzw. Bromoplatinaethylselenidchlorid*. Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. — Man gibt die ber. Menge Br zur Chloroform-Lsg. von [MCl<sub>4</sub>]. — Rote Prismen oder Tafeln. Monoklin. a : b : c = 1.3424 : 1 : 1.3159. β = 88° 43'. a{100}, r{101}, ρ{101}, p{110}. Prismatisch nach der b-Achse oder tafelförmig nach r{101}. (101) : (101) = \*88° 51', (100) : (101) = 45° 1', (101) : (110) = \*64° 58', (101) : (110) = 65° 41', (100) : (110) = 53° 19', (110) : (110) = \*73° 22'. Schmp. 182°. — Gef. 28.05% Pt, 22.32 Se, 10.04 Cl, 22.57 Br (ber. 27.86, 22.57, 10.14, 22.86). PETRÉN (*Dissert.*, 53).

β) *Monochlorotribromo-Verbindung*. [MClBr<sub>3</sub>]. — *Bzw. Bromoplatinaethylselenidchlorobromid*. Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se)<sub>2</sub>ClBr<sub>3</sub>. — Aus [Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se)<sub>2</sub>ClBr] und Br in Chloroform-Lsgg. — Aus einem Gemisch von A. und Chloroform rote Prismen. Monoklin. a : b : c = 1.3441 : 1 : 1.3190. β = 88° 22'. a{100}, r{101}, ρ{101}, p{110}. Prismatisch nach der b-Achse mit vorherrschendem r{101}. (101) : (101) = \*88° 40', (100) : (101) = 44° 52', (101) : (110) = \*64° 54', (101) : (110) = 65° 46', (100) : (110) = \*53° 21', (110) : (110) = 73° 18'. Schmp. 179°. — Gef. 26.80% Pt, 36.55 Cl + Br (ber. 26.20, 36.99). PETRÉN (*Dissert.*, 55).

10. *Tetrajodo-Verbindung*. [MJ<sub>4</sub>]. — *Bzw. Jodoplatinaethylselenidjodid*. Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se)<sub>2</sub>J<sub>4</sub>. — Aus Chloroform schwarze grün glänzende dicke Tafeln. Monoklin. a : b : c = 1.3299 : 1 : 1.3195. β = 79° 14'. r{101}, ρ{101}, p{110}, q{011} (stets schlecht ausgebildet). Kurze dicke Tafeln nach ρ{101}. (101) : (101) = \*89° 33', (101) : (110) = \*62° 30', (101) : (110) = 67° 36', (110) : (110) = \*73° 53', (011) : (011) = 74° 19' (ber.), (101) : (011) = 62° 11', (101) : (011) = 67° 8'. Schm. unter Zers. bei 155°. Swl. in Chloroform. — Gef. 20.00% Pt, 51.31 J (ber. 19.96, 52.00). PETRÉN (*Dissert.*, 60).

11. *Dinitritodijodo-Verbindung*. [M(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>J<sub>2</sub>]. — *Bzw. Jodoplatinaethylselenidnitrit*. Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>J<sub>2</sub>. — Darst. entsprechend derjenigen der Br-Verb. — Aus Chloroform schwarzgrüne schlecht ausgebildete Kristalle. Viel unbeständiger als die Br-Verb. Verwittert schnell unter Abgabe von J. Schm. bei 110° unter Zers. Wl. in Chloroform. PETRÉN (*Dissert.*, 63).

	Berechnet	PETRÉN. Gefunden	
Pt	23.92	24.18	
N	3.44		3.12
J	31.17	30.34	

12. *Chlorojodo-Verbindungen*. α) *Dichlorodijodo-Verbindung*. [MCl<sub>2</sub>J<sub>2</sub>]. — *Bzw. Jodoplatinaethylselenidchlorid*. Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>J<sub>2</sub>. — Aus aeq. Mengen J und [MCl<sub>4</sub>] in Chloroform-Lsg. — Schwarze nicht meßbare Nadeln. Riecht nach J. Gibt aber selbst bei längerem Aufbewahren kein J ab. Schmp. 120°. PETRÉN (*Dissert.*, 54). [Analyse auf S. 726.]

β) *Monochlorotrijodo-Verbindung*. [MCl<sub>3</sub>J<sub>3</sub>]. — *Bzw. Jodoplatiniaethylselenidchlorojodid*. Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se)<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>J<sub>3</sub>. — Aus Chloroform-A.-Gemisch schwarze stabförmige kleine Kristalle. Monoklin. a : b : c = 1.3127 : 1 : 1.3001. β = 80° 19'. r{101}, ρ{ī01}, p{110}. Prismatisch nach der b-Achse. (101) : (ī01) = \*89° 27', (101) : (110) = \*62° 31', (ī01) : (ī10) = \*67° 9', (110) : (ī10) = 74° 26'. Schm. unter Zers. bei 148°. PETRÉN (*Dissert.*, 56).

12, α) Berechnet		PETRÉN.	12, β) Berechnet		PETRÉN.
		Gefunden			Gefunden
Pt	24.56	24.09	Pt	22.02	21.51
Se	19.90	19.24	Cl + J	47.04	45.81
Cl + J	40.93	40.38			

13. *Bromojodo-Verbindungen*. α) *Tribromomonojodo-Verbindung*. [MBr<sub>3</sub>J]. — *Bzw. Bromoplatiniaethylselenidbromojodid*. Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se)<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>J. — Schwarze Prismen. Monoklin. a : b : c = 1.3597 : 1 : 1.3319. β = 87° 40'. c{001} (nur ausnahmsweise und schlecht ausgebildet), r{101}, ρ{ī01}, p{110}, q{001} (nur ausnahmsweise und schlecht ausgebildet). Prismatisch nach der b-Achse. (001) : (101) = 43° 6', (101) : (ī01) = \*88° 50', (101) : (110) = \*64° 57', (ī01) : (ī10) = \*66° 4', (001) : (011) = 53° 6' (ber.), (110) : (ī10) = 72° 32', (011) : (01ī) = 73° 48' (ber.), (001) : (011) = 64° 3', (101) : (011) = 65° 24'. Schmp. 165°. PETRÉN (*Dissert.*, 58).

β) *Dibromodijodo-Verbindung*. [MBr<sub>2</sub>J<sub>2</sub>]. — *Bzw. Jodoplatiniaethylselenidbromid*. Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>J<sub>2</sub>. — Aus [MBr<sub>4</sub>] und J oder aus [MJ<sub>4</sub>] und Br. — Schwarze Prismen. Monoklin. a : b : c = 1.3375 : 1 : 1.3190. β = 79° 25'. r{101}, ρ{ī01}, p{110}. Prismatisch ausgebildet nach der b-Achse mit vorherrschendem ρ{ī01}. (ī01) : (101) = \*89° 11', (101) : (110) = \*62° 43', (ī01) : (ī10) = 67° 47', (110) : (ī10) = \*73° 34'. Schmp. 145°. PETRÉN (*Dissert.*, 58).

γ) *Monobromotrijodo-Verbindung*. [MBr<sub>3</sub>J<sub>3</sub>]. — *Bzw. Jodoplatiniaethylselenidbromojodid*. Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se)<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>J<sub>3</sub>. — Schwarzgrüne kleine dicke Tafeln. Monoklin. a : b : c = 1.3359 : 1 : 1.3175. β = 79° 17'. r{101}, ρ{ī01}, p{110}, q{011} (nur ausnahmsweise und stets schlecht ausgebildet). Kurze dicke Tafeln nach r{101}. (101) : (ī01) = \*89° 15', (101) : (110) = \*62° 38', (ī01) : (110) = \*67° 39', (110) : (ī10) = \*73° 38', (011) : (01ī) = 74° 12' (ber.), (101) : (011) = 62° 12', (ī01) : (011) = 67° 8'. Schmp. 146°. PETRÉN (*Dissert.*, 59).

13, α) Berechnet		PETRÉN.	13, β) Berechnet		PETRÉN.	13, γ) Berechnet		PETRÉN.
		Gefunden			Gefunden			Gefunden
Pt	23.33	23.09	Pt	22.08	22.21	Pt	20.97	20.98
Se	18.90	18.62	Se	17.89	17.43	Br + J	49.57	49.37
Br + J	43.90	45.02	Br + J	46.89	46.02			

b) *Tetrachlorodibenzylseleninplatin*. [Pt((C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Se)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]. — Man gießt die alkoh. Lsg. des Dibenzylselenins in wss. PtCl<sub>4</sub>, wäscht mit A. und trocknet in der Leere. — Gelbes nicht kristallinisches Pulver. Unl. in W.; swl. in A. Die alkoh. Lsg. wird beim Erhitzen zers. — Gef. 22.32% Pt (ber. 22.97). C. L. JACKSON (*Ann.* 179, (1875) 11).

### A<sup>8</sup>. Phosphorverbindungen.

a) *Tetrachlorodiphosphorpentachloridplatin*. [Pt(PCI<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]. — Nach BAUDRIMONT *Platinichlorophosphat*. — Man löst Platin-schwamm in w. PCI<sub>5</sub>. Dabei dest. PCI<sub>3</sub>. [Vgl. [Pt(PCI<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>]. Bei stärkerem Erhitzen verflüchtigt sich sowohl das überschüssige PCI<sub>5</sub> als auch unter teilweiser Zers. die Verb. Letztere verdichtet sich in der Retorte und in deren Halse in okergelben Krusten, die man 24 Stunden in einer trocknen Retorte auf 200° bis 220° so erwärmt, daß keine Tropfen des verflüchtigten Teils zurückfallen, und dann sogleich in verschließbare Gefäße bringt. In der sehr schwierig rein zu erhaltenden Verb. deuten weiße Punkte auf beigemengtes



PCl<sub>5</sub>, schwarze auf reduziertes Pt. — Okergelb. Amorph. Raucht stark an der Luft. Zers. sich über 300° teilweise in PCl<sub>5</sub>, Pt und Cl; jedoch verflüchtigt sich der größere Teil unzers. W. zers. heftig unter B. von H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, HCl und H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. NH<sub>3</sub> erzeugt in der Lsg. kein (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> [daher die Zers. durch W. anders verlaufen dürfte, S. M. JÖRGENSEN (*ds. Handb.*, 6. Aufl., III, 1087)], sondern einen weißen flockigen Nd., der Pt, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und NH<sub>3</sub> enthält — Gef. 27.43% Pt (ber. 26.16). E. BAUDRIMONT (*Compt. rend.* 55, (1862) 363; *Ann. Chim. Phys.* [4] 2, (1864) 47).

b) Tetra-x-diaethylphosphinplatin. [Pt(P(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>X<sub>4</sub>].

1. Dichlorodibromo-Verbindung. [Pt(P(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>]. α) *Erstes Isomeres*. — Aus cis-[Pt(P(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] und Br. — Orangerote kleine in A. selbst beim Kochen kaum l. Kristalle. A. CAHOURS u. H. GAL (*Compt. rend.* 70, (1870) 902; *Z. Chem.* [2] 6, (1870) 350).

β) *Zweites Isomeres*. — Aus trans-[Pt(P(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] und Brom. CAHOURS u. GAL.

2. Dichlorodijodo-Verbindung. [Pt(P(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>J<sub>2</sub>]. α) *Erstes Isomeres*. — Wie 1, α) durch J. — Gelbe lange seidenartige Nadeln. CAHOURS u. GAL.

β) *Zweites Isomeres*. — Wie 1, β) durch Jod. CAHOURS u. GAL.

c) Tetra-x-ditriaethylphosphitplatin. [Pt(P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>X<sub>4</sub>]. [?] — Wahrscheinlich als Triaethylphosphat-Verbb. [vgl. d)], mit OP(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> statt P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, aufzufassen. A. ROSENHEIM u. W. LOEWENSTAMM (*Z. anorg. Chem.* 37, (1903) 400).

1. Tetrachloro-Verbindung. [Pt(P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]. — Bildet sich wahrscheinlich bei der Absorption von Cl durch [Pt(P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. — [Nicht analysiert.] E. POMEY (*Compt. rend.* 92, (1881) 794; *Bull. soc. chim.* [2] 85, (1881) 421).

2. Dichlorodibromo-Verbindung. [Pt(P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>]. — Man behandelt [Pt(P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] mit überschüssigem Brom-W. — Dunkelgelb. Unl. in W.; l. in Alkohol. POMEY. [Analysen fehlen.]

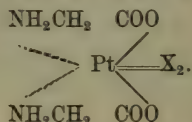
d) Tetrabromoditrimethylphosphatplatin. [Pt(OP(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>]. — S. a. unter c). — Man gibt zur Aufschwemmung von [Pt(P(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>] in völlig trockenem Bzl. eine Lsg. von Br in Bzl., filtriert und wäscht mit Bzl. — Orangerot. Luftbeständig. Schm. bei 155° unter Abscheidung von Pt und Entw. von Br. — Gef. 24.23% Pt, 8.16 P, 9.45 C, 2.45 H, 39.94 Br (ber. 24.53, 7.97, 9.06, 2.26, 40.25). A. ROSENHEIM u. W. LEVY (*Z. anorg. Chem.* 43, (1905) 45).

e) Tetrachlorodi-p-dimethylphosphinoxydbenzoesäureplatin. [Pt((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>POC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOH)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]. — Aus Benzoesäure und PtCl<sub>4</sub> in konz. Lsgg. bei längerem Stehen. — Farblose harte Tafeln. Schmp. 234°. — Gef. 26.27% Pt (ber. 26.50). A. MICHAELIS (*Ann.* 293, (1896) 286).

A<sup>9</sup>. Innere Komplexverbindungen.

[Die Konstitution der Verbb. ist noch nicht genügend geklärt. Doch sind sie höchstwahrscheinlich als innere Komplexverbindungen aufzufassen. Betreffs der koordinativen Wertigkeit gilt außer für die Verbb. a) u. b) das zu Beginn des Abschnitts A<sup>3</sup>. auf S. 712 Gesagte. L.]

a) Di-x-diglycinoplatin.  $[Pt(NH_2CH_2COO)_2X_2] = [MX_2]$ . — [Bei Auffassung als innere Komplexsalze haben die Verbb. die Formel



Nach G. WALLIN (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 49, (1892) 33) ist die Formel der Verbb.  $(HOCOCH_2NH)_2PtX_2$ .

1. *Dichloro-Verbindung*.  $[MCl_2]$ . — 1. Chlorieren von  $[Pt(NH_2CH_2COO)_2]$ . — 2. Langes Kochen von  $[Pt(NH_2CH_2COOH)_2Cl_4]$ . — Schwefelgelbes Pulver. Schm. bei 215° unter Zers. Unl. Konz. HNO<sub>3</sub>, verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und HCl greifen nicht an. Konz. HBr bildet  $[Pt(NH_2CH_2COOH)_2Br_4]$ . WALLIN. [Analysen fehlen.]

2. *Dibromo-Verbindung*.  $[MBr_2]$ . — Darst. entsprechend derjenigen der Dichloro-Verb. — Orangefelbes Pulver. Schm. unter Zers. bei 207°. Unl. — Gef. 38.54% Pt, 31.16 Br (ber. 38.76, 31.80). WALLIN (*a. a. O.*, 34).

3. *Dijodo-Verbindung*.  $[MJ_2]$ . — 1. Man kocht  $[Pt(NH_2CH_2COO)_2]$  mit alkoh. J. — 2. Aus KJ und dem Dichlorosalz. — Schwarzrot. Unl. HJ gibt jodfarbige Prismen von  $[Pt(NH_2CH_2COOH)_2J_4]$  [s. dieses]. WALLIN (*a. a. O.*, 35). [Analysen fehlen.]

## b) Dibromodimethylaethylglyoximinoplatin.

$[Pt(NO.\overset{\cdot}{C}.C_2H_5.CH_3.\overset{\cdot}{C}.NOH)_2Br_2]$ . — Man versetzt die Lsg. von 3 g  $[Pt(NO.\overset{\cdot}{C}.C_2H_5.CH_3.\overset{\cdot}{C}.NOH)_2]$  [s. bei den inneren Komplexsalzen des Typus  $[PtA_2X_2]$ , s. 604] in 50 ccm Chloroform mit 1 g Br in 10% ig. Chloroform-Lsg., läßt etwa  $\frac{3}{4}$  des Lösungsmittels verdunsten, saugt ab und krist. aus sd. Chloroform um. — Hellbraunes feinkristallinisches Pulver, u. Mk. stern- oder warzenförmige Kristallaggregate. Gegenüber Säuren, Basen usw. sehr beständig. SO<sub>2</sub> reduziert zu der bromfreien Ausgangs-Verb. Mäßig l. in den meisten organischen Mitteln; spurenweise l. in W. Die Lsgg. weisen keine typischen Ionen-Rkk. auf. — Gef. 9.12% N (ber. 9.16). L. TSCHUGAEFF (*Z. anorg. Chem.* 46, (1905) 154).

c) Verbindungen mit Pyrazol und Derivaten  $[Pt(C_3H_3N_2)_2Cl_2]$  und verwandte Verbb. α) *Dichlorodipyrazoloplatin*.  $[Pt(C_3H_3N_2)_2Cl_2]$ . — Man erhitzt normales wasserfreies 2C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>.HCl, PtCl<sub>4</sub> auf 205°. Es verliert 4 Mol. HCl (gef. 26.91, 26.63 u. 27.08%; ber. 26.77). — Hellgelbes Pulver. Ueber 250° zers. ohne zu schm. Unl. in W.; so gut wie unl. in sd. Alkohol. L. BALBIANO (*Atti dei Linc. Mem.* [4] 7, (1890) 504 [1]; s. a. *Ber.* 23, (1890) 1105). Königswasser zers. beim Erwärmen auf dem Wasserbad vollständig unter Ueberführung des gesamten Pt in PtCl<sub>4</sub>. BALBIANO (I, 522). — Gef. 17.75% Cl (ber. 17.78) BALBIANO (I, 504).

β) *Dichlorodi-3(5)-methylpyrazoloplatin*. [Pt(C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. — Das normale wasserfreie 2C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>.HCl.PtCl<sub>4</sub> verliert bei langem Erhitzen bis auf schließlich 235° [Zahlen für die tieferen Temp. im Original] 4 Mol. HCl (gef. 25.57%, ber. 25.48). Man zieht das rotbraune Prod. mit sd. abs. A. aus. — Schwach rötliches Pulver. — Gef. 46.00% Pt (ber. 45.47). BALBIANO (I, 504).

γ) *Dichlorodi-3,5-dimethylpyrazoloplatin*. [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. — Man erwärmt das normale 2C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>.HCl.PtCl<sub>4</sub> einige Stunden bis zur Gew.-Konstanz auf 180° bis 200°. Es verliert dabei 4 Mol. HCl (gef. 23.85 u. 24.43%, ber. 24.28). — Ziegelrotes Pulver. Unl. in W. — Gef. 43.02 u. 42.20% Pt (ber. 42.67). BALBIANO (I, 505).

δ) *Dichlorodi-1-ethyl-3,5-dimethylpyrazoloplatin*. [Pt(C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. — 1. Man erwärmt das normale 2C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>.HCl.PtCl<sub>4</sub> auf 170°, wobei es 4 Mol. HCl (gef. 21.87 u. 21.75%, ber. 22.21) verliert, [α], behandelt mit 50 bis 60 ccm sd. abs. A., filtriert, verdampft, wäscht mit etwas Ae. und trocknet über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. [β] — 2. Man kocht die Lsg. von 0.3746 g 1-Aethyl-3,5-dimethylpyrazol in etwa 200 ccm W. mit einer Lsg. von 0.685 g Na<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> in etwa 50 ccm W. 4 Stunden und filtriert. Aus dem Filtrat erhält man bei weiterem dreistündigen Kochen eine weitere kleine Menge der Verb. Aus der Mutterlauge davon bleibt nach dem Behandeln ihres Verdampfungsrückstandes auf dem Wasserbade mit W. wieder ein Teil der Verb. ungel. zurück. Ausbeute 0.28 g (ber. 0.77). — Hellgelbes etwas rotstichiges Pulver. Unl. in W.; swl. in sd. abs. Alkohol. BALBIANO (I, 506, 517; *Atti dei Linc. Rend.* [5] 1, (1892) II, 366 [III]; 2, (1893) I, 198 [IV]; *Gazz. chim. ital.* 23, (1893) I, 525 [V]).

Berechnet		BALBIANO. Gefunden		
		nach (1, α)	(1, β)	(2)
Pt	38.00	37.98	37.81	38.27
Cl	13.88			14.07

ε) *Dichlorodi-1-phenylpyrazoloplatin*. [Pt(C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. — 1. Man erhitzt wasserfreies normales 2C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>.HCl.PtCl<sub>4</sub> auf 150° bis 160°, wobei es 4 Mol. HCl (gef. 17.41%, ber. 17.85) verliert. BALBIANO (I, 507; *Atti dei Linc. Rend.* [4] 7, (1891) 27, 31 [II]). — 2. Man kocht die Lsg. von 6.461 g trockenem Na<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> in 500 ccm W. 8 Stunden am Rückflußkühler mit 4.104 g 1-Phenylpyrazol, wobei sich eine geringe Menge einer harzigen M. abscheidet, filtriert noch w., läßt erkalten, bringt aufs Filter, wäscht mit etwas k. A. und k. W. und trocknet bei 100°. — 3. Man kocht Mutterlauge und Wasch-Fl. von (2) 25 bis 30 Stunden und läßt erkalten. — 4. Man pulvert die bei (2) erhaltene harzige M., die beim Erkalten fest wird, zieht mit A. aus und fällt die Lsg. mit W. So setzt sich die Verb. erst nach sehr langer Zeit ab und wird bei dem Verweilen in der wss. Emulsion leicht unter Abscheidung von etwas freiem Pt zers. BALBIANO (I, 515). — Hellgelbes Pulver. Unl. in k. W.; swl. in w. W. und sd. konz. A. Fällt aus letzterer Lsg. bei Verd. mit W. als äußerst feines Pulver aus. Rauchende HCl verändert bei vierstündigem Erwärmen im verschlossenen Rohr auf 100° nicht. BALBIANO (I, 507). H<sub>2</sub>S-Lsg. zers. bei 100° in PtS<sub>2</sub> und Pyrazol. Königswasser führt bei lange wiederholter Einw. in ζ) [s. dieses] über. BALBIANO (I, 521, 522).

	Berechnet	BALBIANO.		
		nach (1)	Gefunden (2)	(3)
Pt	35.24	35.37	35.37	35.60
C	39.17		38.70	
H	2.53		2.63	
Cl	12.87	12.92	12.66	

ζ) *Dichlorodi-1-phenyltetrachloropyrazoloplatin*. [Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. — Man erhitzt 1 g von ε) 7 bis 8 Stunden auf dem Wasserbade mit 40 ccm Königswasser, wäscht wiederholt mit W. (dieses Prod. enthält 26.11% Pt und 33.8 Cl und hat demzufolge eine Zus., die zwischen [Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (mit 28.18 Pt und 30.90 Cl) und [Pt(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (mit 25.62 Pt und 37.45 Cl) liegt) und läßt dann nochmals 30 ccm Königswasser einwirken. — Gelbrot. — Gef. 24.27% Pt, 40.42 Cl (ber. 23.48, 42.01). BALBIANO (I, 522).

η) *Dichloroditolylpyrazoloplatin*. [Pt(C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. η<sup>1</sup>) *o-Tolylverbindung*. — Aus dem normalen 2C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>.HCl.PtCl<sub>4</sub> bei 160° bis 170° unter Verlust von 4 Mol. HCl (gef. 21.00%, ber. 20.12). — Hellgelbes Pulver. Unl. in W.; swl. in sd. A. Aus letzterer Lsg. durch Verd. mit W. wieder fällbar. BALBIANO (I, 508; II, 27).

η<sup>2</sup>) *p-Tolylverbindung*. — Wie η<sup>1</sup>). Gef. Gew.-Verlust 19.20% HCl. BALBIANO (I, 508; II, 28).

η <sup>1</sup> )	Berechnet	BALBIANO.		η <sup>2</sup> )	Berechnet	BALBIANO.	
		Gefunden				Gefunden	
Pt	33.54	33.37		Pt	33.54	33.52	
Cl	12.25	11.98		Cl	12.25	12.21	

θ) *Dichlorodi-1-phenylmethylpyrazoloplatin*. [Pt(C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. θ<sup>1</sup>) *Mit der 3-Methyl-Verbindung*. — 1. Man kocht 0.74 g 1-Phenyl-3-methylpyrazol 15 bis 16 Stunden mit einer Lsg. von 1.061 g trockenem Na<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> in 500 ccm W., wobei sich ein Teil der Verb. abscheidet, filtriert, verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne, zieht NaCl durch W. aus, behandelt das Ungel. mit 300 ccm sd. abs. A., filtriert, verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne, wäscht mit Ae. und trocknet in der Leere über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. BALBIANO (I, 516; III, 366; IV, 201; V, 528). — 2. Beim Erhitzen von normalem 2C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>.HCl.PtCl<sub>4</sub>.3H<sub>2</sub>O. Verlust an 2H<sub>2</sub>O 4.92%, an 2H<sub>2</sub>O + 4HCl 23.93 (ber. 4.73, 23.91). A. ANDREOCCI (*Atti dei Linc. Rend.* [4] 7, (1891) II, 158; s. a. 7, (1891) I, 271). — Hellgelbes mikrokristallinisches Pulver. BALBIANO.

	Berechnet	BALBIANO.		ANDREOCCI.	
		nach (1)	Gefunden	(2)	(2)
Pt	33.54	33.77		33.43	
Cl	12.25	12.46		12.94	

θ<sup>2</sup>) *Mit der 4-Methyl-Verbindung*. — Das normale 2C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>.HCl.PtCl<sub>4</sub> verliert bei 130° bis 160° 4 Mol. HCl (gef. 19.99%, ber. 20.13). — Hellgelbes Pulver. Schm. bei 250° nicht. Unl. in W. — Gef. 33.60% Pt (ber. 33.54). BALBIANO (I, 508); L. BALBIANO u. G. MARCHETTI (*Gazz. chim. ital.* 23, (1893) I, 489; *Atti dei Linc. Rend.* [5] 2, (1893) 117).

ι) *Dichlorodi-1-phenyl-3,5-dimethylpyrazoloplatin*. [Pt(C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. — 1. Durch langes Erhitzen des normalen wasserfreien 2C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>.HCl.PtCl<sub>4</sub> bis auf schließlich 230°, wobei 4 Mol. HCl (gef. 18.32% [18.78, G. DESANCTIS bei BALBIANO], ber. 18.49) abgegeben werden. BALBIANO (I, 509; II, 30). — 2. Man kocht die Lsg. von 5.892 g trockenem Na<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> in 500 ccm W. 7 bis 8

Stunden am Rückflußkühler mit 4.471 g 1-Phenyl-3,5-dimethylpyrazol, filtriert noch warm das gelbe Harz ab (das Filtrat gibt beim Erkalten sehr wenig gelben Nd.), läßt durch Erkalten erhitzen, pulvert, behandelt mit 500 ccm sd. A., wobei sich das meiste löst, verd. nach dem Abdampfen des überschüssigen A. mit W., schüttelt die äußerst feine Aufschwemmung der Verb. mit einigen Tropfen Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>- oder CaCl<sub>2</sub>-Lsg. und wäscht nach dem Filtrieren, das dann möglich ist, mit Wasser. BALBIANO (I, 516). — Nach (1) hellgelbes Pulver. Unl. in W.; wl. in sd. A. Aus letzterer Lsg. scheidet W. die Verb. in gelblichen Flocken ab. BALBIANO.

	Berechnet	BALBIANO.		DESANCTIS.	BALBIANO.
		nach	(1)	Gefunden	(2)
Pt	31.99		31.57	31.97	32.68
N	9.22				8.13
Cl	11.69		11.89		12.69

κ) *Dichlorodiphenylmethylaethylpyrazoloplatin.* [Pt(C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. —

Nach (1) 1-Phenyl-4-methyl-5-aethyl-Verbindung, nach (2) 1-Phenyl-3(4)-methyl-5-aethyl- oder 1-Phenyl-3-aethyl-4(5)-methyl-Verbindung. — 1. Aus dem normalen wasserfreien 2C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>.HCl.PtCl<sub>4</sub> bei 160°, wobei es 4 Mol. HCl (gef. 17.31%, ber. 17.86) abgibt. BALBIANO (I, 509; II, 28). — 2. Man erhitzt das wasserfreie [α] oder wasserhaltige [β] normale 2C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>.HCl.PtCl<sub>4</sub> auf über 200° [Näheres im Original], wobei der Gew.-Verlust 20.81 [α] bzw. 25.24% [β] beträgt (ber. für 2CH<sub>3</sub>Cl + 2HCl 21.50 bzw. für 2H<sub>2</sub>O + 2CH<sub>3</sub>Cl + 2HCl 25.24) [ausführliche weitere Angaben über den Mechanismus der Rk. im Original], pulvert die rotbraune M. (mit 31.17 [α] bzw. 31.47 [β]%) Pt) fein, kocht mit abs. A., filtriert, verdampft und trocknet über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. BALBIANO (I, 512; V, 326). — Hellgelbes amorphes Pulver. BALBIANO (I; II; V). Nach (1): Unl. in W.; so gut wie unl. in Alkohol. BALBIANO (I; II).

		BALBIANO.			
		nach	(1)	(2)	
Pt	30.58		30.86	30.97	30.81
C	45.28			45.31	
H	4.09			4.30	
N	8.81			8.18	
Cl	11.17		11.06	10.72	

[Pt(C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] 99.93 99.48

λ) *Dichlorodi-1-phenylmethylaethyltrichloropyrazoloplatin.* [Pt(C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. — Man erwärmt 2 g Dichlorodi-1-phenylmethylaethylpyrazoloplatin auf dem Wasserbade mit 40 ccm Königswasser, wäscht das Prod. mit W., saugt auf Papier ab und trocknet über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — Rotgelbes mikrokristallinisches Pulver. Unl. in W. und A. — Gef. 23.09% Pt, 33.24 Cl (ber. 23.01, 33.71). BALBIANO (I, 522; V, 330).

μ) *Dichloropyridinphenylpyrazoloplatin.* [Pt(C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. — [Im Original ist die Formel irrthümlicherweise als (C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> angegeben.] — Man erwärmt das normale 2C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>.HCl.PtCl<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O auf 180° bis 200°, wobei es 4 Mol. HCl verliert. — Gelbes Pulver. G. ORTOLEVA (*Gazz. chim. ital.* 36, (1906) I, 474).

δ) *Dichlorodi-1-phenyl-3-methyl-1,3-triazoloplatin.* [Pt(C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. — Aus dem normalen 2C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>.HCl.PtCl<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O durch Erwärmen auf 100° und dann auf 205°, wobei es 2 Mol. H<sub>2</sub>O und dann noch 4 Mol. HCl verliert (gef. 4.80 und 23.65%, ber. 4.72 und 23.84). — Gef. 12.60% Cl (ber. 12.22). A. ANDREOCCHI (*Atti dei Linc. Rend.* [4] 7, (1891) II, 164).

e) Dichlorodi-1-phenyl-3-methyl-1,3-triazolonoplatin.  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\text{ON}_3)_2\text{Cl}_2]$ . — Aus dem normalen  $2\text{C}_9\text{H}_9\text{ON}_3 \cdot \text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  bei  $160^\circ$ , wobei es  $4\text{H}_2\text{O} + 4\text{HCl}$  (gef. 26.25%, ber. 26.22) verliert. — Gef. 12.86 u. 12.36% Cl (ber. 11.58). ANDREOCCI (a. a. O., 160).

## B. Verbindungen des Typus [PtABX<sub>4</sub>].

a) Tetrachloroamminpyridinplatin.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Cl}_4]$ . *Trans-Verbindung*. — Bzw. Chloroplatinpyridinamminchlorid.  $\text{Cl}_2 \cdot \text{Pt} \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{Cl}$ . — Man übersättigt eine alkoh. Lsg. von  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]\text{Cl}_2$  stark mit HCl, versetzt mit  $\text{KMnO}_4$ , erhitzt längere Zeit im Wasserbade und trocknet bei  $100^\circ$ . — Citronengelber Nd. aus schon mit bloßem Auge sichtbaren Nadeln, die sich u. Mk. lang, dünn und zugespitzt zeigen, nicht selten gekrümmt und zu weilen besenförmig vereinigt. Verliert bei  $100^\circ$  nur Spuren von hygroskopischem Wasser. S. M. JÖRGENSEN (J. prakt. Chem. [2] 33, (1886) 511).

b) Tetrachloropyridinpiperidinplatin.  $[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N})\text{Cl}_4]$ . *Trans-Verbindung*. — Durch Einw. von Piperidin auf  $[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Cl}_5]\text{K}$ . — Hellgelbes mikrokristallinisches in W. völlig unl. Pulver. A. WERNER u. F. FASSBENDER (Z. anorg. Chem. 15, (1897) 140).

	JÖRGENSEN.		WERNER u. FASSBENDER.	
	Berechnet	Gefunden	Berechnet	Gefunden
Pt	45.03	44.93	Pt	38.8
Cl	32.79	32.52	C	24.0
				23.95

c) Tetra-x-aethylsulphinaethylseleninplatin.  $[\text{Pt}((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S})((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se})\text{X}_4] = [\text{MX}_4]$ . 1. *Tetrachloro-Verbindung*.  $[\text{MCl}_4]$ . — 1. Aus  $\text{PtCl}_4$  und einem alkoh. Gemisch aeq. Mengen von  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$  und  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$ . — 2. Aus cis- oder trans- $[\text{Pt}((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S})((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se})\text{Cl}_2]$  und Cl. — Gelbe lange Prismen oder sechsseitige Tafeln. Wird beim Herausnehmen aus der Chloroform- oder Bzl.-Lsg. matt. Schmp.  $165^\circ$ . J. PETRÉN (Om Platinaethylseleninföreningar, Dissert., Lund 1898, 79).

			PETRÉN.
Pt	195	34.57	34.96
S	32	5.67	5.76
8C	96	17.02	
20H	20	3.55	
Se	79	14.01	14.11
4Cl	142	25.18	24.09
$[\text{Pt}((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S})((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se})\text{Cl}_4]$	564	100.00	

2. *Tetrabromo-Verbindung*.  $[\text{MBr}_4]$ . — Wie  $[\text{Pt}((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se})_2\text{Br}_4]$  [S. 724] dargestellt. — Dieser Verb. ähnliche Kristalle. Triklin.  $\alpha = 81^\circ 12'$ ,  $\beta = 89^\circ 20'$ ,  $\gamma = 90^\circ 20'$ ;  $A = 81^\circ 17\frac{1}{2}'$ ,  $B = 89^\circ 23'$ ,  $C = 90^\circ 8\frac{1}{2}'$ .  $a \{100\}$ ,  $c \{001\}$ ,  $p \{110\}$ ,  $m \{110\}$ . Gewöhnlich sechsseitige Tafeln nach  $c \{001\}$ .  $(100) : (110) = *61^\circ 46'$ ,  $(100) : (110) = *62^\circ 19'$ ,  $(110) : (110) = 55^\circ 55'$ ,  $(001) : (100) = *89^\circ 26'$ ,  $(001) : (110) = 82^\circ 35'$ ,  $(001) : (110) = *81^\circ 55'$ . Schm. unter Zers. bei  $175^\circ$ . PETRÉN (Dissert., 80).

			PETRÉN.
Pt	195	26.28	25.67
S	32	4.31	4.01
8C	96	12.94	
20H	20	2.69	
Se	79	10.65	9.79
4Br	320	43.13	43.10
$[\text{Pt}((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S})((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se})\text{Br}_4]$	742	100.00	

3. *Dinitritodibromo-Verbindung*. [M(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>]. — Rote sechseckige Tafeln oder Prismen. Triklin.  $\alpha = 89^\circ 31'$ ,  $\beta = 82^\circ 20'$ ,  $\gamma = 89^\circ 55'$ ;  $A = 89^\circ 30'$ ,  $B = 82^\circ 21'$ ,  $C = 89^\circ 51'$ .  $a\{100\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $p\{110\}$ ,  $m\{\bar{1}10\}$ . Sechseckige Tafeln nach  $c\{001\}$  oder kurze Prismen nach  $m:p$ . Leichte Spaltbarkeit nach  $c$ .  $(100):(\bar{1}10) = *58^\circ 10'$ ,  $(100):(110) = *58^\circ 27'$ ,  $(\bar{1}10):(110) = 63^\circ 23'$ ,  $(001):(100) = *82^\circ 21'$ ,  $(001):(\bar{1}10) = *85^\circ 33'$ ,  $(001):(110) = 93^\circ 50'$ . Schmp. unter Zers. bei  $134^\circ$ . — Gef. 28.84% Pt, 4.92 S, 22.65 Br (ber. 28.93, 4.75, 23.74). PETRÉN (*Dissert.*, 83).

4. *Dichlorodibromo-Verbindung*. [MCl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>]. — Aus cis-[Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S)((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se)Cl<sub>2</sub>] und der ber. Menge Br. — Rote prismatische Kristalle. Ziemlich unbeständig. Schmp.  $165^\circ$ . PETRÉN (*Dissert.*, 80).

5. *Tetrajodo-Verbindung*. [MJ<sub>4</sub>]. — Schwarze grün glänzende drei- oder sechseckige Tafeln. Monoklin.  $a:b:c = 1.3311:1:1.3242$ .  $\beta = 79^\circ 13'$ .  $r\{101\}$ ,  $\rho\{\bar{1}01\}$ ,  $p\{110\}$ ,  $q\{011\}$ . Kleine dicke meist dreiseitige Tafeln nach  $\rho\{\bar{1}01\}$ .  $(101):(\bar{1}01) = *89^\circ 42'$ ,  $(101):(110) = *62^\circ 29'$ ,  $(\bar{1}01):(\bar{1}10) = 67^\circ 35'$ ,  $(110):(\bar{1}10) = *73^\circ 50'$ ,  $(011):(01\bar{1}) = 74^\circ 7'$  (ber.),  $(101):(011) = 62^\circ 23'$ ,  $(\bar{1}01):(011) = 67^\circ 16'$ . Ziemlich unbeständig; gibt allmählich J ab. Schmp.  $130^\circ$ ; bei  $145^\circ$  zers. PETRÉN (*Dissert.*, 82).

PETRÉN.			PETRÉN.		
4.	Berechnet	Gefunden	5.	Berechnet	Gefunden
Pt	29.86	30.09	Pt	20.97	20.93
Cl + Br	35.38	34.43	J	54.62	53.33

6. *Dinitritodijodo-Verbindung*. [M(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>J<sub>2</sub>]. — Konnte krist. nicht erhalten werden, da es zu schnell in J und Nitrit zerfällt. PETRÉN (*Dissert.*, 84).

7. *Dibromodijodo-Verbindung*. [MBr<sub>2</sub>J<sub>2</sub>]. — 1. Aus [Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S)((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se)Br<sub>2</sub>] und der ber. Menge J. — 2. Aus [Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S)((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se)J<sub>2</sub>] und der ber. Menge Br. — Die Kristalle sehen wie [Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>J<sub>2</sub>] aus. Monoklin.  $a:b:c = 1.3449:1:1.3222$ .  $\beta = 79^\circ 38'$ .  $r\{101\}$ ,  $\rho\{\bar{1}01\}$ ,  $p\{110\}$ . Tafelförmig nach  $\rho\{\bar{1}01\}$  oder prismatisch nach der b-Achse.  $(\bar{1}01):(101) = *89^\circ 2'$ ,  $(\bar{1}01):(110) = 62^\circ 56'$ ,  $(\bar{1}01):(110) = *67^\circ 50'$ ,  $(110):(\bar{1}10) = *73^\circ 15'$ . Schmp. nach (1)  $115^\circ$ , nach (2)  $110^\circ$ . Zers. bei  $145^\circ$ . — Gef. 23.59% Pt, 4.05 S, 9.92 Se, 48.94 Br + J (ber. 23.33, 3.88, 9.45, 49.52). PETRÉN (*Dissert.*, 81).

## I<sup>b</sup>. 5. Monamminplatinisalze.

### A. Verbindungen des Typus [PtAX<sub>4</sub>].

[Wahrscheinlich kommt diesen Verbb. sämtlich das doppelte Mol. zu; siehe unter c<sup>2</sup>), c<sup>3</sup>) und c<sup>4</sup>). L.]

a) Stickstoffverbindungen. a<sup>1</sup>) *Tetrachloropikolinplatin*. [Pt(C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N)Cl<sub>4</sub>]. — Aus 1 Mol. Pikolin und 1 Mol. PtCl<sub>4</sub>. DEWAR (*Assoc. franç. l'avanc. Sc.* 1877, 349) bei W. OECHSNER DE CONINCK (*Ann. Chim. Phys.* [5] 27, (1882) 468). Entsteht bei mehreren Tage langem Erwärmen von 4-Pikolinchloroplatinat mit W. auf  $170^\circ$  neben [Pt(C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] [s. dieses]. — Gelbgrünes Pulver. Unl. in W. Gegen HNO<sub>3</sub> und HCl sehr beständig. — Gef. 45.51% Pt, 32.81 Cl (ber. 45.60, 32.87). W. RAMSAY (*Phil. Mag.* [5] 4, (1877) 242).

Ein entsprechendes Prod. mit Lutidin konnte nicht erhalten werden. OECHSNER DE CONINCK.

a<sup>2</sup>) *Tetrachloro-o-Phenylenbiguanidplatin*. [Pt(C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>N<sub>5</sub>)Cl<sub>4</sub>]. — [Hier eingeordnet unter der Annahme der koordinativen Einwertigkeit des Amins. Für den Fall der Zweiwertigkeit ist die Verb. unter die Verbb. des Typus [PtA<sub>2</sub>X<sub>4</sub>] einzufügen.]

α) *Wasserfrei*. — Aus β) bei 100°. R. ZIEGELBAUER (*Monatsh.* 17, (1896) 659).

ZIEGELBAUER.			
Pt	38.1	38.0	38.0
C	18.6		18.4
H	1.8		1.8
N	13.7		14.1
Cl	27.7	27.6	
[Pt(C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> N <sub>5</sub> )Cl <sub>4</sub> ]	99.9		

β) *Mit 2 Mol. H<sub>2</sub>O*. — Man versetzt die Lsg. der Base in verd. HCl mit PtCl<sub>4</sub>, krist. den Nd. aus viel sd. W., das mit etwas HCl versetzt ist, zweimal um, wäscht und preßt ab. — Orangegelbe lebhaft glänzende Kristalle, die u. Mk. häufig wie Messerklingen geformt erscheinen; bei langsamem Auskristallisieren auch flache Nadeln von 15 mm Länge. Färbt sich über 260° dunkler, schm. aber auch bei 300° noch nicht. Swl. in h. W., h. A. und konz. HCl. Reagiert auf feuchtes Lackmuspapier neutral. L. in Laugen schon in der Kälte mit dunkelblaugrüner Farbe unter vorübergehender Abscheidung eines schwarzen Körpers. Wird aus dieser Lsg. durch HCl wieder ausgeschieden. Die verd. alkal. Lsgg. setzen weder beim Kochen noch auf Zusatz von Alkohol Pt ab. — Gef. 36.0% Pt, 25.6 Cl, 6.6 H<sub>2</sub>O (ber. 36.2, 25.8, 6.6). ZIEGELBAUER.

a<sup>3</sup>) *Tetrachloropilocarpidinplatin*. [Pt(C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)Cl<sub>4</sub>]. — Amorphes Pulver. E. HARDY u. G. CALMELS (*Bull. soc. chim.* [2] 48, (1887) 223).

a<sup>4</sup>) *Tetrachloropilocarpinplatin*. [Pt(C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)Cl<sub>4</sub>]. — Gelbes kristallinisches Pulver. HARDY u. CALMELS (*a. a. O.*, 220).

a<sup>5</sup>) *Tetrachlorojaborinsäureplatin*. [Pt(C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>)Cl<sub>4</sub>]. — Aus der alkoh. Lsg. der Säure und überschüssigem PtCl<sub>4</sub>. — Gelbes Pulver. HARDY u. CALMELS (*a. a. O.*, 225).

a<sup>6</sup>) *Tetrachlorojaborinplatin*. [Pt(C<sub>22</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)Cl<sub>4</sub>]. — Aus der alkoh. Lsg. der Base und überschüssigem PtCl<sub>4</sub>. — Weißgelber Nd. HARDY u. CALMELS (*a. a. O.*, 224).

b) Schwefelverbindungen. b<sup>1</sup>) *Chlorodibromoethylmercaptidoethylsulfidplatin*. [Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S)ClBr<sub>2</sub>(SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)]. — Bzw. *Aethylsulfidbromoplatothioethylchlorid*. (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S.Br<sub>2</sub>.Pt.SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.Cl. — Man gibt zur Chloroform-Lsg. von [Pt((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S)Cl(SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)] die ber. Menge Br in Verd. mit Chloroform. — Rotes Kristallpulver. Fast unl. in Chloroform. — Gef. 36.22% Pt (ber. 36.01). P. KLASON (*Ber.* 28, (1895) 1498).

b<sup>2</sup>) *Disulfovinylsulfidplatin*. [Pt((C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>]. α) *Allein*. — Durch Einw. von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S auf β). — Dunkelbraun. F. W. SEMMLER (*Ann.* 241, (1887) 138).

SEMMLER.				
Pt	56.40		56.55	56.68
C	13.95	14.00	14.14	
H	1.74	1.87	1.92	
S	27.91			
[Pt((C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> ]	100.00			
				28.07
				28.25



β) *Mit Vinylplatinichlorid.*  $3[\text{Pt}((\text{C}_2\text{H}_3)_2\text{S})\text{S}_2]_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl} \cdot \text{PtCl}_4$ . — Man gibt zu einer mit dem gleichen Vol. A. verd. Vinylsulfid-Lsg. alkoh.  $\text{PtCl}_4$  im Ueberschuß, setzt äußerst vorsichtig W. zu, bis eben eine wolkige Trübung auftritt, läßt mehrere Tage stehen, filtriert, zieht mehrmals mit A. aus, wodurch beigemengte goldglänzende Schüppchen entfernt werden, wäscht wiederholt mit W. und trocknet in der Leere. — Feurig gelbes Pulver. Schmp. 93°; bei höherer Temp. zers. Unl. in jedem Mittel. Alkalien greifen nicht an. Selbst starke Säuren oxydieren erst allmählich. SEMMLER (*a. a. O.*, 135).

		SEMMLER.					
S	10.31					10.21	10.18
C	15.47	15.38	15.58				
H	1.93	1.98	2.01				
Pt	41.78			42.12	41.80		
Cl	30.50					30.19	30.43
<hr/>							
$3[\text{Pt}((\text{C}_2\text{H}_3)_2\text{S})\text{S}_2]$ , 99.99		$2\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ , $\text{PtCl}_4$					

b<sup>3</sup>) *Disulfoallylsulfidplatin.*  $[\text{Pt}((\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{S})\text{S}_2]$ . α) *Allein.* — Man schüttelt β) mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  häufig. Trocknen in der Leere. — Bei 100° zers. Unl. in W., A. und Ae. — Gef. 52.09% Pt, 19.37 C, 3.11 H (ber. 52.38, 19.29, 2.65). TH. WERTHEIM (*Ann.* 51, (1844) 301).

β) *Mit Allylplatinichlorid.*  $3[\text{Pt}((\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{S})\text{S}_2] \cdot 2\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl} \cdot \text{PtCl}_4$ . — Man versetzt Allylsulfid mit  $\text{PtCl}_4$ , am besten in alkoh. Lsgg., filtriert, wäscht mit A. und W. und trocknet bei 100°. WERTHEIM (*a. a. O.*, 298). Am besten löst man das Allylsulfid im gleichen Vol. abs. Alkohol. SEMMLER (*a. a. O.*, 132). — Gelber Nd., WERTHEIM; feurig gelb, amorph. SEMMLER. Wird weit über 100° mißfarbig und endlich völlig schwarz. Fast unl. in W.; wl. in A. und Ae. Rauchende  $\text{HNO}_3$  zers. schnell.  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  und Alkali-hydroxyde wirken nicht ein. WERTHEIM.

		WERTHEIM.				SEMMLER.			
S	17.94							18.01	18.13
C	17.94	17.87	17.82	17.81	17.92				
H	2.49	2.86	2.87	2.89	2.51	2.53			
Pt	48.35	48.68	48.40	48.50			48.22	48.34	
Cl	13.27	13.18	13.43	13.04					13.16 13.25

$3[\text{Pt}((\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{S})\text{S}_2]$ , 100.00  
 $2\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl} \cdot \text{PtCl}_4$

Die ber. Zahlen von SEMMLER.

b<sup>4</sup>) *Tetrachlorodiallylhexasulfidplatin.*  $[\text{Pt}((\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{S}_6)\text{Cl}_4]$ . — Aus dem Sulfid und der Lsg. von  $\text{PtCl}_4$  in alkoh.  $\text{HCl}$ . — Rötlicher amorpher Nd. Unl. in W. und Ae.; wl. in A. — Gef. 33.92% Pt, 25.03 Cl (ber. 34.11, 24.89). C. H. KEUTGEN (*Arch. Pharm.* 228, (1890) 6).

c) *Phosphorverbindungen.* c<sup>1</sup>) *Tetrachlorophosphortrichloridplatin.*  $[\text{Pt}(\text{PCl}_3)_2\text{Cl}_4]$ . — Man erwärmt gepulvertes  $[\text{Pt}(\text{PCl}_3)_2\text{Cl}_2]$  gelinde im trocknen Chlorstrom. — Orangegelbes Pulver. Unter 200° leicht in  $\text{PCl}_3$  und  $\text{PtCl}_4$  zers. P. SCHÜTZENBERGER u. C. FONTAINE (*Bull. soc. chim.* [2] 17, (1872) 490). Eine solche Zers. ist unwahrscheinlich. S. M. JÖRGENSEN (*ds. Handb.*, 6. Aufl., III, 1087).

c<sup>2</sup>) *Tetra-x-triäthylphosphitplatin.*  $[\text{Pt}(\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3)_2\text{X}_4]$ . — Diese Formel ist unwahrscheinlich und durch  $[\text{Pt}(\text{OP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3)_2\text{X}_4]$  [s. dieses, S. 736] zu ersetzen. A. ROSENHEIM u. W. LOEWENSTAMM (*Z. anorg. Chem.* 37, (1903) 400).

1. *Tetrachloro-Verbindung*. [Pt(P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)Cl<sub>4</sub>]. — Man fällt in CCl<sub>4</sub>-Lsgg. [Pt(P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> durch Cl. — Gelb. Sehr unbeständig. Die geringste Spur Feuchtigkeit zers. E. POMEY (*Bull. soc. chim.* [2] 35, (1881) 421; *Compt. rend.* 92, (1881) 794). [Analysen fehlen].

2. *Dichlorodibromo-Verbindung*. [Pt(P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>]. — Man mischt Lsgg. von [Pt(P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (10 g) und von Br (3.7 g) in CCl<sub>4</sub> miteinander, dekantiert und trocknet im trocknen Luftstrom. — Rotes Pulver. Sehr unbeständig. Die geringste Spur Feuchtigkeit zers. — Die Analysen [die nicht angegeben werden] stimmen sehr genau auf die Formel. POMEY.

c<sup>3</sup>) *Trialkylphosphat-Verbb.* c<sup>3, a</sup>) *Dichlorodibromotrimethylphosphatplatin*. [Pt(OP(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. — Durch Einw. von Br auf [Pt(P(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> in Bzl.-Lsg. — Dunkelrote Tafeln. — Gef. 34.33% Pt, 5.33 P, 5.69 C, 2.07 H, 12.69 Cl (ber. 34.44, 5.49, 6.37, 1.75, 12.54). ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM (*a. a. O.*, 401).

c<sup>3, b</sup>) *Tetra-x-triaethylphosphatplatin*. [Pt(OP(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)X<sub>4</sub>]<sub>2</sub>. — S. a. unter c<sup>2</sup>).

1. *Tetrachloro-Verbindung*. [Pt(OP(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)Cl<sub>4</sub>]<sub>2</sub>. — 1. Gibt man zu einer Aufschwemmung von reinem gepulverten wasserfreien PtCl<sub>4</sub> in Bzl. Triäethylphosphat, so geht PtCl<sub>4</sub> in Lsg., und es bildet sich beim Abdampfen des Bzl. aus der tiefroten Lauge ein Oel, aus dem sich beim Anrühren mit etwas Bzl. die Verb. abscheidet. ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM (*a. a. O.*, 405). — 2. Man leitet in die Lsg. von [Pt(P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> in trockenem Bzl. Cl ein, wobei die gelbe Lsg. sich unter Erwärmung allmählich rot färbt. ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM (*a. a. O.*, 400). — Rotgelber kristallinischer Nd. Außerordentlich hygroskopisch. Swl. in Bzl.; unl. in Ae.; nur unter Zers. l. in Alkohol ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM (*a. a. O.*, 400).

	Berechnet für		ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM.	
	Cl <sub>4</sub> .Pt.P(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	Cl <sub>4</sub> .Pt.OP(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>		
Pt	38.75	37.55	36.98	
P	6.17	5.98	5.77	
O	9.54	12.34		
C	14.32	13.88	13.33	
H	3.01	3.91	3.45	
Cl	28.21	27.34	27.07	
[Pt(OP(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> )Cl <sub>4</sub> ]	100.00	100.00		

2. *Dichlorodibromo-Verbindung*. [Pt(OP(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. — Man gibt völlig trocknes Br zur Bzl.-Lsg. von [Pt(P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> und läßt die tiefrote Lsg. kristallisieren. — Purpurrote große Prismen. An der Luft sehr zerfließlich. L. in Bzl. etwas leichter als die Tetrachloroverb. ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM (*a. a. O.*, 401).

	Berechnet für		ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM.	
	Br <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .Pt.P(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	Br <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .Pt.OP(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>		
Pt	32.91	32.30	32.25	32.20
P	5.24	5.08	5.18	5.09
O	8.13	10.49		
C	12.16	11.80	10.48	11.18
H	2.55	2.46	2.58	2.51
Cl	11.98	11.64	10.67	12.35
Br	27.02	26.23	27.22	25.77
	39.00	37.87	37.89	38.12
[Pt(OP(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> ]	99.99	100.00		

B. Verbindungen des Typus [PtAX<sub>5</sub>]R.a) Ammoniakverbindungen. *Pentachloroäminplatinat*.

**[Pt(NH<sub>3</sub>)Cl<sub>5</sub>]R.** 1. *Kaliumsalz*. [Pt(NH<sub>3</sub>)Cl<sub>5</sub>]K, H<sub>2</sub>O. — Die Konstitution der Verb. folgt aus dem Anfangswert der Leitfähigkeit der wss. Lsg. [s. unten]. Die dann eintretende Steigerung der Leitfähigkeit wird durch Zerfall des Anions [Pt(NH<sub>3</sub>)Cl<sub>5</sub>] verursacht. A. WERNER u. A. MIOLATI (*Z. physik. Chem.* 12, (1893) 54). Die Verb. ist *Platosemiamminkaliumchlorid*, Pt.NH<sub>3</sub>.Cl<sub>4</sub>.KCl, A. COSSA (*Mem. Torino* [2] 41, (1890); s. a. *Ber.*

23, (1890) 2508), ein K-Salz der Säure H.Cl.Cl.Pt.NH<sub>3</sub>.Cl. S. M. JÖRGENSEN (*Z. anorg. Chem.* 25, (1900) 377). S. a. S. H. CL. BRIGGS (*Proc. Chem. Soc.* 24, 94; *J. Chem. Soc.* 93, 1564; *C.-B.* 1908 II, 1337). — 1. Man versetzt eine schwach mit HCl angesäuerte Lsg. von 1/2 g [Pt(NH<sub>3</sub>)Cl<sub>5</sub>]K mit der nötigen Menge einer KMnO<sub>4</sub>-Lsg. (1 ccm = 0.0038 g Fe) und dampft auf dem Wasserbad ein. COSSA. — 2. Aus wss. [Pt(NH<sub>3</sub>)Cl<sub>5</sub>]K und Chlor. COSSA. — 3. Man läßt Cl auf [Pt(NH<sub>3</sub>)Cl<sub>5</sub>]<sub>2</sub>[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] wirken, trennt vom unl. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> und versetzt mit KCl. COSSA. — Man reinigt die nach (1) bis (3) erhaltenen Prodd. durch Umkristallisieren. COSSA. — Gelbe kleine trikline Kristalle. Bei 100° wasserfrei. COSSA. Die Leitfähigkeit beträgt nach WERNER u. MIOLATI (*a. a. O.*; s. a. *Z. physik. Chem.* 14, (1894) 507) für die Verd. v = 125 l auf 1 g-Mol. bei sofortiger Messung 108.5, nimmt jedoch mit der Zeit bedeutend zu und beträgt a Minuten nach dem Lösen:

a	1	5	10	20	30	360
μ	114.4	130.7	141.6	175.8	190.4	211.8

— Gef. 43.28% Pt, 3.29 N, 40.03 Cl, 8.60 K, 3.81 H<sub>2</sub>O (ber. 43.65, 3.15, 39.73, 8.77, 4.03). COSSA.

2. *Platotetramminsalz*. [Pt(NH<sub>3</sub>)Cl<sub>5</sub>]<sub>2</sub>[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]. — Beim Mischen der Lsgg. von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> und [Pt(NH<sub>3</sub>)Cl<sub>5</sub>]K, H<sub>2</sub>O sofort. — Zinnoberrote Nadeln. Zers. sich schon bei gewöhnlicher Temp. in [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> und [Pt(NH<sub>3</sub>)Cl<sub>5</sub>]. Das letztere kann sich wieder mit KCl vereinigen. COSSA. [Analysen fehlen.]

## b) Verbindungen des Pyridins und seiner Homologen.

b<sup>1</sup>) *Pentachloropyridinplatinat*. [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)Cl<sub>5</sub>]R = MR. 1. *Pyridiniumsalz*. MH.C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N. — Hat die Konstitution einer Doppel-Verb. von ursprünglichem Doppelsalz und „zweifach salzsaurem Platinopyridin“ [Anfangs- und End-Prod. der Andersonschen Rk.], 2C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N.HCl.PtCl<sub>4</sub>.(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PtN<sub>2</sub>.2HCl [= (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>.[Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]], TH. ANDERSON (*Phil. Mag.* [4] 9, (1855) 145, 214; *Ann.* 96, (1855) 202), HCl.Cl.Pt.(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N).Cl, S. M. JÖRGENSEN

(*Z. anorg. Chem.* 25, (1900) 365), Cl<sub>2</sub>Pt(NH<sub>3</sub>C<sub>5</sub>Cl.Cl)<sub>2</sub>Pt(Cl.Cl.NH<sub>3</sub>C<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. BLOMSTRAND bei P. T. CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 10, (1872) IX, 83).

1. Man kocht wss. 2C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N.HCl.PtCl<sub>4</sub>, unterbricht rechtzeitig, filtriert von [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] ab und läßt die Lsg. erkalten. ANDERSON. — 2. Man erhitzt die Lsg. des Pyridinchloroplatinats kurze Zeit und nicht bis zum Kochen. Dann entsteht nur wenig oder kein [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]. Ausbente fast quantitativ. A. WERNER u. F. FASSBENDER (*Z. anorg. Chem.* 15, (1897) 130). — Goldgelbe, dem PbJ<sub>2</sub> ähnliche Blättchen, ANDERSON, große Blätter oder Nadeln, von denen die letzteren nur bei höherer Temp. beständig sind, sich bei niedriger dagegen in die Blätter umwandeln. WERNER u. FASSBENDER. Gelbe Blättchen. C. LIEBERMANN u. C. PAAL (*Ber.* 16, (1883) 531). Alkalihydroxyde oder Pyridin allein führen in cis-[Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] über. Alkalihydroxyde und CH<sub>3</sub>J geben die Alkalisalze der Reihe, während

das frei werdende Pyridin in Methylpyridiniumjodid übergeführt wird. Konz. HCl bildet das Ausgangsdoppelsalz zurück. WERNER u. FASSBENDER (*a. a. O.*, 130, 140).

			ANDERSON. nach (1)	WERNER u. FASSBENDER. (2)	LIEBERMANN u. PAAL.
Pt	197.4	36.97	36.61	36.8	36.85
5Cl	177.5	33.24	32.75		
10C	120	23.47	22.70		
11H	11	2.06	2.30		
2N	28	5.26			
[Pt(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N)Cl <sub>5</sub> ]H.C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	533.9	100.00			

2. *Kaliumsalz*. MK. — Man schwemmt 1 Mol. RH.C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N in abs. A. auf, der mit der zehnfachen ber. Menge CH<sub>3</sub>J versetzt ist, tropft die Lsg. von 1 Mol. KOH in möglichst wenig W. hinzu, filtriert nach 1/2 Stunde, wäscht mit A., krist. aus h. W. um und streicht zur vollständigen Reinigung von dunkel gefärbten Neben-Prod. auf Ton. — Rosetten von dünnen Blättchen, u. Mk. blättrige bis nadlige Aggregate von (wegen der optischen Eigenschaften) wahrscheinlich rhombischen Kristallen. Schwacher Pleochroismus; hohe Doppelbrechung. Zll. in h. W. Molarleitfähigkeit  $\mu$  bei der Verd.  $v$  (1 auf 1 g-Mol.) (Mittelwerte aus je 2 Best.):

$v$	256	512	1024	2048	4096
$\mu$	110.5	113.23	120.58	133.17	156.71

Aenderung mit der Zeit ( $z$  = Minuten nach dem Lösen) [Kurve im Original]:

$z$	0	5	10	20	40	60	120	180	270	360	420	480
$\mu$	85	90.8	94.5	106.1	123.2	140.0	208.4	272	319	333.7	335	335

Von diesen Werten entspricht der Anfangswert völlig der Konstitutionsformel. Das spätere Anwachsen ist bedingt durch B. von [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)(OH)Cl<sub>4</sub>]H. Dies wird auch dadurch bestätigt, daß die Lsg. nach dem Stehen sauer reagiert. — Gef. 40.00% Pt, 12.26 C, 1.13 H, 2.92 N, 54.4 Pt + KCl (ber. 39.6, 12.4, 1.02, 2.85 54.8). WERNER u. FASSBENDER (*a. a. O.*, 131).

3. *Rubidiumsals*. MRb. — Darst. entsprechend wie beim K-Salz. Die Rk. verläuft wegen der viel schwereren Löslichkeit der Verb. viel glatter. — Aus h. wss. Lsg. hellgelbe Blättchen, u. Mk. teilweise nadlig. Vertikale Spaltbarkeit. Hohe Doppelbrechung. Wahrscheinlich rhombisch. Molarleitfähigkeit (Mittelwerte):

$v$	512	1024	2048	4096
$\mu$	117.75	118.82	132.18	150.52,

als Funktion der Zeit [ $z$  = Minuten nach dem Lösen] [Kurve im Original]:

$z$	5	10	20	45	75	105	225	375
$\mu$	114.6	116.7	127.6	168	252	322.6	427	430

Aus diesen Zahlen sind dieselben Folgerungen zu ziehen wie beim K-Salz. WERNER u. FASSBENDER (*a. a. O.*, 134).

4. *Cäsiumsals*. MCs. — Darst. entsprechend der des K-Salzes. — Aus h. W. hellgelbes kristallinisches Pulver, u. Mk. kurze rhombische Nadeln mit Pyramide oder Doma als Endfläche. Starke Doppelbrechung. Viel weniger l. als das Rb-Salz. Molarleitfähigkeit für die Verdd. 1024 und 2048 im Mittel 116.56 und 118.22. WERNER u. FASSBENDER (*a. a. O.*, 135).

	Berechnet	WERNER u. FASSBENDER. Gefunden		Berechnet	WERNER u. FASSBENDER. Gefunden
3. Pt	36.25	36.57	4. Pt	33.3	33.6
Pt + RbCl	58.77	58.74	Pt + CsCl	62.15	62.0

5. *Lithiumsalz*.  $M\text{Li}_x\text{H}_2\text{O}$ . — Aus dem K-Salz und  $\text{Li}_2\text{PtCl}_6$  wie beim Na-Salze. — Orangegelbe glänzende Nadeln. Hat die gleichen Eigenschaften wie das Na-Salz. WERNER u. FASSBENDER (*a. a. O.*, 136). [Analysen fehlen].

6. *Natriumsalz*.  $M\text{Na}_x\text{H}_2\text{O}$ . — Man setzt das K-Salz mit der ber. Menge  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6$  in konz. Lsg. um, läßt das Filtrat eindunsten, zieht mit abs. A. aus und krist. aus h. W. um. — Aus ganz konz. wss. Lsg. orangefarbige glänzende schwach pleochroitische rhombische Nadeln mit starker Doppelbrechung und prismatischer oder pinakoidaler Spaltbarkeit. Hygroskopisch. Sll. in W.; l. in Alkohol. WERNER u. FASSBENDER (*a. a. O.*, 136). [Analysen fehlen].

7. *Dichlorotetrapyridinplatini-Salz*.  $M_2[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . — S. bei den Tetramminplatinisalzen, S. 680.

b<sup>2</sup>) *Pentachloropikolinplatinat*.  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_7\text{N})\text{Cl}_5]$ . *β-Pikolinium-Salz*.  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_7\text{N})\text{Cl}_5] \cdot \text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ . — Wurde zuerst beobachtet von TH. ANDERSON (*Ann.* 96, (1855) 203) [der ein Gemenge verschiedener Pikoline in Händen hatte]. Er betrachtete die Verb. als Doppel-Verb. von Anfangs- und End-Prod. der Anderson'schen Rk.:  $2\text{C}_6\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HCl}$ ,  $\text{PtCl}_4$ ,  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_7\text{N})_2\text{Cl}_4]$ . — 1. Durch Erhitzen von  $2\text{C}_6\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HCl}$ ,  $\text{PtCl}_4$  in wss. Lsg., ANDERSON, neben  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_7\text{N})_2\text{Cl}_4]$ . Man filtriert von diesem ab, läßt das Filtrat erkalten und trocknet bei  $120^\circ$ . BAEYER (*Ann.* 155, (1870) 288). Durch zweistündiges Erhitzen des Doppelsalzes auf  $115^\circ$  bis  $120^\circ$  [so wurde das analysierte Prod. erhalten], STÖHR (*Ber.* 20, (1887) 2731 [I]); auch durch dessen wiederholtes Umkristallisieren. STÖHR (*J. prakt. Chem.* [2] 45, (1892) 29 [II]). — Körner, ANDERSON, gelbe Nadeln, BAEYER, nach Umkristallisieren goldgelbe glänzende vier- oder sechsseitige Blättchen. Schm. unter Zers. bei  $210^\circ$  bis  $224^\circ$ . Wl. in k., ll. in h. Wasser. STÖHR (II). Viel weniger l. als die Pyridin-Verb. ANDERSON. — Gef. 35.6% Pt (ber. 35.1), BAEYER, 35.4 (ber. 34.8). STÖHR (I).

b<sup>3</sup>) *Pentachlorolutidinplatinat*.  $[\text{Pt}(\text{C}_7\text{H}_9\text{N})\text{Cl}_5]$ . *Lutidiniumsalz*.  $[\text{Pt}(\text{C}_7\text{H}_9\text{N})\text{Cl}_5] \cdot \text{H} \cdot \text{C}_7\text{H}_9\text{N}$ . — Von β-Aethylpyridin. — Durch unzureichendes Kochen des normalen Chloroplatinats in wss. Lsg. — Hellgelbe in h. W. l. Kristalle. STOEHR (II, 37). [Analysen fehlen.]

b<sup>4</sup>) *Pentachlorocollidinplatinat*.  $[\text{Pt}(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N})\text{Cl}_5]$ . *Collidiniumsalz*.  $[\text{Pt}(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N})\text{Cl}_5] \cdot \text{H} \cdot \text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$ . [Die im Original als β-Collidin bezeichnete Base war wohl β- $\text{CH}_3\text{-}\gamma\text{-C}_2\text{H}_5$ -Pyridin. Siehe A. CAHN u. VON BUCHKA (*Die Chemie des Pyridins u. seiner Derivate, Braunschweig* 1889, 91, 75).] — Man erhitzt das normale Chloroplatinat mit überschüssigem dest. W. bis zur völligen Lsg. und läßt dann nur einige Minuten kochen. — Orangefarbige kleine Täfelchen. — Gef. 31.56% Pt (ber. 31.90). W. OECHSNER DE CONINCK (*Ann. Chim. Phys.* [5] 27, (1882) 511).

c) Verbindungen des Pyrazins und seiner Homologen.

c<sup>1</sup>) *Pentachloropyrazinplatinat*.  $[\text{Pt}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)\text{Cl}_5]$ . *Pyraziniumsalz*.  $[\text{Pt}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)\text{Cl}_5] \cdot \text{H} \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$ . — Man gibt eine Lsg. von Pyrazin in verd. HCl zu konz. wss.  $\text{PtCl}_4$ . — Sofort oder binnen kurzem goldgelbe Kristallmasse. — Gef. 36.82% Pt (ber. 36.50). C. STÖHR (*J. prakt. Chem.* [2] 51, (1895) 461).

c<sup>2</sup>) *Pentachlorodimethylpyrazinplatinat*.  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2)\text{Cl}_5]$ . *2,5-Dimethylpyraziniumsalz*.  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2)\text{Cl}_5] \cdot \text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2$ . — Die wss. Lsgg. der Chloroplatinate des 2,5-Dimethylpyrazins,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$  oder  $(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$ , scheiden bei schwachem Erwärmen (die salzsauren Lsgg. schon beim Stehen) die Verb. ab, die mechanisch leicht vom noch vorhandenem Doppel-

salz getrennt werden kann. Man krist. aus schwach salzsaurem W. um. — Tief goldgelbe glänzende, in W. wl. Täfelchen. — Gef. 33.00 u. 33.08% Pt (ber. 33.03). C. STÖHR (*J. prakt. Chem.* [2] 47, (1893) 458 [III]).

c<sup>3</sup>) *Pentachlorotrimethylpyrazinplatinat*.  $[\text{Pt}(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2)\text{Cl}_5]$ . *2,3,6-Trimethylpyraziniumsalz*.  $[\text{Pt}(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2)\text{Cl}_5]\text{H.C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2$ . — Man versetzt  $\frac{1}{2}$  g Trimethylpyrazin in der Kälte mit 2 g  $\text{PtCl}_4$  in 20 bis 25 ccm W. und 3 ccm  $\text{HCl}$  und läßt über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  stehen. — Goldgelbe glänzende tafelförmige Kristalle. — Gef. 32.34% Pt (ber. 31.52). BRANDES u. STÖHR (*J. prakt. Chem.* [2] 53, (1896) 505).

c<sup>4</sup>) *Pentachloro-2,5-dimethyl-3-ethylpyrazinplatinisäure*.  $[\text{Pt}(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2)\text{Cl}_5]\text{H}$ . — 1. Durch Umkristallisieren von rotem  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}, \text{PtCl}_4$  unter Erwärmen neben unveränderten roten Kristallen. — 2. In größerer Menge leicht durch ein- bis zweistündiges Kochen von  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}, \text{PtCl}_4, 2\text{H}_2\text{O}$  in wss. Lsg. — Hellgelbe feine Nadelchen. Zwl. selbst in h. W. — Gef. 37.81% Pt (ber. 38.22). STÖHR (III, 474).

d) *Pentachloroguaninplatinisäure*.  $[\text{Pt}(\text{C}_5\text{N}_5\text{H}_5\text{O})\text{Cl}_5]\text{H}, 2\text{H}_2\text{O}$ . — Man fügt zur heiß gesättigten Lsg. von Guanin in  $\text{HCl}$  überschüssige h. konz.  $\text{PtCl}_4$ -Lsg., kocht zur Hälfte ein, läßt erkalten, wäscht mit A. und W. und trocknet über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — Pomeranzengelbe Kristalle, zerrieben citronengelb. B. UNGER (*Ann.* 59, (1846) 60).

	UNGER.					
Pt	35.07	35.09		35.13		34.95
C	10.66		10.32		10.98	
N	12.44					12.30
Cl	31.52			32.0		31.92
H	1.78		1.96		1.98	1.88
O	8.53					

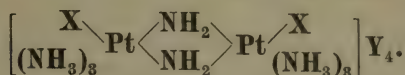
$[\text{Pt}(\text{C}_5\text{N}_5\text{H}_5\text{O})\text{Cl}_5]\text{H}, 2\text{H}_2\text{O}$  100.00

## II. Mehrkernige Platinamminsalze.

Der Entdecker dieser Verb., CLEVE, gab für sämtliche Salze Formeln mit 2 At. H mehr als unten verzeichnet an, schloß sich aber später [O. CARLGRÉN u. P. T. CLEVE (*Z. anorg. Chem.* 1, (1892) 66)] der Ansicht von S. M. JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 25, (1882) 421) über die hier angegebenen Bruttoformeln und über die Konstitutionsformeln (I. für die Di-x-hexammin- $\mu$ -diaminodiplatinisalze, II. für die Di-x-hexammin- $\mu$ -diiminoplatinisalze)



an. Nach A. WERNER (*Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie*, 2. Aufl., Braunschweig 1909, 190) kommt den Salzen die im folgenden angegebene Konstitution zu. In Anbetracht des großen Mol.-Gew. der Verb. ergeben 2 At. H zu geringe Abweichungen, als daß nicht die von CLEVE ber. Zahlen hätten beibehalten werden können.

**A. Di-x-hexammin- $\mu$ -diaminodiplatinisalze.**


a) Dihydroxosalze.  $[(OH)(NH_3)_3Pt(NH_2)_2Pt(NH_3)_3(OH)]Y_4 = RY_4.$

— Nach CLEVE *Hydroxyloplatindiamminsalze*,  $(HO)_2[8NH_3, Pt_2]X_4.$

1. *Nitrat*.  $R(NO_3)_4.$   $\alpha$ ) *Wasserfrei*. — Aus  $\beta$ ) [das analysierte Prod. nach Darst. (1)] bei  $100^\circ$ . P. T. CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 7, (1868) VII, 13, 15).

$\beta$ ) *Mit 2 Mol. H<sub>2</sub>O*. — 1. Man kocht  $[J(NH_3)_3Pt(NH_2)_2Pt(NH_3)_3J](NH_3)_2, H_2O$  längere Zeit mit  $AgNO_3$ , läßt das Filtrat erkalten (das  $AgJ$  kocht man so lange mit W., wie dieses noch die Verb. daraus auszieht), wäscht mit k. W., krist. um und trocknet über  $H_2SO_4$ . — 2. Man krist.  $[(NO_3)(NH_3)_3Pt(NH_2)_2Pt(NH_3)_3(NO_3)](NO_3)_4, 4H_2O$  um und trocknet über  $H_2SO_4$ . — Weißes schweres Kristallpulver. Bei  $100^\circ$  wasserfrei (gef. 4.44%  $H_2O$ , ber. 4.24). Verpufft beim Erhitzen wie Schießpulver. Aeußerst wl. in k., leichter l. in h. W.  $HNO_3$  führt in  $[(NO_3)(NH_3)_3Pt(NH_2)_2Pt(NH_3)_3(NO_3)](NO_3)_4, 4H_2O$ ;  $HCl$  oder  $H_2SO_4$  in  $RCl_4, H_2O$  oder  $R(SO_4)_2, 2H_2O$  über.  $KJ$  fällt strohgelb, kristallinisch,  $KBr$  weiß, kristallinisch.  $(NH_4)_2C_2O_4$  gibt einen weißen amorphen Nd. von  $R(C_2O_4)_2, 2H_2O$ . CLEVE.

a) Berechnet	CLEVE.			$\beta$ ) Berechnet	CLEVE.	
	Gefunden				nach (2)	
Pt	48.63	48.28	48.66	Pt	46.57	45.80
N	20.65	20.65	20.14	N	19.77	20.21
H	3.19			H	3.53	3.38
			3.30 3.21 3.47			

2. *Sulfat*.  $R(SO_4)_2, 2H_2O$ . — Man fällt  $R(NO_3)_4, 2H_2O$  mit verd.  $H_2SO_4$  und trocknet über  $H_2SO_4$  oder bei  $100^\circ$ . — Schneeweißes amorphes Pulver. CLEVE (*a. a. O.*, 16).

3. *Chlorid*.  $RCl_4, H_2O$ . — Aus  $R(NO_3)_4, 2H_2O$  und  $HCl$ . Trocknen über  $H_2SO_4$  oder bei  $100^\circ$ . — Schneeweiße mkr. Nadeln. Höchst wl.  $Ag$ -Salze fallen aus der Lsg. das  $Cl$  völlig. CLEVE (*a. a. O.*, 15).

2. Berechnet	CLEVE.		3. Berechnet	CLEVE.	
	Gefunden			Gefunden	
Pt	49.87	49.80	Pt	54.54	54.39
$SO_3$	20.15	20.60	N	15.43	15.26
H	3.78		Cl	19.35	20.06
		3.83			

4. *Phosphat*.  $R(HPO_4)_2$ . — Aus  $R(NO_3)_4, 2H_2O$  und  $Na_2HPO_4$ . Trocknen bei  $100^\circ$ . — Blendend weiß; voluminös. CLEVE (*a. a. O.*, 16).

Berechnet	CLEVE.	
	Gefunden	
Pt	52.23	51.90
H	3.69	3.49
$P_2O_5$	18.74	19.31

5. *Dichromat*.  $R(Cr_2O_7)_2$ . — Aus  $R(NO_3)_4, 2H_2O$  und  $K_2Cr_2O_7$ . Trocknen bei  $100^\circ$ . — Orangeroter Nd. — Gef. beim Glühen 69.54%  $Pt + Cr_2O_3$  (ber. 70.19). CLEVE (*a. a. O.*, 16).

b) Dinitratosalz. *Nitrat*.  $[(NO_3)(NH_3)_3Pt(NH_2)_2Pt(NH_3)_3(NO_3)](NO_3)_4, 4H_2O$ . — Nach CLEVE *Nitratodiplatindiamminnitrat*  $(NO_3)_2[8NH_3, Pt_2](NO_3)_4, 4H_2O$ . — Man kocht das Nitrat von a) in einer Platinschale mit  $HNO_3$ , verd. mit  $\frac{1}{2}$  Vol. W., gießt nach längerer Zeit die Säure von der Verb. ab und trocknet neben  $H_2SO_4$  und KOH. — Schweres Kristallpulver. Verliert im Trockenschrank [bei 100°?] 4 Mol.  $H_2O$  (gef. 7.00%, ber. 7.38), beim Lösen in W. 2 Mol.  $NO_3$  unter Rückbildung der Ausgangs-Verb. CLEVE (*a. a. O.*, 14).

	Berechnet	CLEVE.				
		Gefunden				
Pt	40.56	40.15	40.73	39.89	19.94	20.54
N	20.08					
H	3.28					3.15

c) Dibromosalze.  $[Br(NH_3)_3Pt(NH_2)_2Pt(NH_3)_3Br]Y_4 = RY_4$ . — Nach CLEVE *Bromodiplatindiamminsalze*,  $Br_2[8NH_3, Pt_2]Y_4$ .

1. *Nitrat*.  $R(NO_3)_4, 2H_2O$ . — Man tropft in die h. wss. Lsg. des Nitrats von a) vorsichtig Br, wobei die Lsg. unter heftiger Gasentwicklung pomeranzengelb wird, dampft ein, reinigt durch Umkristallisieren, wobei sehr wenig rotbraune Kristalle zurückbleiben, und trocknet über  $H_2SO_4$  oder bei 100° [ $\alpha$ ]. Die ursprüngliche Mutterlauge ist rotgelb, riecht stark nach Br und hinterläßt beim Verdunsten einen nicht kristallisationsfähigen rotgelben Teer, der stark zu Tränen reizt. — Hellgelbe stark glänzende kurze platte Kristalle. Zll. in h. W. Die Lsg. wird in der Kälte nicht durch Ag-Salze gefällt.  $(NH_4)_2S$  fällt braune Flocken, HCl die Verb.  $RCl_4$ , sehr überschüssige  $HNO_3$  glänzende Schuppen der unveränderten Verb. [ $\beta$ ],  $H_2SO_4$  amorphes  $R(SO_4)_2, 2H_2O$ , Oxalsäure weiße feine Prismen des sauren Oxalats,  $(NH_4)_2C_2O_4$  eine amorphe Gallerte,  $Na_2HPO_4$  weiß, amorph,  $K_2CrO_4$  gelb, amorph. Ueberschüssiges  $NH_3$  liefert  $[Br(NH_3)_3Pt(NH_2)_2Pt(NH_3)_3Br](NO_3)_2$ . CLEVE. [Als Quelle wird *K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 7, (1868) VII, 17 irrtümlich (ebenfalls bei 2. und 3.) in *ds. Handb.*, 6. Aufl., III, 1151 (bzw. 1113 und 1135) angegeben. Die Richtigstellung des Zitats war unmöglich].

	Berechnet	CLEVE.	
		( $\alpha$ )	( $\beta$ )
Pt	40.56	40.75	40.87
Br	16.40	16.71	16.60
N	17.22	17.10	17.50
H	2.87	2.92	2.84

2. *Sulfat*.  $R(SO_4)_2, 2H_2O$ . — Aus der Nitrat-Lsg. durch  $H_2SO_4$ . Trocknen über  $H_2SO_4$ . — Weißgelber voluminöser Nd. Bei 100° wasserfrei. CLEVE (*a. a. O.*, 20).

3. *Chlorid*.  $RCl_4$ . — Durch überschüssige HCl aus dem Nitrat. Trocknen über  $H_2SO_4$  oder bei 100°. — Weißgelbe mkr. Nadeln. CLEVE (*a. a. O.*, 19).

	CLEVE.			CLEVE.	
	Berechnet	Gefunden		Berechnet	Gefunden
2. Pt	43.03	42.84	3. Pt	47.48	46.76
Br	17.39	17.57	Br	19.19	19.35
$SO_3$	17.39	16.89	Cl	17.01	17.15
$H_2O$	3.91	4.06			

d) Dijodosalze.  $[J(NH_3)_3Pt(NH_2)_2Pt(NH_3)_3J]Y_4 = RY_4$ . — Nach CLEVE *Jododiplatindiamminsalze*,  $J_2[8NH_3, Pt_2]Y_4$ .

1. *Nitrat*.  $R(NO_3)_4$ .  $\alpha$  Wasserfrei. — Aus  $\beta$  bei 100°. P. T. CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 7, (1868) VII, 7).



	Berechnet	CLEVE. Gefunden	
Pt	39.28	37.78	38.20
H	2.32	2.57	2.38
J	24.57	24.98	24.79
N	16.25	15.50	15.80

β) *Mit 3 oder 4 Mol. H<sub>2</sub>O.* —  $[J(NH_3)_3Pt(NH)_2Pt(NH_3)_3J](NO_3)_2$  wird mit mäßig verd. HNO<sub>3</sub> erwärmt, wobei es ohne Gasentwicklung in ein orangerotes Pulver verwandelt wird. Man löst in h. W. und läßt die heiß gesättigte Lsg. erkalten. — Hell orangerote glänzende schiefe kurze Prismen. Bei 100° wasserfrei. Detoniert bei stärkerem Erhitzen unter Entw. von Joddämpfen schwach. Zll. in h. W., wl. in k. mit kräftig gelber Farbe. AgNO<sub>3</sub> fällt AgJ erst bei sehr langem Kochen träge und unvollständig. Das Filtrat liefert ein nicht näher untersuchtes jodhaltiges gelbweißes, aus mkr. Bündeln von Nadeln bestehendes, in h. W. ll., in k. wl. Salz. J wirkt nicht merklich, Br sehr heftig ein: es treibt J aus und bildet mindestens drei Verb., unter ihnen  $[Pt(NH_3)_3(NO_3)Br_2]J$  [s. dieses]. NH<sub>3</sub> fällt hellgelbes  $[J(NH_3)_3Pt(NH)_2Pt(NH_3)_3J](NO_3)_2 \cdot H_2O$ . (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S scheidet rotbraune Flocken ab. KJ schlägt RJ<sub>4</sub> nieder. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> geben gelbe Ndd. von R(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, R(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> und R(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. HCl fällt ohne Gasentwicklung die braune schwere kristallinische Verb.  $[Pt(NH_3)_4ClJ]Cl_2$ . Metallisches Hg wirkt höchst unbedeutend ein. CLEVE.

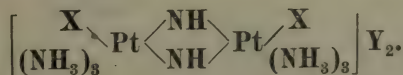
2. *Sulfat.* R(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. — Aus dem Nitrat und verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Trocknen bei 100°. — Chromgelbes voluminöses amorphes Pulver. Fast unl. in W. — Gef. 40.24% Pt, 16.86 SO<sub>3</sub> (ber. 40.48, 16.36). CLEVE (a. a. O., 12).

3. *Jodid.* RJ<sub>4</sub>. — Man fällt das Nitrat mit KJ und trocknet über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — Schwarz. — Gef. 30.8% Pt, 59.33 J (ber. 30.59, 58.90). CLEVE.

4. *Phosphat.* R(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. — Man fällt das Nitrat mit überschüssigem Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> und trocknet bei 100°. — Feine zusammengeballte Nadeln. — Gef. 40.91% Pt, 14.02 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (ber. 40.48, 14.52). CLEVE.

5. *Oxalat.* R(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. — Aus dem Nitrat und Ammoniumoxalat. — Chromgelber voluminöser Nd. — Gef. 41.02% Pt, 2.66 H, 4.96 C (ber. 41.15, 2.49, 4.99). CLEVE (a. a. O., 13).

## B. Di-x-hexammin-μ-diiminodiplatinisalze.



a) *Dinitratosalz. Sulfat. (?) [(NO<sub>3</sub>)(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Pt(NH)<sub>2</sub>Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)]SO<sub>4</sub>. (?)*  
*Mit Tetramminplatosulfat, [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]SO<sub>4</sub>.* — Hat die Formel  $[(NO_3)_2Pt \left\{ \begin{array}{c} (NH_3)_2O \\ NH_3NH \end{array} \right\} SO_3]$   
 $[Pt(NH_3)_4]SO_4$ . — Man versetzt Verb. c, 2. mit der ber. Menge AgNO<sub>3</sub>, filtriert und trocknet über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — Sternförmig gruppierte Kristalle. O. CARLGREN u. P. T. CLEVE (Z. anorg. Chem. 1. (1892) 70); CARLGREN (Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh. 47, (1890) VI). Tetragonale dicke Tafeln. a : c = 1 : 1.0257. o {111}, c {001}, p {100}. (001) : (111) = 55° 25' 55", (111) : (111) = 71° 12,25". Negative Doppelbrechung. [Weitere Angaben und Abbildung im Original.] K. JOHANSSON bei CARLGREN u. CLEVE (a. a. O., 71). Sil. BaCl<sub>2</sub> fällt quantitativ (gef. 14.92% SO<sub>3</sub>, ber. 14.50). Das Filtrat vom BaSO<sub>4</sub> gibt mit K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> so viel  $[Pt(NH_3)_4]PtCl_4$ , wie sich aus dem gesamten Gehalt der Verb. an Pt ber. läßt. CARLGREN u. CLEVE.

CARLGRÉN U. CLEVE.

	Berechnet		Gefunden			
Pt	52.88	52.84	52.85			
N	17.76				18.01	17.75
SO <sub>3</sub>	14.50		14.93	15.07		

b) Dibromosalz. *Nitrat*.  $[Br(NH_3)_3Pt(NH)_2Pt(NH_3)_3Br](NO_3)_2$ . — Nach CLEVE *Anhydrid von zweibasischem Bromodiplatindiamminnitrat*,  $Br_2[6NH_3, Pt](NO_3)_2, Pt(NH_3)_2$ . — Man gibt zur h. konz. Lsg. von  $[Br(NH_3)_3Pt(NH)_2Pt(NH_3)_3Br](NO_3)_4, 2H_2O$  überschüssiges  $NH_3$ , preßt die langsam ausfallende Verb. zwischen Papier ab und trocknet über  $H_2SO_4$ . — Hellgelbe schwere mkr. Körner. L. in verd.  $HNO_3$ , wahrscheinlich unter Rückbildung der Ausgangs-Verb. — Gef. 48.42% Pt, 2.56 H, 19.75 Br, 16.99 N (ber. 48.64, 2.70, 19.67, 17.20). P. T. CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 7, (1868) VII, 19 [II]).

c) Dijodosalze.  $[J(NH_3)_3Pt(NH)_2Pt(NH_3)_3J]Y_2 = RY_2$ . 1. *Nitrat*.  $R(NO_3)_2, H_2O$ . — Nach CLEVE *Anhydrid von zweibasischem Jododiplatindiamminnitrat*,  $J_2[6NH_3, Pt](NO_3)_2, Pt(NH_3)_2, H_2O$ , nach P. KLASON (*Ber.* 28, (1895) 1483) [s. dessen Theorie, S. 523] *Ammoniakjodimidoplatinhydroamminnitrat*  $(NH_3)_2JNHPtNH_3NO_3$ . — 1. Man versetzt die sd. konz. Lsg. von  $[Pt(NH_3)_4J_2](NO_3)_2$  mit stark überschüssigem  $NH_3$ , wobei die braune Lsg. bedeutend heller wird und die Verb. abscheidet. P. T. CLEVE (*Acta Upsal.* 6, (1866) V, 90 [I]). Die schwach gelbe, deutlich nach J riechende Mutterlauge setzt beim Eindampfen zunächst glänzende, fast schwarze Doppelpyramiden ab, dann *trans*- $[Pt(NH_3)_2J_2]$  (gef. 41.12% Pt, ber. 40.74). Festes  $[Pt(NH_3)_4J_2](NO_3)_2$  liefert beim Kochen mit  $NH_3$  umbrafarbene ziemlich große, aus braunen dünnen undeutlich begrenzten Blättern bestehende Kristallwarzen, die nach dem Trocknen über  $H_2SO_4$  36.56% Pt, 31.63 J, 13.84 N, 2.56 H enthalten (ber. für  $2[J(NH_3)_3Pt(NH_3)_2Pt(NH_3)_3J](NO_3)_4, [J(NH_3)_3Pt(NH_3)_2Pt(NH_3)_3J]J_2, 6H_2O$  36.94, 31.62, 13.95, 2.55). CLEVE (II, 6). — 2. Die gesättigte Lsg. von  $[J(NH_3)_3Pt(NH_3)_2Pt(NH_3)_3J](NO_3)_4$  wird beim Uebersättigen mit  $NH_3$  sofort entfärbt und scheidet dann die Verb. ab, die man über  $H_2SO_4$  trocknet. CLEVE (II, 9). — Nach (1) braune oder gelbe schwere kristallinische Fällung von mkr. Oktaedern. CLEVE (I).  $HNO_3$  bildet wieder die Ausgangs-Verb. nach (2) zurück.  $AgNO_3$  fällt beim Kochen langsam  $AgJ$  und bildet  $[(OH)(NH_3)_3Pt(NH_3)_2Pt(NH_3)_3(OH)](NO_3)_4, 2H_2O$ . Ll. in w. wss.  $SO_2$ . Aus der farblosen oder hellgelben Lsg. kristallisieren beim Erkalten weiße farnkrautähnliche Kristallaggregate, mit im Mittel 47.6% Pt, 6.09 S, 18.73 J, 13.74 N, 2.99 H. Die Mutterlauge hiervon liefert beim Eindunsten  $SO_2$  und wenig gelbe Kristalle. Bei stärkerer Konz. gehen Joddämpfe fort, und es hinterbleibt ein schwarzer Rückstand. CLEVE (II, 21).

	Berechnet		CLEVE. Gefunden			
			(1)			(2)
Pt	42.75	41.65	41.06	41.72		42.83
H	2.59		2.45		2.45	2.69
J	27.44	28.58	28.66	28.74		27.27
N	15.12			14.78	15.05	15.39

2. *Sulfat*. *Mit Tetramminplatiosulfat*.  $RSO_4, [Pt(NH_3)_4]SO_4$ . — Hat die Formel  $[J.Pt \begin{matrix} (NH_3)_2, O \\ NH_3, NH \end{matrix}]_2 SO_4, [Pt(NH_3)_4]SO_4$ . — Man trägt  $R(NO_3)_2, H_2O$  allmählich in eine sd. Lsg. von  $SO_2$  ein, wobei unter Entw. von Gas eine farblose Lsg. entsteht, und läßt fraktioniert auskristallisieren. — Farblose oder schwach gelbliche sternförmig angeordnete undeutlich ausgebildete Kristalle. Swl. auch in sd. W.  $BaCl_2$  fällt die Lsg. quantitativ (gef. 4.86% S, ber. 5.41). L. in 3%ig.  $H_2O_2$ . Aus der gelblichen Lsg. setzen sich nach dem Erwärmen auf dem Wasserbade  $[Pt(NH_3)_4(OH)J]SO_4, H_2O$  und Hydroxyoplatinamminsulfat  $[Pt(NH_3)_4(OH)_2]SO_4, 4H_2O$  ab. Verd.  $HCl$  löst bei gelinder Wärme

leicht. Die Lsg. setzt bei langsamem Verdunsten farblose Nadeln von  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  und braune Kristalle von  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{ClJ}]\text{Cl}_2$  ab.  $\text{AgNO}_3$  in ber. Menge liefert  $\text{AgJ}$  und  $[(\text{NO}_3)(\text{NH}_3)_3\text{Pt}(\text{NH}_2)\text{Pt}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_3)\text{SO}_4]$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ . CARLGRÉN u. CLEVE (*a. a. O.*, 67); CARLGRÉN.

	Berechnet	CARLGRÉN u. CLEVE.		13.80
		Gefunden		
Pt	47.49	47.89	47.93	
J	20.61	20.45	20.65	
N	13.67			
S	5.21			5.41

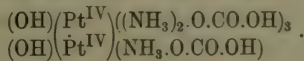
3. *Jodid*.  $\text{RJ}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . — Nach CLEVE *Diplatindiamminhydrojodid*,  $6\text{NH}_3, \text{PtJ}_4, \text{Pt}(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . — Man kocht  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{J}_2]\text{J}_2$  mit  $\text{NH}_3$ , wäscht mit  $\text{NH}_3$  und trocknet zwischen Papier und über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — Chromgelbe mkr. rhombische Tafeln.  $\text{HNO}_3$  bildet  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)\text{J}](\text{NO}_3)_2$ .  $\text{AgNO}_3$  scheidet beim Erwärmen  $\text{AgJ}$  ab; aus der heiß filtrierten Fl. kristallisieren beim Erkalten farblose kleine nicht näher untersuchte Nadeln. CLEVE (*Acta Upsal.* 6, (1866) V, 50; *K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 7, (1868) VII, 4; 10, (1872) IX, 14).

	Berechnet	CLEVE.			
		Gefunden			
Pt	37.60	37.29	37.38	37.10	
N	10.60				10.52 10.73
J	48.11	48.42	48.47	47.99	
H	2.27			2.16	2.07

### III. Platiäke unbekannter Natur.

*Übersicht*: A. Typus  $\text{Pt}_2\text{A}_4\text{X}_6$ , S. 745. — B. Typus  $\text{Pt}_3\text{X}_3$ , S. 746. — C. Typus  $\text{Pt}_2\text{A}_4\text{X}_2$ , S. 746. — D. Typus  $\text{Pt}_2\text{A}_4\text{X}_4$ , S. 749. — E. Typus  $\text{Pt}_4\text{A}_5\text{X}_9$ , S. 749. — F. Typus  $\text{Pt}_2\text{A}_4\text{X}_5$ , S. 749. — G. Typus  $\text{Pt}_2\text{A}_4\text{X}_6$ , S. 749. — H. Typus  $\text{Pt}_2\text{A}_3\text{X}_4$ , S. 750. — J. Typus  $\text{Pt}_2\text{A}_3\text{X}_8$ , S. 750. — K. Typus  $\text{Pt}_2\text{AX}_{10}$ , S. 750. — L. Nitroverbb. von KOEFOED, S. 751. — M. Verbb. von SCHÜTZENBERGER, S. 757. — N. Prodd. der Einw. von Ammoniak auf Platini-chlorid, S. 757. — O. Prodd. der Einw. von Ammoniak auf eine durch Schwefeldioxyd reduzierte Lsg. von Wasserstoffplatinichlorid, S. 758. — P. Produkt der Einw. von Ammoniak auf Platiniäjid, S. 758.

A. Typus  $\text{Pt}_2\text{A}_7\text{X}_6$ .  $\text{Pt}_2(\text{NH}_3)_7(\text{OH})_2(\text{HCO}_3)_4$ . — Hat die Formel



— Man elektrolysiert  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lsg. mit Platinelektroden durch Wechselstrom, ohne abzukühlen, wobei die Temp. von  $18^\circ$  auf  $40^\circ$  bis  $50^\circ$  steigt, mehrere Stunden hindurch, läßt erkalten, filtriert und krist. aus wenig W. um. — Farblose schön ausgebildete, fast  $\frac{1}{2}$  cm lange stark lichtbrechende Säulen. Verliert bei  $110^\circ$  unmerklich an Gew.; zers. sich bei stärkerem Erhitzen ziemlich leicht, indem es sich zuerst braun färbt und dann unter Entw. von W.- und  $\text{NH}_3$ -Dämpfen unter Feuererscheinung verbrennt, während Pt in glänzenden Metamorphosen zurückbleibt. Ll. in W.  $\text{HNO}_3$  gibt in der Kälte einen farblosen Nd. von langen rechteckigen Täfelchen, der sich beim Erwärmen sofort, sonst erst nach längerer Zeit in blaue Oktaeder von  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2](\text{NO}_3)_2$  verwandelt. Der farblose Nd. ist ll. in W. und daraus umkristallisierbar. Er enthält 50.63% Pt, 0.63 C, 3.71 H, 22.57 N und ist unrein. Die Zahlen führen zu keiner annehmbaren Formel. B. GERDES (*Ueber die bei Elektrolyse des carbaminsauren und kohlen-sauren Ammons mit Wechselströmen und Platin-*

elektroden entstehenden Platinbasen, Dissert., Leipzig 1882; J. prakt. Chem. [2] 26, (1882) 269).

	Berechnet		GERDES. Gefunden	
	Pt	49.94	49.81	
N	12.36			12.25
H	3.40		3.88	3.82
C	6.06		6.37	6.35

**B. Typus PtA<sub>3</sub>X<sub>3</sub>.** Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>. — Ist ein Gemenge oder eine Verb. von je 1 Mol. cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] und [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> oder höchst wahrscheinlich nach dem Verhalten gegen AgNO<sub>3</sub> [s. unten] eine Diplatini-Verb. der Formel Cl<sub>2</sub>Pt<sup>VI</sup><sub>2</sub>{(NH<sub>3</sub>.NH<sub>3</sub>.Cl)<sub>3</sub>}. — Man erhitzt Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>.NO.HCl [s. L, a, β), S. 751] auf die Temp. des sd. Naphtalins, bis das Prod. nach dem Lösen in NaOH mit HCl keinen grünen Nd. gibt. — Hell graugelb. Augenscheinlich rein. W. greift in der Kälte nicht an, beim Kochen leicht. Nach dem Kochen mit W., Filtrieren der warmen Fl. und Abdunsten erhält man einen gelben Nd. von reinem cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (gef. 62.94, 64.44 u. 64.81% Pt, 22.57, 20.24 u. 23.32 Cl, 10.04 N; ber. 65.00, 23.67, 9.33) und ein Filtrat, aus dem HCl gelblichweißes [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> (gef. 49.84% Pt, 32.50 Cl; ber. 48.10, 35.06) abscheidet. AgNO<sub>3</sub> fällt bei kurzer Behandlung nur die Hälfte des Cl (gef. 14.71%). E. KOEFOED (*Om nogle Nitroso-Platinammoniakforbindelser*, Dissert., Kopenhagen 1894, 28).

	Berechnet		KOEFOED. Gefunden	
	Pt	55.32	54.09	55.98
N	11.91		12.72	13.24
Cl	30.21		29.92	28.34

**C. Typus Pt<sub>2</sub>A<sub>4</sub>X<sub>2</sub>.** a) Pt<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>X<sub>2</sub> = MX<sub>2</sub>. 1. *Allgemeines.* — Nach P. T. CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 10, (1872) IX, 54) [mit 2 At. H weniger] *Anhydrodiplatosenidiamminsalze*, [2NH<sub>3</sub>.Pt]X<sub>2</sub>.Pt(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, nach BLOMSTRAND (*Ber.* 4, (1871) 678) mit der obigen Formel, wogegen nach CLEVE spricht, daß M(OH)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O mit HCl cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] liefert, und zwar ohne Entw. von H und ohne reduzierend zu wirken, daß bei B. des Hydroxyds keine Oxydation oder Entw. von O eintritt, und daß das Hydroxyd mit Königswasser ein Chlorid liefert, das 4 und nicht 6 Cl-At. enthält. Die letztere Rk. läßt sich jedoch nach S. M. JÖRGENSEN (*ds. Handb.*, 6. Aufl., III, 1091) sehr leicht auch mit BLOMSTRAND'S Ansicht vereinigen.

2. *Hydroxyd.* M(OH)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O. — Nach CLEVE *Diplatosenidiamminanhydrohydrat.* — Cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] wird beim Kochen mit starker NaOH ohne Entw. von NH<sub>3</sub> zu der Verb., die bei 100° getrocknet wird. — Schmutzig weißes Pulver, anscheinend Pseudomorphosen nach cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. Explodiert bei über 100° ziemlich heftig. Unl. in W.; Waschen damit färbt schmutzig braun. HCl verwandelt in ein schmutzig gelbes Gemenge von cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] und MCl<sub>2</sub>. HNO<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liefern M(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und MSO<sub>4</sub>. Königswasser bildet Pt<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O [s. unter D., S. 749]. CLEVE (*a. a. O.*, 53).

3. *Nitrat.* M(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. — Entsprechend MSO<sub>4</sub>. — Schwarz, amorph. Explodiert stark beim Erhitzen. CLEVE (*a. a. O.*, 57).

	CLEVE.			CLEVE.	
	Berechnet	Gefunden		Berechnet	Gefunden
2.			3.		
Pt	77.04	76.11	Pt	67.35	68.99
N	10.90	10.20	N	14.43	13.22

2. enthielt außerdem 1.43% Cl, die wahrscheinlich von unzers. cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] herrührten. CLEVE.



einem Glasstabe. — Gelbgrüne nadelförmige kleine Kristalle. Ueber 60° sehr leicht zers. Wenig Feuchtigkeit zers. Reichlich l. in A. und Methylalkohol, namentlich beim Erwärmen; auch in Chloroform und Bzl.; durch diese beim Erwärmen Schwarzfärbung infolge Zers. Kaum l. in Ae., Petroläther und CS<sub>2</sub>. Bei der Zers. durch Eindampfen mit NH<sub>3</sub> auf dem Wasserbade, verpufft, wenn der Rückstand fast trocken ist, das Pt unter teilweisem Erglühen plötzlich. Hat basische Eigenschaften. L. in k. konz. HCl. Ein Chlorhydrat läßt sich jedoch aus der Lsg. nicht gewinnen. Vielmehr scheidet sich aus ihr schon bei gewöhnlicher Temp., schneller beim Kochen, Pt ab, und es krist. [Pt(CO)Cl<sub>3</sub>]H.C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N [s. 657]. F. FOERSTER (*Ber.* 24, (1891) 3753, 3758).

					FOERSTER.	
2Pt	389.6	57.76			57.61	57.31
2O	32	4.74				
12C	144	21.35	21.60			
10H	10	1.48	1.65			
2N	28	4.15		4.35		
2Cl	71	10.52			10.54	10.83
<hr/>						
Pt <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	684.6	100.00				

β) *Mit Dichlorodipyridinplatin.* MCl<sub>2</sub>.2[Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. — Hat die Formel COPtCl.C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N.PtCl<sub>2</sub>.2C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N. — Man verdampft die Mutterlauge von rohem mit [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] verunreinigtem MCl<sub>2</sub> langsam an einem kühlen Ort, reinigt das ausfallende Prod. durch Lösen in einer viel größeren Menge von h. konz. HCl und Zusatz von W. zur Lsg., filtriert, wäscht mit HCl und trocknet bei 100°. — Gelbgrüne glänzende Kriställchen. Bis 100° beständig; bei höherer Temp. unter Schwarzfärbung zers. W. spaltet beim Kochen in die beiden Bestandteile, indem sich MCl<sub>2</sub> unter Schwärzung zers., und [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] in Lsg. geht. L. in h. HCl ohne Veränderung. FOERSTER (*a. a. O.*, 3755).

					FOERSTER.	
2Pt	389.6	51.19				50.93
O	16	2.10				
16C	192	25.23	25.11			
15H	15	1.97	2.12			
3N	42	5.52		5.65		
3Cl	106.5	13.99			13.66	
<hr/>						
Pt <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .2[Pt(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	761.1	100.00				

2. *Bromid.* MBr<sub>2</sub>. — Hat die Formel (COPtBr)<sub>2</sub>.(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>, *Dipyridinkohlenoxydplatinbromür.* — Man löst [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)(CO)Br<sub>2</sub>] in alkoh. Pyridin unter Erwärmen, fügt, falls die Lsg. noch nicht hellgelb ist, vorsichtig noch etwas Pyridin (bei zu viel Pyridin erfolgt leicht teilweise Zers.) zu, löst den reichlichen hellgelben kristallinischen Nd., der sich unter lebhafter Entw. von CO<sub>2</sub> abscheidet, zur Reinigung in w. Chloroform, verdunstet die Lsg. und trocknet in der Leere. — Große Tafeln und Prismen, anscheinend des triklinen Systems. Bei 60° bis 70° zers. Ebenso durch W. Wl. oder unl. in den gebräuchlichen Mitteln; reichlich l. nur in Chloroform. Allmählich l. in k. konz. HBr unter Zers. Aus der Lsg. scheiden sich bald, zumal beim Erwärmen, reichliche Mengen von Pt ab, während aus dem Filtrat die Verb. [Pt(CO)Br<sub>3</sub>]H.C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N [s. 658] krist. FOERSTER (*a. a. O.*, 3760).

	FOERSTER.			
2Pt	389.6	51.02		50.89
12C	144	18.85	19.07	
2O	32	4.20		
10H	10	1.31	1.63	
2N	28	3.67		3.68
2Br	160	20.95		21.18
MBr <sub>2</sub>	763.6	100.00		

**D. Typus  $Pt_2A_4X_4$ .**  $Pt_2(NH_3)_4Cl_4 \cdot H_2O$ . — Nach CLEVE (mit 2 At. H weniger) *Diplatinsemidiamminhydrochlorid*,  $Cl_4[2NH_3, Pt_2](NH_2)_2 \cdot H_2O$ . Die erste Formel in Analogie mit dem Typus  $Pt_2(NH_3)_4X_2$  [S. 746]. — Man erhitzt  $Pt_2(NH_3)_4(OH)_2 \cdot H_2O$  mit Königswasser, kocht das unter heftiger Entw. von roten Dämpfen gebildete gelbe amorphe Pulver (mit 58.29 bis 60% Pt, 27.41 bis 27.88 Cl) mit W. aus, wobei wahrscheinlich *cis*- $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$  ausgezogen wird (vgl.  $Pt_2(NH_3)_4Cl_2$ ), und trocknet bei 100°. — HCl greift ähnlich wie  $Pt_2(NH_3)_4Cl_2$  an unter B. eines Prod. mit 61.51% Pt und 26.67 Cl. — Gef. 63.96% Pt, 22.84 Cl (ber. 63.67, 22.82). P. T. CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 10, (1872) IX, 56).

**E. Typus  $Pt_4A_8X_9$ .**  $Pt_4(NH_3)_3J_6$ . — Nach CLEVE  $16NH_3, 7PtJ_2, PtJ_4$ . — Man kocht  $Pt_2(NH_3)_4J_5$  mit NaOH und behandelt das gelbe Pulver  $[\alpha]$  oder die alkal. Fl.  $[\beta]$  mit HJ. — Schwarzes amorphes Pulver. CLEVE (*a. a. O.*, 34).

	CLEVE.		
	Berechnet	Gefunden	
		( $\alpha$ )	( $\beta$ )
Pt	38.24	38.44	37.58
J	55.19	54.60	55.62

**F. Typus  $Pt_2A_4X_5$ .**  $Pt_2(NH_3)_4J_5$ . — Nach CLEVE  $8NH_3, 3PtJ_2, PtJ_4$ . — Man kocht  $Pt_2(NH_3)_4J_6$  kurze Zeit mit HJ, stellt 12 Stunden mit überschüssiger Säure hin und behandelt das schwarze Pulver nochmals mit HJ. — HJ entzieht unter Gelbfärbung Pt (gef. 30.7%). Das Filtrat liefert mit HJ ein schwarzes amorphes Pulver mit 35.97% Pt und 57.17 J bzw. mit 32.61% Pt. — Gef. 36.02% Pt, 57.7 J (ber. 36.02, 57.79). CLEVE.

**G. Typus  $Pt_2A_4X_6$ .** — [Ohne damit etwas Bestimmtes über die Konstitution dieser Verbb. sagen zu wollen, sei darauf hingewiesen, daß ihre allgemeine Formel auf Tetramminplatinisalze des Typus  $[PtA_4X_2]PtX_4$  paßt. L.]

a)  $Pt_2(NH_3)_4J_6$ . — Nach CLEVE *Diplatinamminjodid*,  $4NH_3, Pt_2J_6$ . — Man behandelt das gelbe 63.92% Pt enthaltende Prod., das durch Kochen von *trans*- $[Pt(NH_3)_2J_4]$  mit KOH entsteht, mit HJ. — Schwarzes amorphes Pulver. — Gef. 32.69% Pt, 61.64 J (ber. 32.29, 62.12). CLEVE.

b)  $Pt_2(NH_3)_2(C_2H_5NH_2)_2Br_6$ . — Nach JÖRGENSEN *Diplatinaethylaminaminbromid*,  $Br_2(Pt_2(C_2H_5NH_2)_2(NH_3)_2)Br_4$ . — Durch wiederholtes Eindampfen und Verd. der bei der Darst. von  $[Pt(NH_3)(C_2H_5NH_2)Br_2]$  [S. 617] erhaltenen Mutterlauge oder einfach der Lsg. von *cis*- $[Pt(NH_3)_2(C_2H_5NH_2)_2]Cl_2 \cdot \frac{1}{2}H_2O$  in verd. HBr bei möglichstem Luftzutritt. — Rotbraune, u. Mk. gewöhnlich rhomboidale Tafeln von etwa 81°. Stark dichroitisch, parallel der langen Diagonale orangefarbig, senkrecht dazu tief rot. Unl. in k. W., etwas l. in A. — Gef. 39.41% Pt, 47.75 Br (ber. 39.24, 48.30). S. M. JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 33, (1886) 526).

c)  $Pt_2(NH_3)_2(C_5H_5N)_2Cl_6$ . — Nach JÖRGENSEN *Diplatinpyridinaminchlorid*,  $Cl_2(Pt_2(C_5H_5N)_2(NH_3)_2)Cl_4$ . — Man verdampft die mit starker HCl versetzte Lsg. von

cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> oder die Mutterlauge von [Pt(NH<sub>3</sub>)(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)Cl<sub>2</sub>] unter reichlichem Zutritt von Luft mehrmals mit HCl und trocknet an der Luft und bei 100°. — Dunkelbraune stark dichroitische Prismen, parallel der langen Diagonalen braungelb bis blaßgelb, senkrecht dazu undurchsichtig bis blutrot, je nach der Dicke. Fast unl. in W. und h. verd. HCl. JÖRGENSEN (*a. a. O.*, 511).

	Berechnet		JÖRGENSEN. Gefunden	
	Pt	390	49.06	49.24
Cl	213	26.79	26.17	26.34

**H. Typus Pt<sub>2</sub>A<sub>3</sub>X<sub>4</sub>.** — [Die Verb. dieses Typus würden auf die Formel [PtAX]X, PtX<sub>2</sub> passen. L.]

a) 2PtCl<sub>2</sub>,3CO. *Platochlorid-Kohlenoxyd.* — Nach SCHÜTZENBERGER *Sesquicarbonylchloroplatin.* — 1. Man zieht das bei der Darst. von [Pt(CO)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> [s. 636] erhaltene Rohprodukt, das im wesentlichen die Verb. enthält, mit sd. CCl<sub>4</sub> aus, läßt kristallisieren und entfernt in trockenem CO<sub>2</sub> bei 50° anhängendes CCl<sub>4</sub>. — 2. Man erhitzt [Pt(CO)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> oder [Pt(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] [s. 564] in trockenem CO auf 250°. — Orangegelbe feine Nadeln. Schm. bei 130°; geht bei 250° unter Abgabe von CO in [Pt(CO)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> über. In einer CO-Atm. weit beständiger. W. und A. zers. unter Abscheidung von Pt, vielleicht nach 2PtCl<sub>2</sub>,3CO + 2H<sub>2</sub>O = 4HCl + 2Pt + CO + 2CO<sub>2</sub>. — Gef. nach (1) 63.6% Pt, 22.9 Cl, 5.3 C (ber. 63.79, 22.87, 5.72). P. SCHÜTZENBERGER (*Compt. rend.* 70, (1870) 1134; *Bull. soc. chim.* [2] 14, (1870) 17; *Ann. Chim. Phys.* [4] 21, (1870) 350; *J. prakt. Chem.* [2] 4, (1871) 144). S. a. FERREIRA DA SILVA (*Bull. soc. chim.* [3] 15, (1896) 835).

b) 2PtCl<sub>2</sub>,3C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>S<sub>3</sub>. *Platochlorid-Trithioformaldehyd.* — Aus HCl-Lsg. von PtCl<sub>2</sub> und alkoh. von Trithioformaldehyd. — Blaßgelber Nd. A. W. HOFMANN (*Ber.* 3, (1870) 587). [Analysen fehlen.]

**J. Typus Pt<sub>2</sub>A<sub>3</sub>X<sub>8</sub>.** 2PtS<sub>2</sub>,3(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S. — Aus [Pt((C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>] bei 160°. Gew.-Verlust 9.55% (ber. 10.16). TH. WERTHEIM (*Ann.* 51, (1844) 302).

**K. Typus Pt<sub>2</sub>AX<sub>10</sub>.** a) (OH)<sub>5</sub>Pt(NH<sub>3</sub>)Pt(OH)<sub>5</sub>. — Man erwärmt gelinde H<sub>2</sub>Pt(OH)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>-Lsg. mit überschüssigem NH<sub>3</sub>, filtriert, wäscht lange mit sd. W. bis zur völligen Entfernung des NH<sub>3</sub> und trocknet bei 100° und über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — Braune amorphe M. von muschliger Struktur. Wird bei schwachem Erhitzen schwarz und detoniert dann ziemlich lebhaft unter B. von Pt, N, H<sub>2</sub>O-Dampf und O. Wird beim Erhitzen auf 125° dunkler (unter einem Gew.-Verlust von 2.68% = 1/2 Mol. H<sub>2</sub>O), bei 180° schwarz (6.19% Verlust = 1 Mol. H<sub>2</sub>O), und verliert dann weiter an Gew.: bei 200° 11.69% = 2 Mol. H<sub>2</sub>O, bei 220° 18.47% = 3 Mol. H<sub>2</sub>O. Alle diese Prodd. sind noch l. in HCl, nach dem Erhitzen über 250° aber (beginnende Zers.) selbst in konz. nicht mehr völlig (es bleibt ein Rückstand von Pt). Zieht aus der Luft Feuchtigkeit an. Dann setzt sich die M. in Bewegung und wird öfter sogar aus dem Uhrglas hinausgeschleudert. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wird k. langsam zers. Sd. verd. KOH-Lsg. verändert nicht. Schm. KOH spaltet NH<sub>3</sub> ab und läßt Pt im Rückstand. — Gef. 2.944% NH<sub>3</sub>, 67.57 Pt (ber. 2.948, 67.572). J. JACOBSEN (*Compt. rend.* 149, (1909) 575).

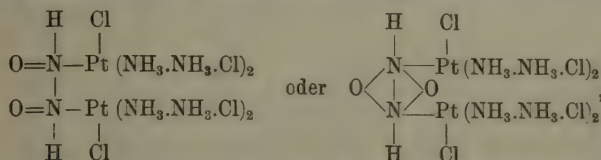
b) (OH)<sub>5</sub>Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)Pt(OH)<sub>5</sub>. — Man läßt Pyridin auf H<sub>2</sub>Pt(OH)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>-Lsg. wirken, filtriert und trocknet. — Braunes Pulver. Wird beim Erhitzen schwarz und detoniert dann unter Funkenprühen mit Hinterlassung von Platinschwamm und Ruß. Bei 125° bis 135° dunkelbraun, bei 190° schwarz-



braun (fast schwarz), bei 220° bis 250° schwarz unter jeweiligem Verlust von  $\frac{1}{2}$ , 2 und  $2\frac{1}{2}$  Mol.  $H_2O$ . Zeigt an feuchter Luft dieselben Bewegungserscheinungen wie a), schwächer. — Gef. 8.893% C, 60.45 Pt, 2.188 H (ber. 9.397, 61.01, 2.349). JACOBSEN (*a. a. O.*, 576).

**L. Nitrosoverbindungen von Koefoed.** a) Ammoniakverbindungen. a<sup>1</sup>) Nitrosoplatodiamminverbindungen.  $Pt(NH_3)_4X_2NO.HY$ .  $\alpha$ ) Nitrat von Nitroso-Platodiamminnitrat.  $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2.NO.HNO_3$ . — Diese Formel [Konstitution s. bei  $\beta$ )] hat die Verb.  $[Pt(NH_3)_4(NO_2)_2](NO_3)_2$  [S. 664]. E. KOEFOED (*Om nogle Nitroso-Platinammoniakforbindelser, Dissert., Kopenhagen, 1894, 35*).

$\beta$ ) Chlorid von Nitroso-Platodiamminchlorid.  $Pt(NH_3)_4Cl_2.NO.HCl$ . — Hat die Formel  $2(NH_3)_4PtCl_2.N_2O_3.2HCl$ , E. A. HADOW (*J. Chem. Soc.* [2] 4, 345; *J. B.* 1866, 274),  $Cl_2.[4NH_3.Pt].NO_2.Cl$ , S. M. JÖRGENSEN (*ds. Handb.*, 6. Aufl., III, 1153), bei der im Anfang angegebenen Zus. die Konstitutionsformeln



von denen die erstere die wahrscheinlichere ist und das gesamte chemische Verhalten der Verb. [s. unten] erklärt. KOEFOED (*Dissert.*, 33). — 1. Man leitet  $N_2O_3$  in eine mit  $HCl$  stark angesäuerte Lsg. von  $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ , läßt den grünen Nd. auf Asbest abtropfen, wäscht ihn mit verd.  $HCl$  und trocknet bei 100°. HADOW. — 2. Man löst 1 T.  $K_2PtCl_4$  in überschüssigem  $NH_3$ , dampft zur Trockne, löst in ungefähr 20 T. 5- bis 10%ig.  $HCl$ , filtriert, gibt 1 T.  $NaNO_2$  hinzu, filtriert, wäscht mit schwacher  $HCl$  und mit A., trocknet an der Luft und erhitzt auf 100°, bis das Prod. nicht mehr nach  $HCl$  riecht. KOEFOED (*Dissert.*, 17). — 3. Man gibt zu  $HCl$ -Lsg. von  $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$  die dunkelbraune Fl., die man beim Einleiten von  $NO$  in eine Lsg. von  $FeSO_4$  erhält, schüttelt und filtriert von der grünen Verb. ab. KOEFOED (*Dissert.*, 20). — 4. Man leitet (so nur sehr langsam darstellbar)  $NO$  durch  $HCl$ -Lsg. von  $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ . KOEFOED (*Dissert.*, 21). — 5. Man rührt  $\alpha$ ) mit etwas  $NaCl$  und verd.  $HCl$  an, läßt das sogleich grün gewordene Gemisch einige Tage stehen und wäscht mit verd.  $HCl$  und Alkohol. KOEFOED (*Dissert.*, 39).

Grün, HADOW, malachitgrün, u. Mk. sehr fein kristallinisch. Deutlichere Kristalle, u. Mk. anscheinend reguläre Oktaeder, erhält man, wenn man das Salz mit W. anrührt, von dem ungel. Rest schnell abfiltriert und die wss. Lsg. mit  $HCl$  fällt. KOEFOED. — Bei 100° unverändert; beim Sdp. des Anilins langsam, bei 200° und darüber schnell (doch sehr verschieden schnell bei verschiedenen gleichartig dargestellten und behandelten Proben) in ein helles graugelbes Prod. übergeführt, dessen Lsg. in  $NaOH$  mit  $HCl$  keinen grünen Nd. von  $Pt(NH_3)_3Cl_3$  [s. dieses, S. 746] liefert. KOEFOED (*Dissert.*, 28). — Schwerer l. in W. als  $\alpha$ ) zu einer grünen Lsg., die stark nach  $N_2O_3$  riecht und dieses beim Erhitzen abgibt, bis eine stark saure Lsg. von  $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$  hinterbleibt. HADOW. Diese Zers. erscheint kaum richtig. JÖRGENSEN. Wl. in W. Die Lsg. zers. sich schnell. Kocht man mit W., bis der Geruch nach N-Oxyden verschwunden ist, so erhält man  $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$  (gef. 48.40% Pt, ber. 48.10) und aus dem Filtrat davon grünes  $[Pt(NH_3)_4]PtCl_4$ . Bei Einw. von k. W. bildet sich aus der Lsg. durch  $HCl$  ausfällbares a<sup>2</sup>). KOEFOED (*Dissert.*, 24). — Alkali-hydroxyde zers. unter schwacher Entw. von N (gef. 2.24, 2.40 u. 1.91%). Auf 1 Mol. des Salzes werden dabei 1.8 Mol.  $NaOH$  verbraucht. Aus der gelben alkal. Lsg. fällt A. einen reichlichen beim Stehen sich noch vermehrenden kri-

stallinischen Nd., der größtenteils  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}$  ist (gef. nach dem Umkristallisieren aus W. 55.77% Pt, 20.27 Cl, 4.84  $\text{H}_2\text{O}$ ; ber. 55.40, 20.17, 5.11) und wenig eines in W. unl. Prod. der Zus.  $\text{Cl}_2\text{Pt}_2(\text{NH}_3)_7\text{Cl}_4$  (gef. nach Lösen in NaOH, Fälln mit HCl und Trocknen an der Luft 54.82% Pt, 28.00 Cl, 13.72 N; ber. 54.02, 29.52, 13.57) enthält. Aus der alkal. Lsg. wird die Verb. durch HCl unverändert gefällt (gef. 48.58% Pt, 25.09 Cl). KOEFOED (*Dissert.*, 21). — Cl verändert bei mehrstädigem Durchleiten durch eine Aufschwemmung in starker HCl nicht. L. in k. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter Entw. von HCl, aber nicht von N oder N-Oxyden, zu einer je nach der Menge der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  grünen oder blauen Fl. Starke HCl greift selbst beim Kochen nicht an. KOEFOED (*Dissert.*, 17). Verrühren mit konz. KJ-Lsg. schwärzt augenblicklich unter starker Entw. von N und N-Oxyden und führt in  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{J}_2]\text{J}_2$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})\text{J}]\text{J}_2$  [s. 677] über. Aus dem Filtrat, das kein freies J enthält, scheidet sich beim Abkühlen bisweilen  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{J}_2$  in farblosen fettglänzenden Kristallen ab. KOEFOED (*Dissert.*, 26).

			HADOW.		KOEFOED.	
			(1)	(2)	(3)	(5)
Pt	195	48.69	48.8	48.65	48.95	48.20
5N	70	17.48		17.53		
O	16	3.99				
13H	13	3.25		3.24		
3Cl	106.5	26.59	26.07	26.33	28.64	26.33
<hr/>						
$\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2\text{NO}\cdot\text{HCl}$	400.5	100.00				

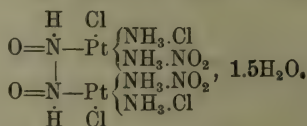
Enthält 7.51% absorbierbaren Sauerstoff. HADOW. Da diese Best. durch Titration der wss. Lsg., in der das Salz [s. oben] zers. ist, ausgeführt wurde, ist sie nicht richtig. KOEFOED (*Dissert.*, 17).

$\gamma$ ) *Sulfatchlorid von Nitroso-Platodiamminulfatchlorid* (?). — Ein mit  $\beta$ ) gleichartig zusammengesetztes Salz, in dem nur ein geringer und veränderlicher Teil HCl durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ersetzt ist, erhält man, wenn man  $\text{NaNO}_2$  zu  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$  in schwefelsaurer Lsg. gibt und mit HCl fällt. — Gef. 47.91 u. 48.18% Pt, 0.95 u. 1.73  $\text{SO}_3$ , 25.11 Chlor. KOEFOED (*Dissert.*, 40).

$\alpha^2$ ) *Produkt von fraglicher Konstitution*.  $\text{Cl}_2[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{NO}\cdot\text{HCl}$ . — Man rührt 5 g  $\alpha^1, \beta$ ) mit etwa 100 ccm k. W. an, filtriert, wiederholt diese Behandlung, bis sämtliches  $\alpha^1, \beta$ ) gel. ist (Verbrauch etwa 1 l W.), säuert die vereinigten Fil. stark mit HCl an, wäscht mit A. und trocknet an der Luft. — Gelbgrüner Nd., u. Mk. rein und oktaedrisch. KOEFOED (*Dissert.*, 25).

	KOEFOED.	
	Berechnet	Gefunden
Pt	48.44	48.52
N	15.64	15.72
Cl	30.85	28.88
		30.01

$\alpha^3$ ) *Nitroso-Platosamminverbindungen*. [*Trans-Verbindungen*.]  $\alpha$ ) *Chlorid von Nitroso-Platosamminchloronitrit*.  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)\text{Cl}\cdot\text{NO}\cdot\text{HCl}\cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ . — Hat die Konstitution



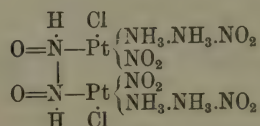
— Man erwärmt aus 10 g  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  erhaltenes *trans*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$  mit 100 ccm W. und 10 g  $\text{NaNO}_2$  auf dem Wasserbade, gibt, wenn die Umbildung in das weiße  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]$  vollendet ist, noch 1 g  $\text{NaNO}_2$  hinzu, gießt das Gemenge in w. 30%ige HCl, wäscht mit W. und trocknet bei 100°. — Apfelgrün, kristallinisch, u. Mk. vierseitige rhombische Tafeln mit Winkeln von 65.5° und 114.5° oder, häufiger, sechseitige, aus den andern durch Abstumpfen

der Winkel entstandene Tafeln. Wird beim Erhitzen unter Abgabe des  $H_2O$  hellbraun; geht beim Umkristallisieren aus sd. W. wieder in die wasserhaltige Form über. W. verändert nicht. Swl. in k. W., 1 T. in 166 T. bei  $25^\circ$ . Die wss. Lsg. hat dieselbe Farbe wie gesättigtes Chlorwasser und reagiert sauer. Verd. NaOH verändert in der Kälte fast nicht, löst bei schwachem Erwärmen unter Entw. von etwas N zu einer gelben Fl., die beim Uebersättigen mit HCl wieder grün wird und dann beim Stehen das Salz wieder ausscheidet. KJ liefert fast sofort einen Nd. von  $\beta$ .  $K_4Fe(CN)_6$  gibt sofort eine kräftig blutrote, beim längeren Stehen verblassende und einen hellbraunen, undeutlich kristallinischen und kaum reinen Nd. abscheidende Fl. Die wss. Lsg. wird nicht gefällt durch  $H_2PtCl_6$ ,  $K_2PtCl_4$ ,  $HgCl_2$ ,  $K_2CrO_4$ ,  $K_3Fe(CN)_6$ . KOEFOED (*Dissert.*, 46).

$\beta$ ) Jodid von Nitroso-Platosamminhydroxojodid.  $Pt_2(NH_3)_4(OH)J_3 \cdot 2NO \cdot 2HJ \cdot 6H_2O$ . — Konstitution entsprechend derjenigen von  $\alpha$ ). — Man fällt die w. [1.] oder k. [2.] Lsg. von  $\alpha$ ) mit KJ, wäscht mit W., A. und Ae. und trocknet an der Luft. Schwierig rein zu erhalten. — Schwarzbrauner Nd. von u. Mk. fast schwarzen zackigen verzweigten Aggregaten oder gelbbraunen vierseitigen sehr stark polarisierenden Tafeln. NaOH liefert unter Entw. von N eine braungelbe Lsg., aus der durch Säure wieder ein schwarzer Nd. abgeschieden wird. KOEFOED (*Dissert.*, 49).

	KOEFOED.			KOEFOED.		
	Berechnet	Gefunden		Berechnet	Gefunden	
$\alpha$ )			$\beta$ )	nach (1)	(2)	
Pt	49.93	49.94	Pt	30.47	29.23	30.35
N	14.34	14.57	N	6.56		6.69
Cl	18.18	18.04	J	49.61	49.30	49.57

$a^4$ ) Nitroso-Platosemidiamminverbindungen. [*Cis-Verbindungen.*]  $Pt(NH_3)_2XY$ ,  $NO, HZ$ .  $\alpha$ ) Chlorid von Nitroso-Platosemidiamminnitrit.  $Pt(NH_3)_2(NO_2)_2, NO, HCl$ . — Hat die Konstitution

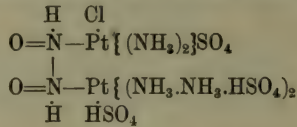


— Man erwärmt 20 g cis- $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$  mit 70 g  $NaNO_2$  und etwa 300 g W. auf dem Wasserbade, bis das viel hellere  $[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2]$  vollständig gebildet ist, gießt in 30 %ige HCl, wäscht den Nd. mit verd. HCl, A. und Ae. und trocknet an der Luft. — Blaugrünes Pulver, u. Mk. dreiseitige oft zu sternförmigen Gruppen oder bisweilen kreuzförmig vereinigte Prismen. Sd. W. zers. zu cis- $[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2]$  (gef. 60.81% Pt, 17.41 N; ber. 60.75, 17.45). NaOH liefert ein weißgelbes Prod., das beim Uebersättigen mit HCl wieder zu der ursprünglichen Verb. wird. KOEFOED (*Dissert.*, 41). [Analyse auf S. 754.]

$\beta$ ) Nitrat von Nitroso-Platosemidiamminchloronitrit.  $Pt(NH_3)_2(NO_2)Cl, NO, HNO_3$ . — Die Konstitution entspricht der von  $\alpha$ ). — Aus  $\alpha$ ) beim Stehen, auch im Dunkeln (bisweilen in einigen Monaten, bisweilen in einigen Tagen). — Gelb. Kaltes W. zers. anscheinend langsamer als  $\alpha$ ), sd. bildet cis- $[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2]$  (gef. 60.81% Pt, ber. 60.75). NaOH zers. wie  $\alpha$ ); nachheriges Uebersättigen mit HCl bildet aber nicht das gelbe, sondern das grüne Isomere. KOEFOED (*Dissert.*, 43).

$\alpha)$	Berechnet	KOEFOED.	$\beta)$	Berechnet	KOEFOED.	
		Gefunden			Gefunden	Gefunden
Pt	50.32	50.21	Pt	50.32	50.81	50.61
N	18.06	18.02	Cl	9.16	8.41	8.30
Cl	9.16	8.78	N	18.06	17.51	18.18

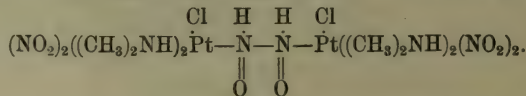
a<sup>5)</sup> *Sulfatchlorid von Nitroso-Platosammin-Platodiamminsulfat.*  
 $\text{Pt}_2(\text{NH}_3)_6(\text{HSO}_4)_2\text{SO}_4, 2\text{NO}, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{HCl}$ . — Hat die Konstitution



— Man verreibt 10 g a<sup>1</sup>,  $\beta)$  mit 300 g konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , tropft zur grünen Lsg. unter Umrühren abs. A., bis ein bei weiterem Umrühren nicht mehr verschwindender Nd. entsteht, fällt mit einer großen Menge abs. A. (zusammen 500 g), wäscht durch Dekantieren mit abs. A. im verschlossenen Gefäß, dann mit Ae. und trocknet in der Leere. — Goldgelber Nd., u. Mk. gelbe lange feine Nadeln mit schwachem Dichroismus. Bei 100° beständig; wird zwar orangerot, nimmt aber beim Erkalten die ursprüngliche gelbe Farbe wieder an. W. zers. außerordentlich leicht. Wird beim Auswaschen mit A. und Ae. schon durch die Feuchtigkeit der Luft leicht oberflächlich weiß, aber beim Befeuchten mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wieder gelb. KOEFOED (*Dissert.*, 51).

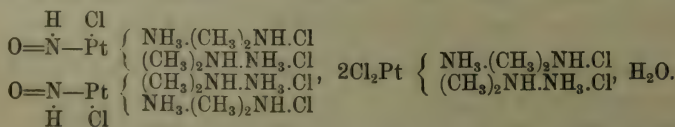
	Berechnet	KOEFOED.	
		Gefunden	
Pt	39.98	40.12	39.96
N	11.48	11.91	11.73
$\text{SO}_3$	32.80	35.03	32.70
Cl	3.64	3.78	3.69

b) Alkylaminverbindungen. b<sup>1)</sup> *Chlorid von Nitroso-Platodimethylaminnitrit.*  $\text{Pt}((\text{CH}_3)_2\text{NH})_2(\text{NO}_2)_2, \text{NO}, \text{HCl}$ . — Hat die Konstitution



— Man erwärmt  $[\text{Pt}((\text{CH}_3)_2\text{NH})_2\text{Cl}_2]$  mit  $\text{AgNO}_3$ , filtriert, fügt  $\text{NaNO}_2$  hinzu und gibt zu Fl. samt Nd. (dieser besteht aus  $[\text{Pt}((\text{CH}_3)_2\text{NH})_2(\text{NO}_2)_2]$  [S. 549]) reichlich überschüssiges  $\text{KNO}_2$  und dann  $\text{HCl}$ . — Gelbgrün, u. Mk. kleine augenscheinlich rhombische Oktaeder. KOEFOED (*Dissert.*, 65).

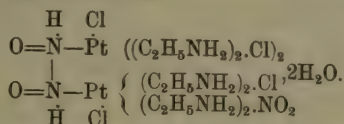
b<sup>2)</sup> *Chlorid von Nitroso- $\beta$ -Platodimethylaminamminchlorid- $\beta$ -Platindimethylaminamminchlorid.*  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2((\text{CH}_3)_2\text{NH})_2\text{Cl}_2, \text{NO}, \text{HCl}, [\text{Pt}(\text{NH}_3)_2((\text{CH}_3)_2\text{NH})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2, \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . — Hat die Konstitution



— Man mischt die Lsg. von  $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  in sd. wss. Dimethylamin mit dem gleichen Vol. 15%ig.  $\text{HCl}$ , fügt reichlich festes  $\text{NaNO}_2$  zu, filtriert nach 12 Stunden und wäscht mit verd.  $\text{HCl}$ , A. und Ae. — Hell apfelgrün, u. Mk. lange gestreifte an den Enden schief abgeschnittene Prismen. KOEFOED (*Dissert.*, 66).

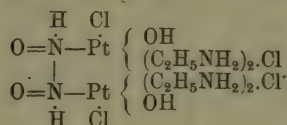
b <sup>1)</sup>	Berechnet	KOEFUED. Gefunden	b <sup>2)</sup>	Berechnet	KOEFUED. Gefunden
Pt	43.97	44.16	Pt	41.69	41.84
N	15.78	16.02	N	13.47	13.04
Cl	8.00	8.11	Cl	26.56	26.64

b<sup>3)</sup> Chlorid von Nitroso-Platodiaethylaminchloronitrit.  $\text{Pt}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_2(\text{NO}_2)\text{Cl}_3$ ,  $2\text{NO}, 2\text{HCl}, 2\text{H}_2\text{O}$ . — Hat die Konstitution



— Man löst in wss.  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_4]\text{Cl}_2$  eine reichliche Menge  $\text{NaNO}_2$ , läßt mit einem passenden Ueberschuß von  $\text{HCl}$  einen Tag stehen, filtriert, wäscht zuerst mit 15<sup>0</sup>/<sub>10</sub> ig.  $\text{HCl}$  (das dabei unter Entw. von  $\text{N}$ -Oxyden zum Teil zu einer grünen Fl. gel. Salz kann durch Zusatz einer größeren Menge  $\text{NaNO}_2$  wieder ausgefällt werden), dann mit A. und Ae. und trocknet an der Luft. — Hell schwefelgelbes Pulver, u. Mk. kürzere oder längere, an den Enden schief abgeschnittene vierseitige Prismen. KOEFUED (*Dissert.*, 54).

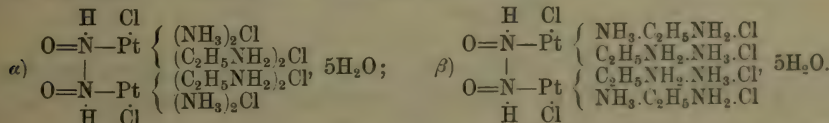
b<sup>4)</sup> Chlorid von Nitroso-Platosemidiaethylaminoxchlorid.  $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_2(\text{OH})\text{Cl}$ ,  $\text{NO}, \text{HCl}$ . — Hat die Konstitution



— Man erwärmt *cis*- $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2]$  auf dem Wasserbade mit stark überschüssigem wss.  $\text{NaNO}_2$ , gießt in 15<sup>0</sup>/<sub>10</sub> ig.  $\text{HCl}$ , wäscht mit verd.  $\text{HCl}$ , A. und Ae. aus und trocknet an der Luft. — Schweinfurtergrünfarbiger Nd., u. Mk. abgerundete Kristallaggregate, bald Warzen, bald darrenförmige oder verzweigte Massen. KOEFUED (*Dissert.*, 55).

b <sup>3)</sup>	Berechnet	KOEFUED. Gefunden	b <sup>4)</sup>	Berechnet	KOEFUED. Gefunden
Pt	36.39	36.68	Pt	48.27	48.37
N	14.37	14.84	N	10.40	10.37
Cl	16.56	16.47	Cl	17.57	20.85

b<sup>5)</sup> Chlorid von Nitroso-Platoamminaethylaminchlorid.  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{NO}, \text{HCl}, 2.5\text{H}_2\text{O}$ . — Zwei Isomere mit den Formeln



$\alpha$ )  $\alpha$ -Verbindung. — Man gibt zu einer Lsg. von *cis*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_2]\text{Cl}_2$  stark überschüssiges  $\text{NaNO}_2$  und dann  $\text{HCl}$ , läßt 24 Stunden stehen, wäscht mit schwacher  $\text{HCl}$  und dann mit A. und trocknet an der Luft. — Schwefelgelb, u. Mk. höchst unregelmäßige Aggregate von sehr kleinen Kristallen. KOEFUED (*Dissert.*, 57). [Analyse auf S. 756.]

$\beta$ )  $\beta$ -Verbindung. — Man gibt zu in der Mutterlauge befindlichem *trans*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_2]\text{Cl}_2$  überschüssiges  $\text{NaNO}_2$  und  $\text{HCl}$ , läßt das aus der smaragdgrünen Lsg. zunächst abgeschiedene grüne Prod. gelb (wohl infolge Aufnahme von W.) werden, filtriert nach einigen Tagen, wäscht mit verd.



und trocknet an der Luft. — Goldgelb, u. Mk. flache zackige Nadeln. Schmp. 65°. L. in A. — Gef. 2.70% N, 41.45 Pt, 12.74 Cl (ber. 2.95. 41.05, 12.46). KOEFOED (*Dissert.*, 73).

**M. Verbindungen von Schützenberger.**

a)  $\text{NH}_4\text{H.PtCl}_2\text{H}_2\text{O}$ . — 1. Man gibt Chlorwasser zur wss. Lsg. von b), filtriert, löst in sd. W. und läßt erkalten. — 2. Man gibt überschüssiges  $\text{PtCl}_4$  zur h. wss. Lsg. von b). — 3. Man krist. in der Kälte durch A. gefälltes c) aus sd. W. um. — Hellgelbe prismatische Nadeln. Wärme zers. unter B. von etwas W., HCl,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und Platinschwamm. Wl. in k. W., leichter. l. in sd. P. SCHÜTZENBERGER u. C. FONTAINE (*Bull. soc. chim.* [2] 18, (1872) 110).

	Berechnet	SCHÜTZENBERGER u. FONTAINE.	
		Gefunden	
N	4.5		4.51
Pt	64.5	62.9	64.03
Cl	23.2		23.87

b)  $\text{PtPC}_4\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl}$ . — Ist vielleicht  $\text{HCl.P(OH)(OC}_2\text{H}_5)_2\text{Pt.N}_2\text{H}_4$ . — Man erhitzt  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3(\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3)]\text{Cl}_2$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3)\text{Cl}]\text{Cl}$  auf 150°. — Farblose glasige durchsichtige zerbrechliche, stark hygroskopische M. Sl. in Alkohol. SCHÜTZENBERGER u. FONTAINE (*a. a. O.*, 109).

	SCHÜTZENBERGER u. FONTAINE.			
	Berechnet		Gefunden	
Pt	197	48.88	50.1	48.8
P	31	7.6		8.22
4C	48	11.9	11.53	
16H	16	3.96	4.18	
30	48	11.9		
2N	28	6.9		6.48 6.50
Cl	35.5	8.78	8.8	8.6

$\text{PtPC}_4\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl}$  404 99.92

c)  $\text{P(OH)(OC}_2\text{H}_5)_2\text{Pt.N}_2\text{H}_4.2\text{HCl.PtCl}_4$  ( $\alpha$ ) oder  $[\text{PO}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{NH}_3\text{Pt.NH}_2.\text{HCl}]_2\text{PtCl}_4$  ( $\beta$ ). — [Formel ( $\alpha$ ) ließe sich auffassen als  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{P(OH)(OC}_2\text{H}_5)_2]\text{PtCl}_6$ .] — Man gibt  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  zur k. alkoh. Lsg. von b). — Gelber kristallinischer Nd. — Gef. 48.5% Pt (ber. für ( $\alpha$ ) 49.9, für ( $\beta$ ) 51.5). SCHÜTZENBERGER u. FONTAINE (*a. a. O.*, 110).

d)  $\text{Pt}_2\text{NH}_3\text{N}_2\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$ . — Die Formel läßt sich zerlegen in  $\text{Pt.NH}_2.\text{PO}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{Pt.NH}_3.\text{NH}_2.\text{PO}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2$ . — Man behandelt die Lsg. von  $[\text{Pt}(\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3)\text{Cl}_2]_2$  in konz.  $\text{NH}_3$  oder das in dieser Lsg. gebildete  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3(\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3)]\text{Cl}_2$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3)\text{Cl}]\text{Cl}$  mit konz. KOH. Das Prod. (je nach geringerer oder größerer Konz. der KOH ein schweres farbloses Oel oder eine kristallinische M.) reinigt man durch Abpressen zwischen Papier, Lösen in abs. A., Einleiten von  $\text{CO}_2$ , Filtrieren, Verdunsten auf dem Wasserbade, wiederholtes Aufnehmen mit abs. A., Verdunsten der filtrierten Fl., Lösen in W. und Ausfällen durch Zugabe von KOH-Stückchen zur wss. Lsg. Man trocknet bei 100°. — Farblose durchsichtige Kristalle. SCHÜTZENBERGER u. FONTAINE (*a. a. O.*, 108).

	SCHÜTZENBERGER u. FONTAINE.		
	Berechnet	Gefunden	
Pt	54.95	54.01	55.03
N	5.85		5.24
C	13.38	13.29	
H	3.76	4.35	

e) *Weitere Produkte.* — Erhalten wurden [Näheres im Original] ferner von P. SCHÜTZENBERGER (*Compt. rend.* 71, (1870) 69)  $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Pt}$  und  $\text{P}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_6\text{Pt}$ , von SCHÜTZENBERGER u. FONTAINE [in ( ) hinter der Formel die Seite des Originals]  $\text{Pt}_3(\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3)_2$  (148),  $\text{PtPO}(\text{OC}_2\text{H}_5)$  (150),  $\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{P}_2\text{O}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3)\text{Cl}$  (159) und  $\text{Pt.N}_2\text{H}_4.\text{P(OH)(OC}_2\text{H}_5)_2.\text{HCl}$  (152).

**N. Produkte der Einwirkung von Ammoniak auf Platinichlorid.** —

Wird sehr verd.  $\text{PtCl}_4$  in verd.  $\text{NH}_3$  gegossen, so entsteht ein blaßgelber Nd., der 51.6 bis 52.1% Pt, 38.8 bis 38.2 Cl enthält (ber. für  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$  52.93, 37.96). Er wird durch Kochen mit W. oder zu langes Auswaschen zers. und gibt beim Erhitzen  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , Cl und

N, aber kein  $H_2O$  ab. — Kocht man die Mischung von  $PtCl_4$  mit wss.  $NH_3$ , so wird der Nd. rehfarben, mit gelber Farbe in  $HCl$  l. und liefert jetzt beim Erhitzen  $Cl$ ,  $HCl$ ,  $H_2O$  und Spuren  $NH_4Cl$ . Dieses Prod. enthält im Mittel 44.47% Pt, 41.25 Cl, 2.34 H, 6.77 N (ber. für  $N_2H_{11}PtCl_5O_2$  44.35, 39.72, 2.47, 6.28). Es verliert bei  $250^\circ$  bis  $300^\circ$  [F?] 2.57%  $H_2O$ , aber kein  $NH_3$ . — Fortgesetztes Kochen dieses Prod. mit  $NH_3$  erzeugt eine braune Verb., die sich gleich nach ihrer B. wieder löst, für sich in sd. W. unl. ist, mit  $HCl$  ein weißes swl. Pulver abscheidet und sich teilweise mit gelber Farbe löst. Die braune Verb. entwickelt beim Erhitzen  $NH_4Cl$ ,  $H_2O$  und N. Sie enthält bei  $310^\circ$  (F?) 61.8% Pt, 11.35 Cl, 13.50 N, 3.31 H (ber. für  $N_3H_{10}PtCl_2O_2$  62.28, 11.16, 13.33, 3.15). — Wird der braune Körper weiter mit der Fl., in der er sich bildete, gekocht, so erhält man eine farblose Lsg., aus der A. einen blaßgelben Nd. fällt. Er enthält im Mittel 50.64% Pt, 18.15 Cl, 3.98 H, 14.69 N (ber. für  $N_4H_{16}PtCl_2O_3$  50.83, 18.21, 4.11, 14.51), gibt beim Erhitzen  $NH_3$ , N,  $NH_4Cl$  und  $H_2O$  ab und bildet mit Säuren die Verb. des Typus  $[Pt(NH_3)_4X_2]Y_2$ . — Kocht man die ammoniakalische Platinlösung, bis das gesamte  $NH_3$  ausgetrieben ist, so entsteht ein blaß ziegelroter Körper mit 50.11% Pt, 29.35 Cl, 3.38 H, 14.21 N (ber. für  $N_4H_{13}PtCl_3O$  50.77, 27.29, 3.34, 14.49), der beim Erhitzen  $H_2O$ ,  $NH_4Cl$  und  $NH_3$  abgibt, in sd.  $HCl$  sich unter Abscheidung eines weißen Pulvers mit gelber Farbe löst, mit  $NH_3$  die Verb.  $Pt_2(NH_3)_4Cl_2$  [S. 747] und mit sd.  $NH_4Cl$ -Lsg.  $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$  [diese Rk. erscheint nach S. M. JÖRGENSEN (*ds. Handb.*, 6. Aufl., III, 1120) fraglich] erzeugt. KANE (*Phil. Trans.* 1842, 300). — Tropft man  $PtCl_4$ -Lsg. in Anteilen zu sd.  $NH_3$ , so erhält man bei fortgesetztem Kochen einen braunen Nd. von sehr verwickelter Zus. und eine alkal. Fl. Diese liefert beim Sättigen mit Säuren wl. farblose Salze, die auf 1 Mol.  $PtO_2$  4 Mol.  $NH_3$  enthalten.  $CO_2$  scheidet aus der alkal. Fl. ein basisches Salz mit 1 Mol.  $CO_2$  ab, das sich aus der Lsg. in  $CO_2$  enthaltendem W. aber mit 2 Mol.  $CO_2$  absetzt. Letzteres liefert beim Kochen mit Königswasser kein  $(NH_4)_2PtCl_6$ . Das Sulfat enthält 2 Mol.  $SO_4$ . Diese Base treibt  $NH_3$  aus  $NH_4Cl$  aus und verliert selbst beim Sieden mit  $KOH$  kein  $NH_3$ . CLAUS (*Berz. J. B.* 26, (1847) 180).

**O. Produkte der Einwirkung von Ammoniak auf eine durch Schwefeldioxyd reduzierte Lösung von Chloroplatinisäure.** — Leitet man durch eine Lsg. von  $H_2PtCl_6$  so lange  $SO_2$ , bis sie mit  $NH_4Cl$  keinen Nd. mehr gibt, überläßt sie in einer verschlossenen Flasche einige Tage sich selbst und fügt  $NH_3$  hinzu, so entstehen wenigstens drei aus  $PtO$ ,  $SO_2$  und  $NH_3$  bestehende Verb.: 1. Fast unl. in W.  $HCl$  verwandelt unter Entw. von  $SO_2$  in eine  $Cl$ -Verb., die aus citronen- oder pomeranzengelben glänzenden Kristallen besteht. — 2. Ll.; beim Erkalten wasserhelle Nadeln. Verhält sich gegen  $HCl$  wie 1. — 3. Sl.; krist. beim Abdampfen nicht, sondern setzt sich als weißes Pulver ab.  $HCl$  liefert ein gelbes, dem  $cis$ - $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$  ähnliches Pulver. PEYRONE (*Ann.* 61, (1847) 178, 181).

**P. Produkt der Einwirkung von Ammoniak auf Platinijodid.** — K. oder h.  $NH_3$  erzeugt in wss.  $PtJ_4$  oder  $K_2PtJ_6$  unter fast völliger Entfärbung der Fl. allmählich ein zinnoberrotes Pulver, das bei  $162^\circ$  kein  $H_2O$  verliert, bei höherer Temp. aber  $H_2O$ , J und  $NH_4J$  abgibt und 38.01% Pt, 6.26 N, 1.15 H, 48.37 J (ber. für  $4NH_3$ ,  $PtO_2$ ,  $PtJ_4$ ,  $2H_2O$  38.12, 5.44, 1.54, 48.73) enthält. KANE (*a. a. O.*, 299).



## Platin und Kalium.

**I. Platinkalium.** — Pt wird durch die Dämpfe der Alkalimetalle sehr stark angegriffen. J. DEWAR u. A. SCOTT (*Chem. N.* 40, (1879) 294). — Pt und K verbinden sich sehr leicht und unter Erglühen zu einer glänzenden spröden M., die beim Erhitzen an der Luft zu einem gelben, in der Hitze O entwickelnden Pulver verbrennt und durch W. zers. wird. H. DAVY.

**II. Platin, Kalium und Sauerstoff.** A. *Kaliumplatooxyd, Kaliumplatinit.* — 1. Beim Schmelzen von KOH mit Pt bei Luftabschluß bildet sich Kaliumplatooxyd, das sich in W. mit schwarzgrüner Farbe löst. BERZELIUS. — 2. Zers. man  $\text{PtCl}_2$  durch wss. KOH, so löst sich ein Teil des erzeugten PtO im KOH mit schwarzer Farbe, die beim Verd. der Fl. dunkelgrün wird. BERZELIUS. — [S. a. unter (5) und (6) von B, a.)]

B. *Kaliumplatinioxyde, Kaliumplatinate.* a) *Von unbekannter Zusammensetzung.* — 1. Pt geht, wenn man geschm. K im Luftstrom darauf verbrennt, in großer Menge als Kaliumplatinit in Lösung. K. A. HOFMANN u. H. HIENDLMAIER (*Ber.* 39, (1906) 3184). — 2. Das durch Verbrennen von Platinkalium erzeugte gelbe Pulver rötet nach dem Auswaschen Kurkumapapier und scheint eine Verb. von  $\text{PtO}_2$  mit  $\text{K}_2\text{O}$  zu sein. H. DAVY. — 3. Erhitzt man Pt mit  $\text{KNO}_3$ , so bildet sich eine braune, in W. unl. Verb. von  $\text{PtO}_2$  und weniger  $\text{K}_2\text{O}$ , und eine mit gelbbrauner Farbe in W. l. Verb. Säuren schlagen daraus das  $\text{PtO}_2$  in Verb. mit etwas  $\text{K}_2\text{O}$  und Säure nieder. TENNANT (*Scher. J.* 1, (1799) 308). — 4. Schm. man Pt mit KOH und  $\text{KNO}_3$  und wäscht mit W., so hinterbleibt ein teils purpurnes, teils gelbliches, in HCl unter Zurücklassen von Pt wl. Oxyd. BERZELIUS. — 5.  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  gibt beim Einkochen mit viel konz. KOH eine gelbe, zu einer scharlachroten M. eintrocknende Fl. Erhitzt man diese M. nicht völlig bis zum Glühen und zieht durch W. das KCl und überschüssiges  $\text{K}_2\text{O}$  aus, so hinterbleibt rostfarbiges Kaliumplatinioxyd, das als gelbe Milch durchs Filter läuft, wenn dem Waschwasser kein Salz zugefügt wird. Bei anfangendem Glühen verliert das  $\text{PtO}_2$  die Hälfte des O, sodaß dunkles Kaliumplatooxyd zurückbleibt. Verpufft heftig mit brennbaren Stoffen. Konz. h.  $\text{HNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  lösen selbst in einigen Stunden nicht, entfernen jedoch das  $\text{K}_2\text{O}$ . Auch k. HCl zieht das meiste  $\text{K}_2\text{O}$  aus. Mäßig konz. HCl löst allmählich zu  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  und  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ . BERZELIUS (*Berz. J.* B. 9, (1830) 110). — 6. Erhitzt man die nach (5) erhaltene scharlachrote M., bis sie in glühenden Fluß kommt, so ist sie beim Erkalten schmutzig grünlichbraun gelb und hinterläßt nach dem Auswaschen mit W. eine dunklere grüngelbe Verb. von 1 Mol.  $\text{K}_2\text{O}$  auf 5 At. Pt mit so viel O, daß auf 1 At. Pt mehr als 1,5, aber nicht ganz 2 At. davon kommen. Diese grüngelbe Verb. gibt beim Glühen  $\text{H}_2\text{O}$  und so viel O ab, daß Kaliumplatooxyd zurückbleibt. Die rotgelbe Lsg. der ungeglühten Verb. in w. HCl liefert beim Versetzen mit KCl außer  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  zuletzt auch Kristalle von  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ . BERZELIUS.

b)  $\text{K}_2\text{O}_2\text{PtO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .  $\alpha$  *Einfach.* — Man löst frisch (z. B. nach FRÉMY) gefälltes  $\text{PtO}_2$  in stark konz. KOH, klärt, dekantiert, verdampft über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und trocknet an der Luft und dann in der Leere. — Gelbliche Krusten von kleinen auf das polarisierte Licht kräftig wirkenden Kristallen. Geht bei  $110^\circ$  in  $\beta$  über. Sl. in W. Aus der Lsg. fallen verd. Säuren  $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Ist in Lsg. nur in sehr konz. Zustände und bei Ggw. von überschüssigem Alkali beständig. [Vgl. a. bei der Na-Verb.] M. BLONDEL (*Ann. Chim. Phys.* [8] 6, (1905) 90).

$\beta$  *Komplex.*  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ . — Diese von BELLUCCI [s. unten] erhaltene Verb. ist als komplexes kondensiertes Prod. aufzufassen, das sich in der verd. Lsg. des einfachen Salzes  $\alpha$  schnell bildet. BLONDEL (*a. a. O.*, 91). — Man löst  $\text{PtO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [bzw.  $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$  [S. 261]] in wss. KOH, dampft langsam ein (sonst erhält man einen fein kristallinen pulverigen gelblichen Nd.), saugt ab, schüttelt mit kleinen Mengen W. und dann mit A. bis zum Verschwinden der alkal. Rk. und trocknet über  $\text{CaCl}_2$  und dann bei  $100^\circ$ . I. BELLUCCI (*Atti dei Linc. Rend.* [5] 12, (1904) II, 635; *Gazz. chim. ital.* 35, (1905) I, 163; *Z. anorg. Chem.* 44, (1905) 173). — Goldgelbe Kristalle um so besser ausgebildet, je alkal. die zur Darst. verwendete

Lsg. war. BELLUCCI. In meßbaren Kristallen durch Einimpfen von  $K_2Sn(OH)_6$ -Kristallen. I. BELLUCCI u. N. PARRAVANO (*Atti dei Linc. Rend.* [5] 14, (1905) I, 462 [II]). Isomorph mit  $K_2Sn(OH)_6$ . I. BELLUCCI u. N. PARRAVANO (*Atti dei Linc. Rend.* [5] 13 II, 307; *C.-B.* 1904 II, 1532; II). Ditrigonal-skalenoedrisch.  $a:c=1:1.9952$ ;  $\alpha=69^\circ 11' 14''$ . Beobachtet nur das Rhomboeder  $r\{100\}$ .  $(100):(010)=*105^\circ 12'$ . Meist zu Gruppen vereinigte Kristalle, mit großer Neigung zu mehr oder weniger vollkommener und selbst unregelmäßiger Vergesellschaftung. Die Kristalle dieser Gruppen sind genügend groß, aber heben krumme und zerstückelte Flächen. Einzelne Kristalle sind klein (unter 1 mm), und diese sind ideal regelmäßig. Gute Spaltbarkeit nach  $c\{111\}$ , doch wegen der großen Zerbrechlichkeit der Kristalle schwer zu erhalten. Positive Doppelbrechung. F. ZAMBONINI bei BELLUCCI u. PARRAVANO (II). S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* 1908, II, 288). — Verliert bei  $160^\circ$  0.30 %  $H_2O$ , bei  $200^\circ$  0.37 %; zers. sich bei  $160^\circ$ . Bei höherer Temp. erhält man einen Rückstand von Pt und KOH. L. in W. zu gelber stark alkal. Lsg.; unl. in A. Die Lsg. ist normal dissoziiert. Äquivalentleitfähigkeit ( $\mu$  bzw.  $\mu_\infty$  (Grenzwerte)) bei den Verdd.  $v$  (1 auf  $\frac{1}{2}K_2Pt(OH)_6$  bei  $25^\circ$ :

$v$	32	64	128	256	512	1024
$\mu$	93.7	97.6	102.1	105.5	109.6	113.6
$\mu_\infty$	118.1	116.4	117.2	116.8	117.1	117.4

Daraus ber. sich die Ueberführungsgeschwindigkeit des Anions  $\frac{1}{2}Pt(OH)_6$  zu 43.1. Essigsäure fällt  $H_2Pt(OH)_6$ ; überschüssige  $AgNO_3$ - und  $TiNO_3$ -Lsg. die entsprechenden Verbb. des Ag und Ti [siehe diese]. BELLUCCI.

	Berechnet		BELLUCCI Gefunden	
K	20.87	21.01	21.07	
Pt	51.93	51.45	51.22	51.62
$K_2SO_4+Pt$	98.40	98.22	98.15	

C. Kaliumoxyd-Platintrioxyd.  $K_2O, 3PtO_3$ . — Man behandelt die Lsg. des frisch gewonnenen gut gewaschenen weißen  $PtO_2 \cdot xH_2O$  (dargestellt aus stark alkal. Lsg. eines Platinisalzes durch Kochen und Eingießen in Essigsäure) in 2 n. KOH unter Kühlung längere Zeit anodisch [Apparatur im Original] mit 3 Amp. bei 3.5 Volt, wäscht die Fällung, die zunächst als goldglänzender Ueberzug auf der Anode auftritt, dann abblättert und als dünne seidenglänzende u. Mk. amorphe Blättchen in der Lsg. schwimmt, auf dem Filter frei von der Mutterlauge und analysiert feucht. — Gelbgrün. [Verhalten gegen  $H_2O_2$  s. bei  $PtO_3$ , S. 263.] L. WÖHLER (*Z. Elektrochem.* 15, (1909) 770); L. WÖHLER u. F. MARTIN (*Ber.* 42, (1909) 3327); F. MARTIN (*Vier Oxydationsstufen des Platins, Dissert., Karlsruhe* 1909).

	Berechnet	WÖHLER u. MARTIN. Gefunden		
$K_2O$	11.42	11.62	11.20	12.09
$O_2$	19.77	19.74	19.64	19.76
(von $PtO_3$ )				

III. Platin, Kalium und Stickstoff. A. Kaliumplatonitrite. a)  $K_2Pt(NO_2)_4$ . Normal.  $\alpha$ ) Allein. — Aus KCl enthaltender Lsg. wasserfrei [selbst bei gewöhnlicher Temp., LANG], aus reinem W. mit 2 Mol.  $H_2O$ . J. LANG (*Om några nya Platinoxydulöförelingar, Dissert., Upsala* 1861, 33; *J.-B.* 1861, 318; *K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 5, (1861) VII, 4); L. F. NILSON (*Nova Acta Upsal.* [3] 9<sup>a</sup>, (1877) XV, 54 [II]).

$\alpha^1$ ) Wasserfrei. — 1. Aus  $K_2PtCl_4$  und  $KNO_2$  [1:4 Mol., NILSON]. Das Gemisch entfärbt sich in der Kälte allmählich, beim Erhitzen schneller, und setzt allmählich das in der Mutterlauge wl. Doppelsalz fast vollständig ab. LANG. Man verdampft die Lsg. von reinem Pt in Königswasser bis fast zur Trockne, nimmt mit W. auf, wobei  $PtCl_4, 2NOCl$  unter Abgabe von nitrosen Dämpfen zerstört wird, gibt HCl hinzu, ver-

dampft wieder bis fast zur Trockne, nimmt mit W. auf, verd. die Lsg. so weit, daß sie etwa 1 At. Pt auf 1 l enthält, leitet in die etwa 60° w. Lsg. SO<sub>2</sub> ein, wobei die Fl. sehr dunkelfarbig und zu Chloroplatinat reduziert wird, so lange, bis die Reduktion vollständig ist (Prüfung durch Fällung mit NH<sub>4</sub>Cl), gibt zur h. Lsg. überschüssiges KCl in konz. sd. Lsg., läßt K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> durch Erkalten auskristallisieren, krist. um, löst in h. W., gibt überschüssige konz. h. KNO<sub>2</sub>-Lsg. zu, wobei die Fl. hellgelb wird, läßt erkalten und reinigt durch Umkristallisieren aus h. Wasser. M. VÈZES (*Ann. Chim. Phys.* [6] 29, (1893) 158 [I]). — 2. Aus K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> und KNO<sub>2</sub>. Man verdampft die Lsg. von 100 g käuflichem Platinschwamm in h. Königswasser fast zur Trockne, nimmt mit h. W. auf, wobei sich nitrose Dämpfe entwickeln, verd. auf etwa 2 l, erhitzt in einer großen Porzellanschale, gibt etwa 70 g reines festes K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in kleinen Anteilen unter beständigem Schütteln zu, bringt die Fl. mit dem darin aufgeschwemmten K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> zum Sieden (wobei man durch Zugabe von h. W. das Vol. konstant hält), gibt reines festes KNO<sub>2</sub> in kleinen Anteilen zu, filtriert die so allmählich (nach Zugabe von 350 g reinem käuflichen KNO<sub>2</sub>) gebildete grünliche fast klare Lsg. mit deutlich alkal. Rk., läßt erkalten und saugt den Nd. ab. M. VÈZES (*Bull. soc. chim.* [3] 21, (1899) 482 [II]). Chloroplatinat, ohne vorher in Chloroplatinat umzuwandeln, mit KNO<sub>2</sub> zu behandeln, ist zwar eine schnellere Arbeitsweise, aber bei Anwendung von reinem Pt weniger vorteilhaft, da sie großen KNO<sub>2</sub>-Ueberschuß verlangt, und die Verb. schwieriger von einer größeren Menge fremder Salze zu reinigen ist. Bei Anwendung von unreinem Pt vorzuziehen. VÈZES (I, 159). — 3. Aus hellem Kaliumplatooxalat und überschüssigem KNO<sub>2</sub>. Auch aus dunklem zu erhalten. [S. 791.] VÈZES (II, 146).

Farblose feine luftbeständige sechsseitige Nadeln. LANG. Farblose wasserhelle diamantglänzende vier- oder sechsseitige monokline nadeltörmige Prismen. NILSON. Monoklin prismatisch. a:b:c = 0.6058:1:0.7186. β = 96° 12' 1/2". Kleine farblose Nadeln von m{110}, b{010}, mit den Endflächen q{011}, c{001}, x{112}. Häufig Zwillinge nach {001}. H. TOPSÖE (*Ber. Wien. Akad.* [I] 73, (1876) 117). In einem später von NILSON (*Ber.* 9, (1876) 1723) erhaltenen sehr reinen Prod. fand TOPSÖE (*Krystallografiske Undersøgelser over en Række Dobbelt-Platonitriter, Kopenhagen 1897; Danske Vidensk. Selsk. Forh.* 1879, 1; *Z. Kryst.* 4, (1880) 470) sehr häufig Kristalle, deren Endflächen ausschließlich von q{011} gebildet waren. (110):(110) = 62° 7'; (001):(110) = 84° 41'; (011):(001) = 35° 33'; (011):(110) = 68° 32'; (112):(001) = \*36° 23'; (112):(110) = \*78° 32'; (112):(010) = 72° 6'. Ohne deutliche Spaltbarkeit. TOPSÖE. S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig 1908*, II, 35). — L. in 27 T. W. von 15°, leichter l. in w. Die Lsg. reagiert neutral. Die heiß gesättigte scheidet beim Erkalten das Salz unverändert ab. KOH fällt eine weiße kristallinische M., NH<sub>3</sub> weiße Nadeln. Beide Ndd. lösen sich beim Erwärmen und erscheinen beim Erkalten nicht wieder. Alkalikarbonate wirken nicht. H<sub>2</sub>S und (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S färben in der Hitze dunkler. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder HCl macht die Lsg. dunkler grün, zuletzt undurchsichtig. Die Lsg. läßt beim Erhitzen rote Dämpfe entweichen. Dann enthält die gelbe bei Anwendung von HCl Platinichlorid. LANG. — Cl oder Br wird zu K<sub>2</sub>Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>N<sub>2</sub> addiert. J wirkt kaum ein. C. W. BLOMSTRAND (*Ber.* 2, (1869) 204; *Bull. soc. chim.* [2] 13, (1870) 144). Beim Einleiten von Cl in die k. konz. Lsg. wird die gelbe Fl. grünlichgelb und dann grün durch Freiwerden von etwas N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, worauf hellgelbes, auf polarisiertes Licht wirkendes K<sub>2</sub>Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> (jedoch wegen seiner schwachen Löslichkeit in k. W. nicht vollständig) ausfällt. Beim Konz. der Mutterlauge wird noch etwas K<sub>2</sub>Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> ausgeschieden. Ein Teil des Salzes aber hat sich unter dem Einfluß des überschüssigen Cl verwandelt, die Fl. ist (gegen Methylorange) sauer geworden, und der zuletzt fallende kristallinische Nd. enthält reguläre Oktaeder von K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> neben einigen roten Nadeln von saurem Kaliumtriplatohexanitrit. Beim Arbeiten in der Hitze (bei etwa 80°) ist die Rk. schneller: Die Fl. wird sofort gelb und läßt K<sub>2</sub>Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> fallen, das aber bei höheren Temp. noch leichter der Umwandlung in K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> unter dem Einfluß des Cl unterliegt. Ueberschüssiger HCl löst sich in der h. konz. Lsg. des K<sub>2</sub>Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, färbt unter Entw. nitrosen Prodd. die Fl.

durch diese grün, dann unter dem Einfluß der Hitze gelb und liefert reichlich kristallinisches  $K_2Pt(NO_2)Cl_5$ , das sich unter dem Einfluß des überschüssigen HCl, besonders in der Wärme, leicht in  $K_2PtCl_6$  umwandelt. Die stark salzsaure Mutterlauge enthält noch Pt, das sich bei Konz. in der Hitze oder der trocknen Leere als Chloroplatinat abscheidet. Zur Darst. des  $K_2Pt(NO_2)Cl_5$  ist die Anwendung von wss. HCl besser. Läßt man HCl in kleinen Mengen (2 Mol. HCl in verd. Lsg. (1 Mol. auf 1 l)) auf überschüssiges  $K_2Pt(NO_2)_4$  einwirken, so färbt sich die Fl. sofort grün, entwickelt nitrose Dämpfe, die beim Digerieren bei  $80^\circ$  nach einiger Zeit aufhören, wird gelb und scheidet, nach starkem Konz. in der Hitze, wobei zunächst nichts ausfällt, beim Erkalten gelbes  $K_2Pt(NO_2)_2Cl_2$  ab. Unter Anwendung des HCl in etwas anderem Verhältnis entsteht, bei geringem Ueberschuß des  $K_2Pt(NO_2)_4$  äußerst blaßgelbes  $K_2Pt(NO_2)_3Cl$ , bei geringem Ueberschuß des HCl gelbes  $K_2Pt(NO_2)_3Cl_3$ . VEZES (I, 172). Ueberschüssiges Br bildet mit der Lsg., wenn man gelinde erhitzt, um die Rk. zu beschleunigen, eine braune Fl., die bald reichlich lebhaft gelbes  $K_2Pt(NO_2)_4Br_2$  fallen läßt; bei weiterer Einw. unter Entw. nitroser Dämpfe und Rotfärbung der Lsg. nacheinander die beim Erkalten auskristallisierenden Verb.  $K_2Pt(NO_2)_8Br_3$ ,  $K_2Pt(NO_2)_2Br_4$  und als End-Prod.  $K_2PtBr_6$ . Bei Einw. von 2 Mol. HBr (1 Mol. auf 1 l) auf 1 Mol.  $K_2Pt(NO_2)_4$  in der Hitze färbt sich die Fl. grün und wird dann unter Entw. nitroser Dämpfe rötlich gelb. Hat diese aufgehört, so kann man die Fl. stark konzentrieren, ohne beim Erkalten einen Nd. zu erhalten. Nach langem Verdunsten in der Hitze fällt  $K_2Pt(NO_2)_2Br_2$  aus. Bei Anwendung von 1 Mol. HBr erhält man nach dem Konz. äußerst blaßgelbes  $K_2Pt(NO_2)_3Br_2 \cdot 2H_2O$ . Ueberschüssiger HBr bildet nacheinander  $K_2Pt(NO_2)_4Br_2$ ,  $K_2Pt(NO_2)_3Br_3$ ,  $K_2Pt(NO_2)_2Br_4$  und  $K_2PtBr_6$ . VEZES (I, 189). J löst sich weder fest noch gasförmig in  $K_2Pt(NO_2)_4$ -Lsg. Seine Lsg. in A. oder die in KJ oder HJ wird beim Mischen mit  $K_2Pt(NO_2)_4$ -Lsg. größtenteils gefällt, und das Salz bleibt unverändert in der Fl. zurück. Eine h. J-Lsg. in KJ oder HJ reagiert dagegen heftig unter Entw. nitroser Dämpfe: Die Fl. wird goldgelb und enthält dann  $K_2Pt(NO_2)_2J_2 \cdot 2H_2O$ . Ueberschüssiges J in alkoh. Lsg. bildet, wenn man bei gelinder Wärme, ohne die Rk. zu weit gehen zu lassen, konzentriert, schwarzes  $K_2Pt(NO_2)J_5$ ; wenn man stärker konzentriert, ohne zum Sieden zu bringen, beim Erkalten ausfallendes schwarzes, grünlich reflektierendes  $K_2Pt(NO_2)_2J_4$ ; nach langem Kochen beim Erkalten bei genügender Konz. ausfallendes  $K_2Pt(NO_2)_2J_2$ . HJ reagiert in der Kälte nicht, bildet in der Wärme  $K_2Pt(NO_2)_2J_2$ . VEZES (I, 204). —  $SnCl_2$  erzeugt einen gelben Nd. und dunkelrote Färbung der Lsg.,  $HgNO_3$  einen weißen schweren,  $FeSO_4$  erst nach 24 Stunden einen schwachen gelbbraunen Nd.  $Co(NO_3)_2$  und  $CuSO_4$  wirken nicht. Harnstoff entwickelt in der Hitze schwach Gas und färbt gelb. Harnstoffnitrat wirkt ebenso, bildet aber später einen gelben, in der Hitze verpuffenden Nd. LANG. — Gef. nach (1) 20.69%  $K_2O$ , 46.30 PtO (ber. 20.47, 46.50). LANG.

	Berechnet		VEZES. Gefunden		
			nach	(1)	(3)
2K	78.2	17.10		17.10	16.88
Pt	194.8	42.60		42.17	42.89
4N	56.2	12.29			
8O	128.0	28.01			12.12
<hr/>					
$K_2Pt(NO_2)_4$	457.2	100.00			
$2KNO_3 + Pt$	369.1	80.71			80.47
$K_2SO_4 + Pt$	397.1	86.86			86.37

$\alpha^2$ ) Mit 2 Mol.  $H_2O$ . — 1. Durch freiwilliges Verdunsten der Lsg. der wasserfreien Verb. LANG; L. F. NILSON (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 33, (1876) VII, 24; II, 55; *J. prakt. Chem.* [2] 16, (1877) 245).

Man preßt schnell zwischen Fließpapier zu Pulver. NILSON. Man krist. nach (2) erhaltenes  $\alpha^1$ ) aus sd. W. um. Ausbeute 200 g. VÈZES (II). — 2. Man gibt  $\text{KNO}_2$  zu einer Lsg. von dunklem  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  und läßt verdunsten. H. G. SÖDERBAUM (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 45, (1888) 128). — Farblose rhombische, LANG, wasserhelle sechsseitige ziemlich große aber sehr dünne, NILSON, wasserklare große schiefe sechsseitige Tafeln. SÖDERBAUM. Triklin pinakoidal.  $a : b : c = 0.7822 : 1 : 0.7112$ .  $\alpha = 79^\circ 50'$ ;  $\beta = 108^\circ 48'$ ;  $\gamma = 94^\circ 50.5'$ .  $b \{010\}$  vorherrschend,  $m \{110\}$ ;  $\mu \{1\bar{1}0\}$ ;  $q \{011\}$ ;  $r \{0\bar{1}1\}$ ;  $s \{10\bar{1}\}$ ;  $t \{101\}$ .  $(110) : (010) = *51^\circ 54'$ ;  $(1\bar{1}0) : (010) = *54^\circ 12'$ ;  $(011) : (010) = *62^\circ 19'$ ;  $(0\bar{1}1) : (010) = *49^\circ 50'$ ;  $(011) : (110) = *59^\circ 15'$ ;  $(10\bar{1}) : (110) = 59^\circ 13'$ ;  $(011) : (101) = 61^\circ 32'$ ;  $(0\bar{1}1) : (110) = 54^\circ 45'$ ;  $(10\bar{1}) : (1\bar{1}0) = 78^\circ 6'$ ;  $(10\bar{1}) : (011) = 54^\circ 9'$ ;  $(011) : (101) = 45^\circ 56'$ ;  $(101) : (1\bar{1}0) = 46^\circ 22'$ ;  $(0\bar{1}1) : (101) = 46^\circ 31'$ ;  $(101) : (110) = 55^\circ 16'$ ;  $(101) : (010) = 94^\circ 50'$ ;  $(10\bar{1}) : (010) = 80^\circ 24'$ ;  $(101) : (101) = 83^\circ 33'$ . Ohne deutliche Spaltbarkeit. H. DUFET (*Bull. soc. franç. minér.* 25, (1902) 125; *Z. Kryst.* 39, (1904) 311). S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* 1908, II, 40). Verwittert leicht an der Luft. LANG. Wird selbst in k. und mäßig feuchter Luft bald matt, behält aber seine ursprüngliche Form bei. NILSON. Verliert  $\text{H}_2\text{O}$  schon bei gewöhnlicher Temp. völlig, LANG, in 24 Stunden fast völlig. NILSON.

	NILSON.		SÖDERBAUM.	
	nach (1)		(2)	
2K	78.2	15.76	15.74	15.86
Pt	198.0	39.90	39.53	39.90
4NO <sub>2</sub>	184.0	37.08		
2H <sub>2</sub> O	36.0	7.26	7.19	
<hr/>				
$\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	496.2	100.00		
$\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Pt}$	372.2	75.01	74.59	75.28

$\beta$ ) Mit Stickstofftetroxyd.  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4 \cdot \text{N}_2\text{O}_4$ . — Wegen der Konstitution vgl. M. VÈZES (*Z. anorg. Chem.* 15, (1897) 279 [III]). — Man behandelt reines trocknes fein gepulvertes  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$  mit fl.  $\text{N}_2\text{O}_4$ , bis die M. intensiv grün geworden ist (schneller bei Ggw. von Spuren nitroser Säure), verdunstet das überschüssige  $\text{N}_2\text{O}_4$  in der Leere und trocknet auf Ton. — Grüne M. Ueber  $\text{CaCl}_2$  lange haltbar. Verwittert über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in kurzer Zeit und wird oberflächlich weiß. Wird bei  $150^\circ$  rot und ist dann farblos l. in W. Krist. aus der Lsg. wieder rot aus. W. und wss. Lsgg. entfernen sehr leicht das  $\text{N}_2\text{O}_4$ . W. zers. sehr heftig. Seine Dämpfe bilden  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (gef. 39.75% Pt, ber. 39.50). Konz.  $\text{NH}_3$  zers. sehr heftig unter B. von cis- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]$  (gef. 60.41 u. 60.79% Pt, ber. 60.69). Pyridin bildet das Platiak cis- $[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{NO}_2)_2]$  (gef. 43.20, 43.37 u. 43.60% Pt, ber. 43.77). A. MIOLATI (*Atti dei Linc. Rend.* [5] 5, (1896) II, 356).

	Berechnet		MIOLATI. Gefunden		
K	14.25		14.01	14.20	14.16
Pt	35.47	35.31	35.43	35.35	35.25

b)  $\text{K}_2\text{H}_4\text{Pt}_3\text{O}(\text{NO}_2)_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Saures Kaliumtriplatohexanitrit. — Ist keine Platoplatini-Additions-Verb., VÈZES (III), sondern das Salz der sechsbasischen Säure  $\text{O}_6\text{Pt}_3(\text{NO}_2)_6$ . [Vers. zum Beweis der Konstitution der Verb. (Leitfähigkeitsmessungen, Neutralisation mit KOH) im Original.] — Bildet sich stets in kleiner Menge, wenn man  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$  oder eines seiner Additions-Prod. mit Cl, Br oder J, das mindestens 2 At. N auf 1 At. Pt enthält, in beliebig saurer Lsg. bis fast zur Trockne verdampft. — Man behandelt h. konz.  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$ -Lsg. mit der äq. Menge titrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , konz. die grüne Lsg. stark durch Erhitzen, wobei sich beträchtliche Mengen nitroser Dämpfe entwickeln, läßt erkalten, saugt ab, wäscht mit k. W., krist. wiederholt aus h. W. um und preßt zwischen Filtrierpapier. — Dunkelrote M. aus feinen anisotropen Nadeln. Wirkt auf das polarisierte Licht. Verliert das  $\text{H}_2\text{O}$  langsam in der Kälte in trockner Luft, schnell bei  $100^\circ$ . Wärme zers. unter Aufbrausen, wobei  $\text{H}_2\text{O}$  und nitrose Dämpfe entweichen und ein

metallischer Rückstand hinterbleibt, der nur noch  $\text{KNO}_3$  enthält. Swl. in k. W. (0.01 Mol. in 1 l bei  $16^\circ$ ), sl. in h. W. zu einer gelben Lsg. Unl. in A. Die sehr beständige gelbe wss. Lsg. reagiert auf Lackmus stark sauer. VÉZES (I, 160, 173; *Compt. rend.* 116, (1893) 99, 160, 185).

	VÉZES.				
2K	78.2	8.18	8.00	8.20	
4H	4.0	0.42			0.49
3Pt	583.5	60.91	60.80	60.96	
6N	84.0	8.77			8.84
13O	208.0	21.72			
$\text{K}_2\text{H}_4\text{Pt}_3\text{O}(\text{NO}_2)_6$	957.7	100.00			
$3\text{H}_2\text{O}$		5.34	5.12	4.82	5.05

c) *Kaliumsalz der Triplatoctonitrosylsäure.*  $\text{K}_2\text{Pt}_3\text{O}(\text{NO}_2)_8, 2\text{H}_2\text{O}$ . — Durch Sättigen der Säure [s. 265] mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . — Chromgelbe perlmutterglänzende schiefe länglich vierseitige kleine Tafeln. Luftbeständig. Verliert bei  $100^\circ$  nur das  $\text{H}_2\text{O}$ . Zll. in w. W. Krist. beim Erkalten der Lsg. sofort wieder aus. L. F. NILSON (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 34, (1877) V, 9; *Ber.* 10, (1877) 936).

	NILSON.			
4K	156.4	13.36	12.80	
3Pt	594.0	50.75	51.72	
8N	112.0	9.75		8.18
17O	272.0	23.24		
$2\text{H}_2\text{O}$	36.0	3.08	3.34	
$\text{K}_4\text{Pt}_3\text{O}(\text{NO}_2)_8, 2\text{H}_2\text{O}$	1170.4	100.00		
$2\text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{Pt}$	942.4	80.52	80.26	

B. *Kaliumplatininitrat. Basisch.* — KOH fällt aus  $\text{Pt}(\text{NO}_3)_4$  die eine Hälfte des Pt als reines  $\text{PtO}_2, x\text{H}_2\text{O}$ , dann die andere Hälfte als hellbraunes basisches Doppelsalz. BERZELIUS.

IV. Platin, Kalium und Schwefel. A. *Kaliumplatinulfide.* a) *Von fraglicher Zusammensetzung.* — Beim Schmelzen von  $\text{K}_2\text{S}_2$  im Platintiegel bildet sich eine grüne M., die beim Lösen in W. rothbraunes  $\text{PtS}_2$  hinterläßt. BERZELIUS (*Schw.* 34, (1822) 22). — Durch  $\text{H}_2\text{S}$  gefälltes  $\text{PtS}_2$  ist ll. in wss.  $\text{K}_2\text{S}$ . BERZELIUS.

b)  $\text{K}_2\text{S}_2\text{PtS}$ . *Kaliumsulfoplatininit.* — *Bzw. Kaliumsulfoplatosat.* — Ist wesentlicher Bestandteil des Rückstandes, der bei Behandlung von  $(\text{K}_2\text{S}_2, 3\text{PtS})\text{SnS}_2$  mit H bei Dunkelrotglut [vgl. die ausführlichen Angaben des Originals] erhalten wird. Ließ sich nicht für sich abscheiden wegen der sehr großen Neigung, sich an der Luft in Sulfoplatinat zu verwandeln. — Allem Anschein nach trocken (wie die Verb., gemengt mit Pt und Sn, im Reduktionsrückstand enthalten ist) dunkelbraunes dichtes Pulver. Nimmt sehr leicht an der Luft O auf. L. in luftfreiem W. zum Teil unzers. mit gelbroter Farbe. R. SCHNEIDER (*J. prakt. Chem.* [2] 45, (1892) 411).

c)  $\text{K}_2\text{S}_2, 3\text{PtS}, \text{PtS}_2$ . *Kaliumsulfoplatininitplatinat.* — *Bzw. Kaliumplatosulfoplatinat.* — Man schm. ein sehr inniges Gemenge von 1 bis 2 T. Platinschwamm, 6 T.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und 6 T. S in einem geräumigen Porzellantiegel über dem Gebläse und hält die M. einige Minuten in Fluß. Beim Lösen der Schmelze in W. bleibt die Verb. theils in größeren Blättern, theils als blaugraues dichtes Kristallpulver zurück, das mit W. zu waschen, durch vorsichtiges Schlämmen von den Blättern zu trennen ist und bei  $120^\circ$  getrocknet wird. Etwa 20% des Pt gehen als Kaliumplatinulfid in Lsg. — Blaugraue scharf ausgebildete sechseckige harte kleine Tafeln von lebhaftem Metallglanz, die größeren mit einem Stich ins Rötliche. In dünneren Schichten dunkelrotbraun durchscheinend. D.<sup>15</sup> 6.44. — Bei gewöhnlicher Temp. völlig luftbeständig. Auch mäßiges Erhitzen bei Luftabschluß zers. nicht. Verglimmt beim Erhitzen an der Luft wie Zunder unter Entweichen von  $\text{SO}_2$  und  $\text{SO}_3$ , während  $\text{K}_2\text{SO}_4$  mit

Platinschwamm zurückbleibt. — Färbt sich beim Erhitzen in trockenem HCl sofort schwarzgrau, entwickelt dann etwas H<sub>2</sub>S, aber kein H<sub>2</sub>O und hinterläßt einen Rückstand, der an W. reichlich KCl abgibt. — Verd. HCl entzieht langsam das K unter B. von H<sub>2</sub>S, 3PtS, PtS<sub>2</sub> [s. 273], das sich bald an der Luft zu H<sub>2</sub>O und Pt<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [s. 270] oxydiert. Auch H bildet bis zur dunklen Rotglut kein H<sub>2</sub>O, aber reichlich H<sub>2</sub>S, in welcher Form  $\frac{2}{3}$  des S entweichen (gef. 12.11%, ber. 12.07). Der Rückstand ist graubraun. Er gibt an k. W. wenig Lösliches ab; doch reagiert die schwach gelbe Lsg. deutlich alkal. Sd. W. zieht bei Luftzutritt Kaliumplatinsulfid mit brauner Farbe aus. Verd. HCl löst das gesamte K unter Entw. von sehr wenig H<sub>2</sub>S, also wohl unter B. von Platosulphhydrat, das sich an der Luft zu H<sub>2</sub>O und PtS<sub>2</sub> oxydiert. SCHNEIDER (*Pogg.* 138, 604; *J.-B.* 1869, 201).

	SCHNEIDER (Mittel).		
2K	78.2	7.36	7.36
4Pt	792	74.56	74.43
6S	192	18.08	18.17
K <sub>2</sub> S, 3PtS, PtS <sub>2</sub>	1062.2	100.00	99.96

B. *Kaliumplatinsulfite*. a) *Kaliumplatosulfite*. a<sup>1</sup>) *Normal*. 3K<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, PtSO<sub>3</sub>, xH<sub>2</sub>O. α) *Mit 1½ Mol. H<sub>2</sub>O*. — Wohl dieselbe Verb. wie β). S. M. JÖRGENSEN (*ds. Handb.*, 6. Aufl., III, 1161). — Man versetzt wss. K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> mit KHSO<sub>3</sub>, erhitzt, läßt erkalten und trocknet in der Leere oder über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Auch bei Anwendung von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> wird kein Salz mit nur 1 Mol. K<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> auf 1 Mol. PtO erhalten. — Schwach strohgelbe mkr. sechseckige Prismen. Wl. in k., ll. in w. W. Die Lsg. reagiert neutral. NH<sub>3</sub> gibt einen weißen Nd., der beim Umschütteln verschwindet. KOH oder K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> fällt nicht. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> scheidet das Na-Salz ab. Verd. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>S wirken nicht, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S gibt beim Kochen und nachherigen Zusatz von HCl einen schwarzen Nd. HCl zers. die Lsg. erst in der Wärme langsam unter Entw. von SO<sub>2</sub> und Gelbrotfärbung. SnCl<sub>2</sub> rötet. HgNO<sub>3</sub> liefert einen gelblichgrünen Nd. J. LANG (*Om några nya Platinaoxydulöreningar*, Upsala 1861, 22; *J. B.* 1861, 317).

β) *Mit 2 Mol. H<sub>2</sub>O*. — Wohl dieselbe Verb. wie α). JÖRGENSEN. — Man leitet SO<sub>2</sub> durch wss. K<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, in dem PtO<sub>2</sub>, xH<sub>2</sub>O verteilt ist, bis eine farblose Lsg. entstanden ist, neutralisiert mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, engt ein, wobei sich zuerst die Verb. bildet und zuletzt K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erscheint, und trocknet über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — Farblose Nadeln. Viel löslicher als das Na-Salz. Aus der Lsg. fallen neutrale oder schwach alkal. Na-Salze das entsprechende Na-Salz, K-Salze nichts. BIRNBAUM (*Ann.* 139, 168; *J. B.* 1866, 269).

α)	LANG.			β)	BIRNBAUM.		
	(Mittel)				(Mittel)		
6K <sub>2</sub> O	565.2	36.24	36.36	12K	469.2	29.74	30.20
2PtO	428	27.46	27.38	2Pt	396	25.11	24.87
8SO <sub>2</sub>	512	32.84	32.98	8SO <sub>3</sub>	640	40.58	40.90
3H <sub>2</sub> O	54	3.46	3.41	4H <sub>2</sub> O	72	4.57	4.70
2K <sub>6</sub> Pt(SO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> , 3H <sub>2</sub> O	1559.2	100.00	100.13	2K <sub>6</sub> Pt(SO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> , 4H <sub>2</sub> O	1577.2	100.00	100.77

a<sup>2</sup>) *Sauer*. 6K<sub>2</sub>O, 2PtO, 10SO<sub>2</sub>, 5H<sub>2</sub>O. (?) — Bestt. des H<sub>2</sub>O scheinen, trotzdem CLAUS die Formel so angibt, nicht ausgeführt zu sein. S. M. JÖRGENSEN (*ds. Handb.*, 6. Aufl., III, 1162). Konnte nicht erhalten werden. LANG. — K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>-Lsg. entfärbt sich beim Kochen mit K<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> und setzt beim Einengen einen weißen w. Nd. ab, den HCl wieder in K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> [?, JÖRGENSEN (*a. a. O.*, 1161)] verwandelt. CLAUS (*Bull. Acad. Pétersb.* 6, 287; *J. B.* 1847/48, 453). Später gibt CLAUS (*Ann.* 107, 137; *J. B.* 1858, 212) an, das Salz verhalte sich wie die Ir-Verb., 3K<sub>2</sub>O, IrO<sub>3</sub>, 5SO<sub>2</sub>, 5H<sub>2</sub>O, die mit HCl nur  $\frac{3}{5}$  ihres SO<sub>2</sub> entwickelt.

Wasserfrei			CLAUS.
6K <sub>2</sub> O	565.2	34.66	34.50
2Pt	396	24.22	24.25
2O	32	1.96	
10SO <sub>2</sub>	640	39.16	39.77
<hr/>			
K <sub>6</sub> Pt(SO <sub>3</sub> ) <sub>5</sub>	1633.2	100.00	

b) *Kaliumplatinsulfat*. K<sub>2</sub>PtO(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O. — Leitet man durch die wss. Aufschwemmung von PtO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O nur so lange SO<sub>2</sub>, bis das braune Pulver schnell zu verschwinden anfängt, so löst sich der Rest allmählich zu einer braunen, nur schwach nach SO<sub>2</sub> riechenden Fl. Man filtriert vom Ungel., fügt K<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> und hierauf K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bis zur schwach alkal. Rk. zu, wäscht die sich teilweise abscheidende Verb. mit k. W. und trocknet neben H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Der gel. bleibende Teil wird beim Verdampfen meist als Kaliumplatosulfat erhalten. — Dunkelbraun, mikrokristallinisch. Verliert bei 100° das H<sub>2</sub>O; bei 120° tritt Zers. ein. — Die wss. Lsg. wird durch H<sub>2</sub>S zu farblosem Platosalz reduziert. Aus saurer Lsg. scheiden H<sub>2</sub>S und (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S Platinisulfid ab. HCl treibt das gesamte SO<sub>2</sub> aus, wobei K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> und durch das SO<sub>2</sub> auch K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> gebildet wird. — KOH löst leicht mit brauner Farbe, selbst beim Kochen ohne Abscheidung von PtO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O; neutralisiert man mit HCl, so wird unter B. von K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> das gesamte Pt<sup>+++</sup> zu K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> reduziert. — BaCl<sub>2</sub> fällt das Pt quantitativ als gelben, in HCl l. Niederschlag. BIRNBAUM (*Ann.* 139, 173; *J. B.* 1866, 270).

BIRNBAUM.				
2K	78.2	16.63	16.6	
Pt	198	42.11	42.0	41.83
O	16	3.40		
2SO <sub>3</sub>	160	34.03		33.80
H <sub>2</sub> O	18	3.83	4.00	
<hr/>				
K <sub>2</sub> PtO(SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	470.2	100.00		

C. *Kaliumplatinsulfate*. a) *Kaliumplatosulfat*. α) *Ohne Formelangabe*. (?) — Beim Abdampfen eines Gemisches von K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und [nach (2) auf S. 275 erhaltenem] Platosulfat entsteht unter Entfärbung der Fl. ein dunkel flaschengrüner Nd., der nach dem Auswaschen und Trocknen schwarz und glänzend erscheint. Beim Glühen entweichen SO<sub>2</sub> und SO<sub>3</sub>, während Pt nebst etwas K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zurückbleibt. VAUQUELIN.

β) K<sub>6</sub>Pt(SO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O. — Man reibt im Achatmörser Dithiodiglykolatoplatosäure, [Pt(OCO.CH<sub>2</sub>.S.CH<sub>2</sub>.COOH)<sub>2</sub>], (1 Mol.), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2 Mol.) und Kaliumpyrosulfat (1 Mol.) einige Stunden mit W., filtriert und trocknet an der Luft. — Weißer kristallinischer Nd. — Gef. 23.35% K, 23.87 Pt (ber. 23.54, 23.74). ST. TYDÉN (*Di-Thiodiglykolatoplatosyra* . . . , *Dissert.*, Lund 1911, 56).

b) *Sulfat von Kalium und dreiwertigem Platin*. *Kaliumplatosulfat*. K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·Pt<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O. — *Bzw.* nach DELÉPINE (KSO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Pt(OH)(HSO<sub>4</sub>). — 1. Man kocht 50 cm H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1/2 bis 1 Stunde mit 5 bis 10 g Platinschwamm, läßt erkalten, mischt die dekantierte orangefelbe Fl. mit 2 Vol. verd. Kaliumsalz-Lsg. (nicht KCl, wegen der Möglichkeit der B. von K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> und K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>) und krist. um. M. DELÉPINE (*Compt. rend.* 150, (1910) 106; *Bull. soc. chim.* [4] 7, (1910) 102). — 2. Man fällt die Lsg. von Pt<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·11.5H<sub>2</sub>O [s. 276] mit einem K-Salz. M. BLONDEL (*Ann. Chim. Phys.* [8] 6, (1905) 120). — Prismatische Kristalle, anscheinend ziemlich spitze Rhomboeder, nur einmal Nadeln, DELÉPINE; strohgelbe feine Nadeln. Bei 150° beständig. Die Löslichkeit ist ähnlich wie die von K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. BLONDEL. Wird schon beim Lösen in sd. W. etwas zers. Verliert an k. W. auf die Dauer fast das gesamte SO<sub>3</sub> und das K<sub>2</sub>O unter B. von unreinem Pt(OH)<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O [s. 256]. A. reduziert lebhaft. DELÉPINE.



		DELÉPINE.		BLONDEL.	
		nach	(1)	(2)	(2)
$K_2O$	10.63			10.61	10.44
Pt	43.89	43.83	43.90	43.67	43.61
$SO_3$	36.19			35.86	
O	5.43				
$H_2O$	3.86				
<hr/>					
$KPt(SO_4)_2, H_2O$	100.00				
K	8.82	9.04			
S	14.46	14.30			

Von dem gef. Pt erwiesen sich 22.23%, also die Hälfte, als Pt<sup>'''</sup>. DELÉPINE.

c) *Kaliumplatinisulfate. Basisch.*  $\alpha$ ) *Ohne Formelangabe.* — Mischt man Platinisulfat mit KOH bis zur Aufhebung der sauren Rk. und kocht die Fl. einige Minuten, so entfärbt sie sich unter Abscheidung eines Doppelsalzes mit 10.84%  $K_2SO_4$ , 78.32 PtO<sub>2</sub> und 10.84 H<sub>2</sub>O. — Schwarzbraun, stark glänzend. Geschmacklos. Luftbeständig. Glühen führt unter Verlust von O in ein Gemenge von Pt und  $K_2SO_4$  über. Ll. in sd. HCl. Königswasser zers. wenig. Sd.  $NH_3$ ,  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$  und Essigsäure greifen nicht an. H. DAVY.

$\beta$ )  $3K_2SO_4, Pt_{10}O_{10}(SO_4)_2, 34H_2O$ . — Man mischt die wss. konz. k. Lsgg. beider Sulfate (die des Pt im Ueberschuß) und fällt mit Alkohol. E. PROST (*Bull. soc. chim.* [2] 46, (1886) 160; *Bull. Acad. Belg.* [3] 11, (1886) 414).

$\gamma$ )  $5K_2SO_4, Pt_{18}O_{22}(SO_4)_3, 34H_2O$ . — Wie  $\alpha$ ). PROST. [Ber. Zahlen fehlen.]

	Berechnet	PROST. Gefunden		PROST. Gefunden
$\beta$ )			$\gamma$ )	
K	6.77	6.75	K	6.47
Pt	57.00	57.67	Pt	58.61
$SO_4$	13.88	13.66	$SO_4$	18.81
$H_2O$	17.71	17.28	$H_2O$	10.23

D. *Kaliumplatoamidosulfonat.*  $K_2Pt(NH_2SO_3)_4, 2H_2O$ . — 1. Man gibt zur h. Lsg. von cis- $K_2[PtCl_2(SO_3, NH_2)_2], 2H_2O$  (2.86 g = 0.005 Mol. in 25 ccm W.) eine ebenfalls w. Lsg. von  $AgNH_2SO_3$  (2.04 g = 0.01 Mol. in 10 ccm W.), erwärmt  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Wasserbade, wobei der zuerst gelbliche Nd. fast rein weiß wird, filtriert die h. Fl., läßt erkalten und krist. aus h. W. um. Ausbeute 90% der ber. — 2. Man gibt  $KNO_3$  zur Lsg. von  $Na_2Pt(NH_2SO_3)_4, xH_2O$  (erhalten aus  $(NH_4)_2Pt(NH_2SO_3)_4, 6H_2O$  und  $Na_2PtCl_6$ ). — Farblose charakteristische kleine büschelförmig gruppierte luftbeständige Nadeln. Swl. in k. W.; l. in 10 T. sd. L. RAMBERG u. ST. KALLENBERG (*Ber.* 45, (1912) 1514).

	Berechnet	RAMBERG u. KALLENBERG.	
			Gefunden
K	11.27	11.19	
Pt	28.14	28.02	28.24
N	8.08		8.00
S	18.49		18.25
$H_2O$	5.19	5.36	

V. *Platin, Kalium und Fluor. Kaliumplatinfluorid.* — Man fällt KFl-Lsg. durch unzureichendes  $H_2PtCl_6$ , gießt vom  $K_2PtCl_6$  ab und verdampft. — Dunkelbraun. Zerfließlich. Unl. in Alkohol. BERZELIUS.

VI. *Platin, Kalium und Chlor. VI<sup>a</sup>. Kaliumplatinchloride. A. Kaliumplatochlorid. Kaliumchloroplatin.*  $K_2PtCl_4$ . — Das zwischen Papier getrocknete ist noch etwas wasserhaltig [S. 770]. NILSON. — Bildungswärme aus Pt,  $Cl_2$ ,  $2KCl$  + 45170 cal. J. THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 15, (1877) 452).

Darstellung: 1. Aus der Mutterlauge verschiedener zerfließlicher Chloroplatinite (wie der des Li, Na, Mg) nach Zusatz von KCl beim frei-

willigen Verdunsten. Zur Analyse bei 100° getrocknet. L. F. NILSON (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 33, (1876) VII, 13; *Nova Acta Upsal.* [3] 9<sup>a</sup>, (1877) XV, 17; *J. prakt. Chem.* [2] 15, (1877) 263). — 2. Man wandelt  $H_2PtCl_6$  durch Erhitzen in  $H_2PtCl_4$  um und versetzt mit KCl. MAGNUS (*Pogg.* 14, (1828) 214). Durch diese Methode (Erhitzen des  $H_2PtCl_6$  auf 250° bis 300°) ist eine völlige Umwandlung nur schwierig erreichbar, C. LEA (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 48, (1894) 398), erhält man (Erhitzen in Phenanthren-Dampf) fast nie ein einheitliches Produkt. H. WOLFFRAM (*Ueber aethylaminhaltige Platinbasen, Dissert., Königsberg 1900*, 14). — 3. Man leitet  $H_2S$  in  $K_2PtCl_6$ -Lsg. einige Minuten ein, bis die Hälfte des Pt abgeschieden ist, filtriert und dampft ein. BOETTGER (*J. prakt. Chem.* 91, (1864) 251). — 4. Man leitet durch die Lsg. von 50 g  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  in 100 g W. bei Wasserbadtemp. so lange einen schnellen Strom von gewaschenem  $SO_2$ , bis eine Probe mit konz.  $NH_4Cl$ -Lsg. kein  $(NH_4)_2PtCl_6$  mehr absetzt, läßt erkalten, fügt unter Umrühren eine h. Lsg. von 25 g KCl in 50 g W. zu, läßt 24 Stunden stehen, saugt ab, wäscht mit sehr wenig W. und dann mit A. bis zum Verschwinden der sauren Rk. und trocknet bei gewöhnlicher Temp. unter Lichtabschluß. Ausbeute 93%. HERAEUS bei P. KLASON (*Ber.* 37, (1904) 1360); PIZZIGHELLI u. HÜBL (*Encyklop. Photographie*, Heft 15, 83) bei M. GRÖGER (*Z. angew. Chem.* 1897, 154). S. a. L. WÖHLER u. W. FREY (*Z. Elektrochem.* 15, (1909) 133). Beste Methode, wenn  $SO_2$  nicht im Ueberschuß vorhanden ist. C. W. BLOMSTRAND (*J. prakt. Chem.* [2] 38, (1888) 351). Es ist sehr schwer, genau den Endpunkt der Reduktion des  $H_2PtCl_6$  abzupassen. LEA; WOLFFRAM. Ausbeute 66.9 bzw. 67.7%. Das  $K_2PtCl_4$  enthält etwas  $KHSO_4$  und KCl. Reinigt man durch Umkristallisieren, so fällt die Ausbeute bis auf 60%. GRÖGER. — 5. Man leitet durch mehrere Kolben mit  $K_2PtCl_6$ -Lsg. bei Siedehitze nicht überschüssiges  $SO_2$  und konz. durch Eindampfen. Bedeutend einfacher leitet man einen schnellen Strom von  $SO_2$  in eine Aufschwemmung von  $K_2PtCl_6$  in sd. wss.  $PtCl_4$ -Lsg. Die Reduktion erfolgt ziemlich schnell, besonders, wenn man frisch gefälltes feinkristallinisches  $K_2PtCl_6$  (wie es in der Kälte aus konz.  $PtCl_4$ -Lsg. erhalten wird) anwendet. Man unterbricht das Einleiten, wenn am Boden des Kolbens die letzten Spuren eines Nd. verschwunden sind, filtriert die konz. dunkelrote Lsg., dampft ein wenig ein und läßt stehen. Von Spuren  $K_2PtCl_6$  durch nochmaliges Umkristallisieren zu reinigen. RUDELIUS (*Platinapropylsulfinföreningar, Dissert., Lund. 1886*, 3); nach N. KURNAKOFF (*J. prakt. Chem.* [2] 50, (1894) 483). So am besten darzustellen. KURNAKOFF. Besser ist (4), da  $K_2PtCl_6$  von  $SO_2$  viel langsamer reduziert wird als  $H_2PtCl_6$ , und eine saure Lsg. von  $K_2PtCl_4$  sich (außer in der Leere) nicht unzers. konzentrieren läßt. KLASON. Besser kocht man mit gesättigtem wss.  $SO_2$ , das man in Anteilen, um eine zu weit gehende Reduktion zu vermeiden, zusetzt. J. PETRÉN (*Om Platinaetylseleföreningar, Dissert., Lund 1898*, 9). — 6. Man tropft zu 10 g  $K_2PtCl_6$  in 50 g lebhaft sd. W. schnell eine  $K_2S_2O_4$ -Lsg. (erhalten durch Schütteln einer Lsg. von 10 g  $KHSO_4$  in 150 g W. mit 5 g Zinkstaub und Filtrieren), bis  $K_2PtCl_6$  verschwindet, verdampft die rote Lsg. bis zur B. einer Kristallhaut, läßt erkalten und krist. zur Entfernung des anhaftenden  $K_2SO_4$  dreimal um. Ausbeute 65%. Gibt man, nachdem das  $K_2PtCl_6$  in der sd. Fl. verschwunden ist, noch weiter  $K_2S_2O_4$  zu, so wird die rote Lsg. schnell blässer, färbt sich dann gelblich und gibt bei großem Ueberschuß an  $K_2S_2O_4$  einen orangegelben flockigen Nd., der nach dem Filtrieren, Waschen und Trocknen unter Hinterlassung von Platinschwarz  $SO_2$  abgibt und mit verd. HCl eine dunkelbraune Lsg. liefert. GRÖGER. — 7. Man erhitzt  $K_2PtCl_6$  (12 g) mit  $HKSO_3$ -Lsg. (9 g in 160 ccm W.) auf dem Wasserbade 10 bis 12 Stunden und verdunstet, wenn die Lsg. rein rot geworden ist, nach dem Filtrieren bis zum Kristallisationspunkt. Krist. rotes  $K_2PtCl_4$  mit den andern Salzen zusammen aus, so löst man in der Wärme in wenig W., das mit KCl gesättigt ist, und läßt kristallisieren. LEA. So erhält man in 3 Kristallisationen 8 g Kristalle, die erst nach dreimaligem Umkristallisieren völlig frei von  $K_2SO_4$  sind, wodurch sich die Ausbeute auf 6.45 g = 63% vermindert. GRÖGER. Oder man kocht vom (Eintritt des Siedens an ge-

rechnet) 300 ccm W., 24 g  $K_2PtCl_6$  und je 12 g  $KHSO_3$  (nicht  $NaHSO_3$  [Näheres im Original]) und  $KCl$  25 Minuten scharf, läßt erkalten, filtriert, wenn nötig, und läßt 1 bis 2 Tage in einer flachen Glas- oder Porzellanschale kristallisieren. LEA (*a. a. O.*, 400). Ausbeute nach dem Umkristallisieren 59%. GRÖGER.

— 8. Man erhitzt 10 g  $K_2PtCl_6$  mit 2 (oder mehr) g  $K_3PO_4$  und 600 ccm W. sehr gelinde im Kolben, am besten bei 66° bis 70° [Apparatur zur Erreichung und Aufrechterhaltung dieser Temp. im Original], 10 bis 12 Stunden lang, wobei die Lsg. auf nicht weniger als die Hälfte eindampfen darf, und läßt, wenn die Farbe der Fl. rein rubinrot geworden ist, freiwillig weiter verdunsten. Durch Verdunsten in der Hitze kann die Reduktion leicht zu weit gehen. Oder man erhitzt eine Lsg. von 1 T.  $K_2PtCl_6$  in 30 T. W. mit  $\frac{1}{9}$  des Gewichts  $K_3PO_4$  etwa 18 bis 20 Stunden auf 80° bis 90° (auf dem Wasserbad) und läßt freiwillig kristallisieren. Bei 100° ist die Reduktion in etwa 15 Minuten beendigt, geht aber sehr leicht zu weit, sodaß die Fl. plötzlich braun wird. LEA (*a. a. O.*, 398, 399).

— 9. Man verfährt wie nach Darst. (5) bei  $H_2PtCl_4$  [S. 297]. Fast theoretische Ausbeute. L. PIGEON (*Compt. rend.* 120, (1895) 682).

— 10. Man schwemmt  $K_2PtCl_6$  in einer Menge W. auf, die selbst in der Hitze nicht völlig löst (z. B. 1 l auf 100 g  $K_2PtCl_6$  oder noch weniger), fügt auf je 1 Mol.  $K_2PtCl_6$  1 Mol.  $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$  hinzu (37 g  $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$  auf 100 g  $K_2PtCl_6$ ), bringt zum Sieden, wobei sich  $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$  löst und den jeweils gel. Teil des  $K_2PtCl_6$  allmählich unter Rotfärbung der vorher dunkelgelben Lsg. reduziert, und läßt erkalten. Die Ausbeute des ersten Anschusses hängt von der durch das Kochen erreichten Konz. der Lsg. ab und beträgt im günstigen Falle über 80% der ber. Durch A. läßt sich aus der Mutterlauge der Rest quantitativ fällen. M. VÈZES (*Bull. soc. chim.* [3] 19, (1898) 883). Man kocht (bis 100 g)  $K_2PtCl_6$  mit der zehnfachen Gewichtsmenge W. und 1 Mol.  $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$  (37 g auf 100 g) im nicht zu kleinen Rundkolben 24 bis 36 Stunden am Rückflußkühler, bis sich beim Erkalten nichts mehr ausscheidet (ist dies noch der Fall, so fügt man weiter 0,5 bis 1.0 g  $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$  hinzu, da ein geringer Ueberschuß nichts schadet, und kocht noch einige Stunden), filtriert die erkaltete dunkelrote Lsg., dampft in einer Kristallisierschale auf dem Wasserbade bis auf  $\frac{1}{3}$  bis  $\frac{1}{4}$  des ursprünglichen Vol. ein, läßt durch Erkalten den größten Teil kristallisieren, dampft vorsichtig weiter ein und krist. zur völligen Reinigung aus W. um. Ausbeute bis 90%. WOLFFRAM (*Dissert.*, 16). Die Ueberführung von  $K_2PtCl_6$  in  $K_2PtCl_4$  durch Kochen mit  $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$  in äquimolekularen Mengen beruht auf einer katalytischen Wrkg. von Ir. Erhitzt man 500 g reines  $K_2PtCl_6$  12 Stunden mit 5 l W. und der ber. Menge  $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ , so behält die Lsg. ihre Farbe. Nach Zusatz von 20 cem 10%ig. Ir enthaltender Pt-Lsg. fängt sofort Entw. von  $CO_2$  an und ist die Rk. in wenigen Stunden vollendet. Bei Ggw. erheblicher Mengen Ir ist die Entw. von  $CO_2$  stürmisch. KLASON (*a. a. O.*, 1361).

— 11. Man reibt feuchtes  $K_2PtCl_6$  mit W. zu einem dicken Brei an, fügt zur w. (nicht sd.) M. allmählich gefälltes  $CuCl$  in etwas weniger als der ber. Menge, sodaß noch etwas  $K_2PtCl_6$  unzers. in der fast schwarzen Fl. aufgeschwemmt bleibt, filtriert noch h., läßt unter Bewegung kristallisieren, saugt die Mutterlauge nach dem Erkalten ab und wäscht auf dem Filter mit konz. A., ohne die Wasch-Fl. zur Mutterlauge zu geben. Ausbeute 70 bis 80%. Die Mutterlauge dampft man zur Hälfte oder zum Drittel ein (nicht bei Siede-Temp.), filtriert und kühlt ab, worauf ein weiterer Teil der Verb. ausfällt, den man ebenfalls mit A. wäscht. Aus der Mutterlauge scheidet man den Rest der Verb. durch konz. A. ab. Nach einmaligem Umkristallisieren sind die Kristalle völlig rein. J. THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 15, (1877) 295). Man gibt zu  $K_2PtCl_6$ , das aus konz.  $H_2PtCl_6$  frisch gefällt ist, im Kolben auf dem Wasserbade möglichst wenig überschüssiges  $CuCl$ , das mit einer etwa dem sechsfachen Gew. des Pt entsprechenden Menge W. angerührt ist, filtriert, wenn kein unverändertes  $K_2PtCl_6$  mehr übrig ist, läßt abkühlen, filtriert vom  $CuCl$  ab, fällt mit dem vierfachen Vol. A., wäscht an

der Pumpe mit A., bis er sich nicht mehr grünlich färbt, dann mit abs. A. und trocknet an der Pumpe oder durch Ausbreiten auf Glas bei gewöhnlicher Temp. Durch Trocknen bei höherer Temp. wird ein Teil des Salzes reduziert. Ebenso erfolgt leicht Reduktion, wenn von Anfang an nicht genügend W. vorhanden ist, um die gesamte Salzmenge in Lsg. zu erhalten. Von verunreinigendem CuCl reinigt man das  $K_2PtCl_4$  am leichtesten durch Aufschwemmen mit A., aus dem es sich viel schneller als das CuCl absetzt. E. KOEFOED (*Studier i Platoforbindelserne, Kopenhagen 1888*, 14, Anmerkung; *Danske Vidensk. Selsk. Skrifter* [6] (naturvid. og mathem. Afdel.) 4, (1886/88) 414, Anmerkung). Bei der Darst. nach THOMSEN erfolgt leicht Rückverwandlung in  $K_2PtCl_6$ , wohl noch abhängiger von der Konz. der Lsg. als von der Temp., LEA (*a. a. O.*, 398), WOLFFRAM (*Dissert.*, 14), und außerdem Verunreinigung durch  $CuCl_2$ . WOLFFRAM. Die verbrauchte Menge CuCl muß größer sein als der Gleichung  $K_2PtCl_6 + 2CuCl = K_2PtCl_4 + 2CuCl_2$  entspricht, wenn nicht allzuviel  $K_2PtCl_6$  unverändert bleiben soll. Ein Teil des CuCl geht durch die Einw. der Luft in unl. basisches Cuprichlorid über, und die ziemliche Menge Nd. hält einen beträchtlichen Teil der konz.  $K_2PtCl_4$ -Lsg. zurück, die nicht gewonnen werden kann, weil beim Verdampfen der Waschwässer  $K_2PtCl_6$  zurückgebildet wird. In der Mutterlauge vom abgeschiedenen  $K_2PtCl_4$  ist noch viel von der Verb. gel. Ausbeute 50%. GRÖGER (*a. a. O.*, 152). — 12. Man schüttelt in einem Fläschchen mit eingeschlifftem Glasstöpsel eine Lsg. von 8 g  $CuCl_2$ ,  $2H_2O$  in 100 g k. W. kräftig mit 1.4 g Zinkstaub, fügt, nachdem ein gleichmäßiger Nd. von CuCl entstanden ist, 10 g fein zerriebenes  $K_2PtCl_6$  zu, schüttelt, versetzt mit 5 g ZnO, schüttelt, bis die gelben Körnchen des  $K_2PtCl_6$  verschwunden sind, filtriert von basischem Cuprichlorid und etwas überschüssigem ZnO ab, wäscht mit k. W. aus, säuert Filtrat und Waschwässer mit wenigen Tropfen HCl an (um die B. von basischem Zinkchlorid zu vermeiden), verdampft auf dem Wasserbade bis zur eben eintretenden B. einer Kristallhaut, läßt erkalten und auf einem Trichter die Mutterlauge abtropfen, verdampft sie wieder auf dem Wasserbade bis zur B. einer Kristallhaut, läßt erkalten, wäscht diese Kristalle auf demselben Filter wie die ersten (aus der Mutterlauge fällt man zweckmäßig Pt als Schwarz durch Zinkstaub aus) an der Pumpe mit etwas salzsäurehaltigem und dann mit reinem A., läßt im Dunkeln bei gewöhnlicher Temp. trocknen und krist. aus dem fünffachen Gew. k. W. um. Ausbeute 70 bis 76%. GRÖGER (*a. a. O.*, 153).

**Eigenschaften:** Nach (1) rubinrote vierseitige Prismen, NILSON; nach (2) rote Säulen, aus wss. Lsg. durch A. rosarote zarte Kristallfasern, MAGNUS; nach (3) braungelbrötlche vierseitige Prismen, BOETTGER; nach (7), (8) und (12) rubinrote Prismen. LEA; GRÖGER. Tetragonal bipyramidal.  $a:c = 1:0.4161$ . Lange Prismen von  $m\{110\}$  mit  $c\{001\}$ ,  $o\{111\}$ .  $(111):(1\bar{1}1) = 42^\circ 2'$ ;  $(111):(110) = 59^\circ 32'$ . Schwingungen senkrecht c etwas heller mit grünlichem Stich als parallel c. NORDENSKIÖLD (*Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* 2, (1874) II). S. a. STRENG (*N. Jahrb. Miner.* 1888 II, 142). Nach P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig 1906, I, 351). D. 3.291 bis 3.306. F. W. CLARKE (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 16, (1878) 206; *Ber.* 11, (1878) 1504). — Luftbeständig. Verliert über  $H_2SO_4$  oder bei  $100^\circ$  langsam etwa 1%  $H_2O$ , das durch Pressen zwischen Löschpapier nicht entfernt werden kann. Decrepitiert, nicht so getrocknet, beim Erhitzen. NILSON. — Das trockne addiert im Eudiometer kein  $NH_3$ . W. PETERS (*Z. anorg. Chem.* 77, (1912) 183).

Ll. in W. mit rotgelber Farbe, MAGNUS, 1 T. in 108 T. W. von  $16^\circ$ , in 19 T. sd. Wasser. W. CROOKES (*Chem. N.* 9, (1864) 37). Lösungswärme — 12.220 cal. THOMSEN (*a. a. O.*, 442).  $D_4^{20}$  und Mol.-Vol.  $v_m$  der p%  $K_2PtCl_4$  enthaltenden Lsgg. nach I. TRAUBE (*Z. anorg. Chem.* 8, (1895) 38):

p	2.791	4.349	6.958	8.973
$D_4^{20}$	1.01962	1.03221	1.05395	1.07120
$v_m$	103.5	101.2	100.0	100.2

Gefrierpunktserniedrigungen  $d$  von  $p\%$  ig. Lsgg. und daraus ber. Mol.-Geww.  $M$  nach J. PETERSEN (*Z. physik. Chem.* 10, (1892) 580):

$p$	1.150	2.532	3.147	7.715
$d$	0.145	0.290	0.355	0.900
$M$	357	395	399	386

Koeffizient  $i$  von VAN'T HOFF für Lsgg. der Verd.  $v$  (1 auf 1 g-Mol.), ber. nach  $i = t/18.5$  (aus der Gefrierpunktserniedrigung):  $i_1$ , und nach  $i = 1 + (k-1)a$  (aus der Leitfähigkeit):  $i_2$ , nach PETERSEN (*a. a. O.*, 584):

$v$	2	2.7	5	6.6	8.2	10	18	50	100	1000
$i_1$		2.62		2.53	2.57		2.83			
$i_2$	2.32		2.46			2.56		2.76	2.82	2.96

— Magnetische Suszeptibilität (bezogen auf die Einheit der M.)  $m = -0.356 \times 10^{-6}$ , molekularer Magnetismus  $s = -147.74 \times 10^{-6}$ . E. FEYTS (*Compt. rend.* 152, (1911) 711). — Leitfähigkeit  $\mu$  bei den Verdd.  $v$  (1 auf 1 g Mol.) bei 25° nach A. WERNER u. A. MIOLATI (*Z. physik. Chem.* 12, (1893) 55; s. a. 14, (1894) 507):

$v$	250	500	1000	2000
$\mu$	251.6	260.4	267.6	279.3

$\text{NH}_3$  scheidet unter Entfärbung der Fl. grünes  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{PtCl}_4$  ab. LANG. KOH verändert die k. oder h. Lsg. nicht;  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  erzeugen einen schwarzen sich langsam absetzenden Nd.;  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  entfärbt in der Hitze. LANG (*Om några nya Platinoxidulöföreningar*, Upsala 1861, 24). — Ueberschüssiges  $\text{KNO}_2$  verwandelt beim Sieden in Platonitrit. 2 Mol.  $\text{KNO}_2$  auf 1 Mol.  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  liefern beim Digerieren in der Wärme eine gelbe Fl., die stark konz. werden kann, ohne beim Erkalten einen kristallinen Nd. zu geben, die also das Pt im Zustande von sll. Chloronitro-Verbb. enthalten muß; erst nach langem Konz. fällt  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2$  aus, vermengt mit überschüssigem KCl, das die gleiche Löslichkeit hat und daher schwierig zu trennen ist. Bei Einw. von  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$  statt  $\text{KNO}_2$  wird das  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2$  rein erhalten. M. VÈZES (*Ann. Chem. Phys.* [6] 29, (1893) 175). —  $\text{H}_2\text{S}$  färbt in der Kälte braunschwarz und fällt beim Erwärmen schwarz.  $(\text{NH}_4)\text{HS}$  fällt schwarz.  $\text{SnCl}_2$  färbt tief rot.  $\text{HgNO}_3$  liefert unter Entfärbung der Fl. einen braunen Nd. LANG. — Diaethylamin gibt in der wss. Lsg. einen Nd. von überwiegend Platinschwarz. Dimethylamin bildet  $[\text{Pt}((\text{CH}_3)_2\text{NH})_2\text{Cl}_2]$  [s. dieses, S. 549]. E. KOEFOED (*Om nogle Nitroso-Platinammoniakforbindelser*, Dissert., Kopenhagen 1894, 59). Allylalkohol färbt die rote Lsg. hellgelb und bildet  $[\text{Pt}(\text{C}_3\text{H}_5\text{OH})\text{Cl}_3]\text{K}$ . [Näheres s. bei diesem, S. 659.] E. BILLMANN (*Ber.* 33, (1900) 2198). Acetamid liefert beim Erwärmen blaue und violette Farbstoffe, die Pt enthalten und in W., A. und Chloroform l. sind. Auch andre aliphatische Amide (Propionamid, Butyramid, Capronamid) und einige Imide (Succinimid, Phtalimid) geben blaue Verbb. N. KURNAKOFF (*J. prakt. Chem.* [2] 51, (1895) 249 [II]). Thioharnstoff (U) liefert Verbb.  $\text{PtCl}_{2,1,2}$  oder 4 U [s. den Hinweis auf S. 358], in der Wärme und bei überschüssigem U die Verb.  $\text{PtCl}_{2,4}\text{U}$ ; in der Kälte und bei überschüssigem  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  dagegen  $\text{PtCl}_{2,2}\text{U}$  und  $\text{PtCl}_{2,1}\text{U}$ . N. KURNAKOFF (*J. prakt. Chem.* [2] 50, (1894) 483). Guanidid oder Guanidinkarbonat erzeugt in der sd. Lsg. einen grünlichschwarzen Nd. von  $\text{PtO}$ , der in HCl mit rotbrauner Farbe l. ist. KURNAKOFF (II, 236).

			NILSON.	MAGNUS.
			nach (1)	(2)
2KCl	149.2	35.68	35.63	35.79
Pt	198.0	47.35	46.80	46.74
2Cl	71.0	16.97	17.57	17.47
2KCl, PtCl <sub>2</sub>	418.2	100.00	100.00	100.00

B. *Kaliumplatinichlorid. Kaliumchloroplatinat.*  $K_2PtCl_6$ . — Formulierung im Hinblick auf die Platiak: S. H. CL. BRIGGS (*Proc. Chem. Soc.* 24, 94; *J. Chem. Soc.* 93, 1564; *C.-B.* 1908 II, 1337); J. A. N. FRIEND (*Proc. Chem. Soc.* 24, 122; *J. Chem. Soc.* 93, 1006; *C.-B.* 1908 II, 338). — Das meist vorhandene  $H_2O$  ist wahrscheinlich zum Teil als Hydroxyd zugegen und nicht gänzlich als Kristallwasser. W. DITTMAR u. J. M'ARTHUR (*Trans. Edinb. Soc.* 33, (1888) 578). Man erhält das Salz nach BUNSEN in abs. wasserfreiem Zustande, wenn man es aus einer sehr verd. Lsg. darstellt und es nicht kristallisieren läßt. STAS (*a. a. O.*, 265). Ein Anflug von Feuchtigkeit wurde nach Reduktion mit H stets erhalten. K. SEUBERT (*Ann.* 207, (1881) 6). Das auf  $400^\circ$  in trockner Luft erhitzte kann kaum noch  $H_2O$  enthalten. ARCHIBALD (*a. a. O.*, 185). — Bildungswärme aus Pt, 4Cl, 2KCl + 89000 cal., aus  $K_2PtCl_4$ -Lsg. und Cl-Gas + 42790 cal., J. THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 15, (1877) 450, 449); aus  $PtCl_4$  + 2KCl fest + 29700 cal., in Lsg. + 23530 cal. L. PIGEON (*Compt. rend.* 110, (1890) 80; 112, (1891) 793).

Darstellung: 1. Darst. von völlig reinem: Man löst Pt [s. bei dessen Reinigung, s. 32] anodisch in HCl [Apparatur im Original] mit 8 Amp. und 110 Volt, leitet Cl durch die Lsg., verd., bis der Gehalt an Pt 1.5% beträgt, gießt die Lsg. unter fortwährendem Umrühren in verd. KCl-Lsg., wäscht sorgfältig mit W. und A. und trocknet möglichst vollständig. E. H. ARCHIBALD (*Proc. Edinb. Soc.* 29, (1908/09) VIII; *Z. anorg. Chem.* 60, (1910) 180). — 2. Zwecks Best. des At.-Gew. von Pt: (a) Man löst reinen Platinschwamm (erhalten aus der Lsg. von 5) durch Reduktion mit H bei  $180^\circ$ , Dekantieren mit W. und Glühen im Platintiegel; nach dem Trocknen bei  $100^\circ$  bis  $120^\circ$  erhält man ein staubiges feines Pulver [von fast kolloiden Eigenschaften] in verd. Königswasser, dampft die Lsg. mehrmals mit konz. HCl ab, nimmt mit angesäuertem W. auf, konz. unter Einleiten von Cl, bis die Fl. beim Erkalten zu einer großstrahligen Kristallmasse erstarrt, filtriert durch Absaugen, löst in salzsäurehaltigem W., verd. auf 2 l, kühlt in Eiswasser, gießt in eine ebenfalls abgekühlte Lsg. von 120 g KCl, zieht die überstehende reine Fl. ab und dekantiert mit reinem W. [Näheres darüber im Original.] (b) Man löst aus (a) durch Reduktion mit H erhaltenen Platinschwamm in konz. HCl auf dem Wasserbad unter fortwährendem Einleiten von Cl und verfährt, nachdem das anfangs gebildete  $PtCl_2$  (das man durch Eindampfen der dunklen Lsg. als feines braunes Pulver erhalten kann) völlig in  $PtCl_4$  übergegangen ist, wie bei (a), doch mit etwas größerem Ueberschuß an KCl. (c) Man löst durch Reduktion von (b) erhaltenes Pt (78 g) in verd. Königswasser, dampft unter Einleiten von Cl wiederholt auf dem Wasserbade mit konz. HCl ab, verd. mit W. (je 34.5 g Pt auf 1200 ccm), gibt zu der in Eiswasser abgekühlten Lsg. eine ebensolche von 50 g KCl in 1200 ccm und wäscht durch Dekantieren mit angesäuertem in Eiswasser gekühltem Wasser. K. SEUBERT (*Ann.* 207, (1881) 11). — 3. Darst. von völlig reinem für At.-Gew.-Bestt: Man löst reines Pt in Königswasser, dampft die Lsg. wiederholt mit konz. HCl ein, verd. mit W., konz. unter fortwährendem Einleiten von Cl, fällt mit ungenügender Menge  $NH_4Cl$  und wiederholt dies dreimal mit den jeweiligen Filtraten, glüht die getrockneten Ndd., kocht das Pt mit HCl aus, wäscht mit W., glüht, wägt, löst in Königswasser und dampft mehrmals mit konz. HCl ab, versetzt den Rückstand mit W., dampft im Cl-Strom ein und verd. mit der 25-fachen Menge W., löst die zur Fällung nötige Menge KCl im 25-fachen Gew. W. und gießt die Lsg. unter Umrühren in die mit Eiswasser gekühlte  $PtCl_4$ -Lsg., dekantiert wiederholt mit W., saugt an der Pumpe ab und trocknet bei  $150^\circ$  im Luftbad. W. HALBERSTADT (*Ber.* 17, (1884) 2965). — 4. Man behandelt Platinschnitzel zunächst bei gewöhnlicher Temp., dann bei  $100^\circ$ , solange sich noch etwas löst, mit Königswasser (n.  $HNO_3$ , in der man bei gewöhnlicher Temp. so viel HCl kondensiert wie sich löst), dekantiert die saure Lsg. mit einem Heber, löst

den ungel. Rest des Metalls in derselben Weise, dampft zum Sirup ein, löst das bräunliche Chlorid im fünf- bis sechsfachen Gew. W., schüttelt  $\frac{1}{4}$  Stde. lebhaft mit reinem  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  [s. S. 28 unter 5.], filtriert die nunmehr gelbe Lsg. vom voluminösen bräunlichen Rückstand (viel Ir, Fe und Ca) ab, schüttelt nochmals mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , filtriert, säuert mit  $\text{HCl}$  an, gießt in eine von fremden Metallen befreite gesättigte  $\text{KCl}$ -Lsg., wäscht mit  $\text{KCl}$ -Lsg., bis sich im Waschwasser spektralanalytisch kein Ca mehr nachweisen läßt, schm. das getrocknete  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  mit dem doppelten Gew. eines Gemenges gleicher Teile von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in einem großen Platingefäß bei möglichst niedriger Temp., laugt die M. mit reinem W. aus, digeriert das Ungel. in der Wärme mit verd.  $\text{HCl}$ , solange diese noch Na und K entzieht, und löst in sehr verd. Königswasser (so verd., daß es nur bei  $100^\circ$  angreift), behandelt die Lsg. nochmals mit  $\text{KCl}$ , schm. das  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  von neuem und verfährt wieder wie oben, dampft in einem Ballon aus säurebeständigem Glase zur Trockne, löst den bräunlichen Rückstand in zehnfachen Gew. W., gießt die schön dunkelgelbe Lsg. unter fortwährendem Schütteln in eine überschüssige Lsg. von reinem aus  $\text{KClO}_3$  bereitetem  $\text{KCl}$ , wäscht mit k. W., bis das Waschwasser nach dem Eindampfen und Abkühlen konz.  $\text{PtCl}_4$ -Lsg. nicht mehr fällt, kocht im großen Platinkessel zur Entfernung etwa noch vorhandener leichter löslicher Fremdstoffe eine Stunde lang langsam mit W., dekantiert und wiederholt dieses Auskochen, löst durch Kochen mit den nötigen Mengen W. zuerst  $\frac{1}{3}$  [ $\alpha$ ], dann  $\frac{2}{3}$  [ $\beta$ ] des zurückgebliebenen  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ , läßt die Lsgg. kristallisieren und sammelt und trocknet getrennt diese zwei Fraktionen und die dritte des in dem Kessel zurückgebliebenen Salzes [ $\gamma$ ]. Völlige Trocknung war nicht möglich, vielmehr wurde stets bei der Zers. bei  $180^\circ$  bis  $300^\circ$  W. erhalten. J. S. STAS (*Unterss. über die Gesetze der chem. Proportionen . . .*, übers. von L. Aronstein, Leipzig 1867, 260). — 5. Man gießt eine konz. Lsg. von  $\text{KCl}$  in eine verd. von  $\text{PtCl}_4$ , wäscht den Nd. durch Dekantieren mit W., A. und wieder mit W. aus, bis das Waschwasser kaum noch merklich sauer reagiert, saugt ab und trocknet in der Leere über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , dann im Luftbad bei  $150^\circ$  bis  $160^\circ$ . SEUBERT. — 6. Man verdampft 500 ccm einer [nach Darst. (4) auf S. 301 erhaltenen] etwa 120 g Pt aufweisenden  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ -Lsg. in einer durch Glasstopfen verschlossenen Waschflasche bis etwa zur Hälfte unter Durchleiten von  $\text{Cl}$  (worauf die Lsg. ungefähr 100 g überschüssige  $\text{HCl}$  enthält), filtriert, verd. auf 1 l, gießt die Lsg. in feinem Strahl in eine solche von überschüssigem  $\text{KCl}$  ( $\frac{1}{3}$  mehr als ber.), wobei man den Nd. durch Durchleiten von Luft gründlich aufrührt, saugt ab, wäscht mit W., A. und Ae. und trocknet durch allmähliches Erhitzen auf  $400^\circ$  unter Durchleiten von durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrockneter Luft. W. A. NOYES u. H. C. P. WEBER (*J. Am. Chem. Soc.* 30, (1908) 15). — 7. Aus  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  und  $\text{KOH}$  oder einem K-Salz. [Aeltere Angabe.] — Auf die Wichtigkeit und Schwierigkeit der völligen Entfernung der  $\text{HNO}_3$  vor dem Fällen mit  $\text{KCl}$  bei den Darstt., die Königswasser zum Lösen des Pt verwenden, wiesen hin H. FRECHT (*Z. anal. Chem.* 18, (1879) 509); DITTMAR u. M'ARTHUR; NOYES u. WEBER; E. H. ARCHIBALD, W. G. WILCOX u. B. G. BUCKLEY (*J. Am. Chem. Soc.* 30, (1908) 750).

Eigenschaften des trocknen: Nach (4,  $\alpha$ ) und (4,  $\beta$ ) viel dunkler gelb als nach (4,  $\gamma$ ), STAS (*u. a. O.*, 264); nach (7) citronengelbes Kristallmehl, aus der wss. Lsg. pomeranzenfarbige Oktaeder. [Aeltere Angabe.] Aus verd. Lsg. beim Verdunsten grob kristallinisch, aus konz. fein pulvrig. U. Mk. besteht das grobkristallinische aus gewöhnlich aneinander haftenden Oktaedern, die dünne Platten bilden, das pulvrige aus merkwürdigen sternförmigen Kristallen, A. L. WINTON (*J. Am. Chem. Soc.* 17, (1895) 462), die beide zum regulären System gehören: die großen Kristalle normale

Oktaeder, die pulvrigen zu Stäbchen verzerrt, die sich unter  $90^\circ$ , parallel zu den Richtungen der isometrischen Achsen, schneiden. PENFIELD bei WINTON. Gewöhnlich nur Oktaeder. An den durch mikrochemische Rk. gebildeten Kristallen untergeordnet auch  $\{100\}$  und  $\{110\}$ . Ziemlich vollkommene Spaltbarkeit nach  $o\{111\}$ . P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig 1906, I, 488). — D. 3.694, TSCHERMAK (*Ber. Wien. Akad.* [II] 45, (1862) 608), 3.586, BOEDEKER, 3.499 (D.<sub>4</sub>), ARCHIBALD (*a. a. O.*, 191), 3.344 (gefälltes). H. SCHRÖDER (*Dichtigkeitsmessungen, Heidelberg* 1873, 6; *J. B.* 1879, 32). Ueber das Mol.-Vol. s. R. ROMANIS (*Chem. N.* 49, 273; *J. B.* 1884, 78). — Kann in trockner Luft [in nicht reduzierender Atm., wenn es rein ist, während mit Königswasser dargestelltes schon bei  $250^\circ$  zers. wird, NOYES u. WEBER] ohne Zers. bis auf  $400^\circ$  erhitzt werden. ARCHIBALD (*a. a. O.*, 185). Wird durch heftiges Erhitzen, wobei es höchstens etwas Verknisterungswasser und außerdem nur Cl verliert, zu einem Gemenge von Pt und KCl. BERZELIUS. Erhitzt man nicht bis zum Schmelzen, so zers. sich nur ein Teil, und das abgeschiedene Pt bleibt nach dem Auswaschen mit sd. W. als schwarzes Pulver zurück. Schm. man es dagegen 1 Stunde lang, so ist das gesamte Pt in glänzende Blättchen verwandelt, die sich, im Verhältnis wie das KCl verdampft, zu einem Netze vereinigen. Aber auch nach langem Schmelzen bleibt etwas  $K_2PtCl_6$  unzersetzt, das sich neben dem KCl in h. W. löst. JACQUELAIN (*Ann. Chim. Phys.* 74, (1840) 213; *J. prakt. Chem.* 22, (1841) 22). Beim Glühen in H ist die Zers. vollständig. BERZELIUS. — Addiert (trocken) im Eudiometer kein  $NH_3$ , W. PETERS (*Z. anorg. Chem.* 77, (1912) 183), jedoch langsam, indem es dabei weißlich wird, 11.83 Mol.  $CH_3NH_2$  bzw. 6.193 Mol.  $(CH_3)_2NH$ , behält davon in der Leere 6.052 bzw. 5.176 Mol. und nimmt dann von neuem 5.92 bzw. 0.834 Mol. auf. W. PETERS (*Z. anorg. Chem.* 89, (1914) 197 bzw. 204).

Löslichkeit: Wl. mit blaßgelber Farbe in W. und wss. Säuren, etwas besser l. beim Erhitzen. [Aeltere Angabe.] In 100 T. W. lösen sich bei  $t^\circ$  nach G. KIRCHHOFF u. R. BUNSEN (*Pogg.* 113, 337; *J. B.* 1861, 180):

$t^\circ$	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
T.	0.74	0.90	1.12	1.41	1.76	2.17	2.64	3.19	3.79	4.45	5.18

Nach CROOKES (*Chem. N.* 9, 205; *J. B.* 1864, 256) lösen 100 T. W. bei  $15^\circ$  0.926, bei  $100^\circ$  5.26 T. Salz. Löslichkeit bei  $t^\circ$  in 100 g W. nach ARCHIBALD, WILCOX u. BUCKLEY (*a. a. O.*, 752) [Kurve im Original]:

$t^\circ$	2	16	25	35	48	59	68	78	92
g	0.4812	0.6718	0.8641	1.132	1.745	2.396	2.913	3.589	4.484

Lösungswärme — 13760 cal. THOMSEN (*a. a. O.*, 441). Es lösen sich in je 100 Gew.-T. W. 0.628, in 5% ig. HCl 0.662, in 5% ig.  $PtCl_4$ -Lsg. 0.233, in  $PtCl_4$ -Lsg., die auf 1 ccm 0.05 g freie HCl und 0.05 g Pt enthält, 0.168, in  $H_2SO_4$ , die  $\frac{1}{2}SO_3 = 40$  g auf 1 l enthält, 0.900. DITTMAR u. M'ARTHUR (*a. a. O.*, 609). Weniger l. in KCl-Lsg. als in W., in gesättigter fast gar nicht, SCHRÖTER (*Ber. Wien. Akad.* [II] 50, 268; *J. B.* 1864, 182), unl. in KCl. GIBBS (*Am. J. sci. (Sill.)* [2] 31, (1861) 70). In wss. KCl und NaCl der Konz.  $p_1$  und  $p_2$  (g-Mol. auf 1 l) lösen sich bei  $20^\circ$  ( $p_1$ ) bzw.  $16^\circ$  ( $p_2$ ) nach ARCHIBALD, WILCOX u. BUCKLEY (*a. a. O.*, 757) [ $c = g$   $K_2PtCl_6$  auf 100 g Lsg.; Kurve und Theoretisches im Original]:

$p_1$	0.000	0.200	0.250	0.500	1.000	2.000	3.000	4.000	gesättigt
c	0.7742	0.0236	0.0207	0.0109	0.0046	0.0045	0.0043	0.0042	0.0034
$p_2$	0.000	0.050	0.100	0.250	0.500	0.750	1.000	2.000	
c	0.672	0.700	0.729	0.758	0.775	0.791	0.805	0.834	

— Sll. in mäßig w. wss.  $Na_2S_2O_3$ , das mit etwas NaOH versetzt ist. C. HIMLY (*J. Pharm.* 2, (1842) 430; *Ann.* 43, (1842) 152). — Unl. in Ae.



und Methylalkohol. P. ROHLAND (*Z. anorg. Chem.* 15, (1897) 415, 416). Bei 66° sd. Methylalkohol löst 0.072 g auf 1 l bei 20°. M. PÉLIGOT (*Monit. scient.* [4] 6, (1892) I, 873). Die Löslichkeit (g  $K_2PtCl_6$ ) in Methylalkohol ( $c_1$ ) und Aethylalkohol ( $c_2$ ) der Konz. p (% des A. in W.) beträgt bei 20° nach ARCHIBALD, WILCOX u. BUCKLEY (*a. a. O.*, 755) [Kurve im Original]:

p	0.00	5.00	10.00	20.00	30.00	40.00
$c_1$	0.7742	0.535	0.412	0.2642	0.1831	0.1165
$c_2$	0.7742	0.491	0.372	0.218	0.134	0.076
p	50.00	60.00	70.00	80.00	90.00	100.00
$c_1$	0.0625	0.0325	0.0182	0.0124	0.0038	0.0027
$c_2$	0.0491	0.0265	0.0128	0.0085	0.0025	0.0009

L. in 12083 T. A. von 97.5 %, 3775 T. von 76 %, 1053 T. von 55 %, R. FRESSENIUS (*Anleit. zur quant. chem. Analyse, Braunschweig 1846; Ann.* 59, (1846) 117), in 42600 T. abs., 37300 T. 96 %ig., 26400 T. 80 %ig. A., H. PRECHT (*Z. anal. Chem.* 18, (1879) 514), bei Ggw. von etwas HCl in 1835 T. A. von 76 %. FRESSENIUS. — Löslichkeit ( $c = g$  in 100 g der Lsg.) in A. der Konz. p (% A. in W.) nach PÉLIGOT [angegeben von ARCHIBALD, WILCOX u. BUCKLEY nach den Kurven, in denen PÉLIGOT seine Ergebnisse niederlegte]:

p	0.00	10.00	20.00	30.00	40.00	50.00	60.00	70.00	80.00	90.00
c	0.75	0.5	0.35	0.28	0.14	0.12	0.08	0.06	0.05	0.02

In Isobutylalkohol der Konz. 8.20 und in gesättigtem lösen sich 0.625 und 0.318 g  $K_2PtCl_6$ . ARCHIBALD, WILCOX u. BUCKLEY (*a. a. O.*, 755).

Eigenschaften der Lösungen:  $D_4^{20}$  und Mol.-Vol.  $v_m$  der wss. Lsg. mit p %  $K_2PtCl_6$  nach I. TRAUBE (*Z. anorg. Chem.* 8, (1895) 38):

p	0.874	0.919	0.930
$D_4^{20}$	1.00408	1.00445	1.00457
$v_m$	163.5	159.9	157.6

— Lichtbrechungskoeffizient  $\mu$  einer 13.375 %ig. Lsg. (mit  $D_4^{17.3} = 1.11225$ ) für Li 1.34770, Na 1.35021; Mol.-Refraktion für Na  $\frac{\mu-1}{D}$  M (wo M = Mol.-Gew.) = 80.5. Danach liegt in der Verb. die Atomrefraktion des Pt bei 24.7. [Näheres im Original.] N. KURNAKOFF (*J. prakt. Chem.* [2] 52, (1895) 515). — Magnetische Suszeptibilität (bezogen auf die Einheit der M.)  $m = -0.393 \times 10^{-3}$ , molekularer Magnetismus  $s = -191 \times 10^{-6}$ . E. FEYTS (*Compt. rend.* 152, (1911) 710). — Mol. Leitfähigkeit ( $\mu$ ) einer 1 g Mol. auf 1000 l enthaltenden Lsg. bei 25° 256.8, A. WERNER u. A. MIOLATI (*Z. physik. Chem.* 14, (1894) 507), von Lsgg. der Verd.  $v$  (l auf 1 g-Aeq.) nach P. WALDEN (*Z. physik. Chem.* 2, (1887) 76):

$v$	32	64	128	256	512	1024
$\mu$	108.5	114.4	119.1	122.7	125.7	125.4

Befindet sich (auf Grund von Diffusionsversuchen [Näheres im Original]) in der wss. Lsg. als Doppelsalz. FR. RÜDORFF (*Ber.* 21, (1888) 3048).

Die Lsg. wird nach W. A. NOYES (mit WEBER) beim Kochen sauer, sehr langsam bei gewöhnlicher Temp. ARCHIBALD, WILCOX u. BUCKLEY (*a. a. O.*, 752). Während Erhitzen eine Lsg. in 1000 T. W. in 1 bis 2 Stdn. nicht merklich verändert, trübt es eine Lsg. in 10000 T. W. fast sofort und immer mehr, bis sie nach einigen Stunden fast undurchsichtig geworden ist. Erhitzt man unter zeitweiser Zugabe von W. noch einige Tage weiter, so bildet sich (schneller bei größerem Wasserzusatz) ein Nd. und die Fl. wird teilweise klar. Die Gleichungen der Rk. sind  $K_2PtCl_6 = 2KCl + PtCl_4$  und

$2\text{PtCl}_4 + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{PtCl} + 6\text{HCl} + 3\text{H}_2\text{O}_2$ . [Ueber  $\text{PtCl}_x\text{H}_2\text{O}$  s. S. 286.] E. SONSTADT (*Proc. Chem. Soc.* **14**, (1898) 25). Aehnlich, doch schwächer, wie Erhitzen, wirkt direktes Sonnenlicht auf verd. Lsg. ein. SONSTADT (*a. a. O.*, 179). — KOH und wenig W. bilden beim Erhitzen eine klare Fl., die sich erst bei beginnendem Glühen unter Abscheidung von  $\text{PtO}_2$  zers. Die h. gesättigte Lsg. in KOH scheidet nach dem Erkalten erst auf Zusatz von HCl das Salz wieder ab. H. ROSE. — Die h. verd. Lsg. gibt mit einer eben-solchen von 4 Mol.  $\text{KNO}_2$  eine gelbe Fl., die beim Erhitzen nitrose Dämpfe entwickelt und trotz starker Konz. beim Erkalten keinen Nd. gibt, das Pt also im Zustande von sll. Chloronitro-Verbb. enthalten muß. Erst nach langem Konz. fällt  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2$  aus, vermengt mit überschüssigem KCl, das die gleiche Löslichkeit hat und daher schwierig zu trennen ist.  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$  liefert reines  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2$ . M. VÉZES (*Ann. Chim. Phys.* [6] **29**, (1893) 176). — Die Lsg. in wss.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  bildet in der Siedehitze  $\text{PtS}_2$  und freie  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Ist  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  überschüssig, so fällt HCl das Pt beim Erwärmen vollständig aus. HIMLY. —  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. zers. sehr wenig, A. L. WINTON u. H. J. WHEELER (*Chem. N.* **77**, 263; *C.-B.* 1898 II, 315), je nach der Temp. und Dauer der Einw. mehr oder weniger bedeutend. FINKENER bei H. HAEFCKE (*Chem. Ztg.* **20**, 88; *C.-B.* 1896 I, 726). [S. hierzu und überhaupt zum chemischen Verhalten des  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  die unter b) auf S. 234 angegebene Literatur.] Ueberschüssiges fein verteiltes Co reduziert zu einem schwarzen Pulver von metallischem Pt. [Näheres im Original.] L. PIGEON (*Ann. Chim. Phys.* [7] **2**, (1894) 466).

Analysen: Aus h. W. umkrist. enthält O anstelle eines Teils des Cl. [Ausführliche Angaben im Original.] DITTMAR u. M'ARTHUR (*a. a. O.*, 581). Kann unter gewissen Umständen (besonders bei Ggw. von N-Verbb.) mit  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)\text{Cl}_6$  [S. 779] verunreinigt sein, ohne daß das im Aussehen der Verb. oder an den Analysenzahlen [die ber. sehr nahe beieinander liegenden Werte für beide Verbb. s. im Original] erkennbar wird. M. VÉZES (*Compt. rend.* **110**, (1890) 758).

Berechnet	SEUBERT.		HALBERSTADT.			
	nach (2, c) u. (5)	(3, $\alpha$ )	Geunden		(3, $\beta$ )	
Pt	40.51	40.076	40.103	40.105	40.101	40.090
KCl	30.52	30.621	30.661	30.673	30.699	30.656
			HALBERSTADT.		BERZELIUS.	
			(3, $\delta$ )	(7)	(7)	
2KCl	149.2	30.52	30.676	30.58	29.06	
Pt	198	40.51	40.121	40.43		
4Cl	142	28.97		28.99		
2KCl, PtCl <sub>4</sub>	489.2	100.00		100.00		

Der Wert von SEUBERT ist das Mittel aus 8 Bestt. zwischen 30.621 und 30.728. — Die Werte von HALBERSTADT sind sämtlich Mittelwerte aus mehreren für At.-Gew.-Bestt. ausgeführten Analysen. — Völlig reines, zu At.-Gew.-Bestt. verwendetes enthält 67.097 T. Pt auf 100 T.  $\text{K}_2\text{Cl}_6$ . ARCHIBALD (*a. a. O.*, 192).

VP. Platin, Kalium, Chlor und Sauerstoff. A. *Kaliumtrichlorplatoat*.  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{OH})\text{Cl}_3$ . — Man neutralisiert  $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})\text{Cl}_3$ -Lsg. mit KOH und verdunstet über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zum Sirup. — Fast schwarze Nadelchen. [Nicht analysierbar.] A. MIOLATI u. N. PENDINI (*Z. anorg. Chem.* **33**, (1903) 266).

B. *Kaliumpentachlorplatinat*.  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{OH})\text{Cl}_5$ . — Man gibt in konz. Lsgg. KFl zu  $\text{PtCl}_4$  und trocknet auf Ton. — Gelber amorpher, in W. ll. Nd. — Gef. 31.73% KCl, 41.73 Pt, 36.73 Cl (ber. 31.92, 41.68, 37.93). O. RUFF mit W. JEROCH (*Ber.* **46**, (1913) 925).

VI<sup>c</sup>. Platin, Kalium, Chlor und Stickstoff. A. *Kaliumplatinchloride mit Ammoniak*. a) *Kaliumplatochlorid-Ammoniak*.  $\text{KPtCl}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . — S. die Verb.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]\text{K} \cdot \text{H}_2\text{O}$  bei den Monamminplatosalzen (Platiaken), S. 647.

b) *Kaliumplatinichlorid-Ammoniak*.  $\text{KPtCl}_5 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]\text{K} \cdot \text{H}_2\text{O}$  bei den Monamminplatinisalzen (Platiaken), S. 737.

B. *Kaliumnitrosochloroplatinat*.  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO})\text{Cl}_5$  (?) — Ist  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)\text{Cl}_5$  [S. 779]. M. VÈZES (*Compt. rend.* 110, (1890) 758).

C. *Kaliumplatinnitritchloride*. Bzw. *Kaliumplatinchloronitrite*. C<sup>1</sup>. *Kaliumplatonitritchloride*. a)  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_3\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . — Man erhitzt eine Lsg. von 1 Mol.  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$  mit 1 Mol. verd. HCl, wobei die Fl. grün wird und reichlich nitrose Dämpfe entwickelt, verdunstet nach Aufhören der Entw. der Dämpfe allmählich, läßt die stark konz. Lsg. erkalten und trocknet auf Filtrierpapier. — Blaßgelbe glänzende Blättchen, u. Mk. in Form eines Parallelogramms mit dem spitzen Winkel 72° bis 73°. Wirkt auf das polarisierte Licht mit einer Auslöschungsschiefe von 15° bis 17° zu einer der Seiten des Parallelogramms. Luftbeständig. — Verwittert bei 100°, indem es gelber wird und das  $\text{H}_2\text{O}$  verliert. Schm. bei höherer Temp., entwickelt nitrose Dämpfe und hinterläßt ein Gemenge von Pt, KCl und  $\text{KNO}_2$ . — Sll. in W., in etwa der dreifachen Menge k., der doppelten h. Die gelbe Lsg. ist sehr beständig; verliert selbst in langer Zeit bei etwa 100° nicht merklich N.  $\text{KNO}_2$  bildet leicht  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$ . Ueberschüssiges Cl führt in der Hitze unter Entw. nitroser Dämpfe in  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  über. Eine kleine Menge Chlorwasser bildet  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_3\text{Cl}_5$ . HCl in kleiner Menge verwandelt in  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_3\text{Cl}_2$ . M. VÈZES (*Compt. rend.* 115, (1892) 44 [I]; *Ann. Chim. Phys.* [6] 29, (1893) 178 [II]).

		VÈZES.						
2K	78.2	16.22			15.90	16.30	16.24	
Pt	194.5	40.33	40.14	40.24	40.48	40.44	40.24	
3N	42.0	8.71						8.64
6O	96.0	19.91						
Cl	35.5	7.36						7.03
2H <sub>2</sub> O	36.0	7.47	7.59	7.53	7.33	7.42	7.50	7.55 7.48
<hr/>		<hr/>						
$\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_3\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	482.2	100.00						

b)  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2$ . — 1. Man konz. das goldgelbe Gemisch der Lsgg. von  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  und  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$  stark, läßt erkalten und preßt zwischen Papier. VÈZES (I, 44; II, 180). — 2. Man kocht die Lsgg. äq.-mol. Mengen von  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , filtriert und konz. stark. VÈZES (*Bull. soc. chim.* [3] 27, (1902) 935). — Gelbe auf das polarisierte Licht wirkende Nadeln. VÈZES. Monoklin prismatisch.  $a : b : c = 0.5538 : 1 : 0.3074$ .  $\beta = 103^\circ 51'$ . Dünne Nadeln von  $m\{110\}$  bis  $b\{01\}$ , selten mit  $q\{011\}$ .  $(110) : (110) = 56^\circ 32'$ ,  $(011) : (0\bar{1}1) = 33^\circ 14'$ ,  $(011) : (110) = 70^\circ 10'$ ,  $(011) : (\bar{1}10) = 93^\circ 49'$ . Ohne deutliche Spaltbarkeit. Auf  $\{010\}$  bildet eine Auslöschungsschiefe 4° zur c-Achse im stumpfen Winkel  $\beta$ . H. DUFET (*Bull. soc. franç. minér.* 15, (1892) 206). S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig 1908, II, 37). An der Luft unveränderlich. Verliert bei 100° kein  $\text{H}_2\text{O}$ . Schm. bei Dunkelrotglut, gibt nitrose Dämpfe ab und hinterläßt Pt und KCl. L. in etwa dem dreifachen Gew. k., dem doppelten h. W. Die Lsg. ist sehr beständig. Ueberschüssiges Cl oder HCl (diese meist erst nach wiederholter Behandlung quantitativ) wandelt unter Entw. nitroser Dämpfe in Chloroplatinat um.  $\text{KNO}_2$  bildet zuerst a), dann Kaliumplatonitrit. VÈZES.

			VÈZES.	
			(1)	(2)
		nach		
2K	78.2	17.96	18.34	
Pt	194.5	44.65	44.51	44.79
2N	28.0	6.40		7.08 6.29
4O	64.0	14.69		
2Cl	71.0	16.30	15.06	KCl 34.05
$K_2Pt(NO_2)_2Cl_2$		435.7	100.00	

c)  $K_2Pt(NO_2)Cl_3$ . (?) — Konnte entsprechend wie b) aus 3 Mol.  $K_2PtCl_4$  und 1 Mol.  $K_2Pt(NO_2)_4$  nicht erhalten werden. Es entsteht  $K_2Pt(NO_2)_2Cl_2$ , und 1 Mol.  $K_2PtCl_4$  bleibt unverändert. A. MIOLATI (*Atti dei Linc. Rend.* [5] 5, (1896) II, 144; *Z. anorg. Chem.* 14, (1897) 239).

C<sup>2</sup>. *Kaliumplatininitritchloride*. a)  $K_2Pt(NO_2)_4Cl_2$ . — Man leitet Cl durch wss.  $K_2Pt(NO_2)_4$ , C. W. BLOMSTRAND (*Ber.* 2, (1869) 204; *J. prakt. Chem.* [2] 3, (1871) 214; *Bull. soc. chim.* [2] 13, (1870) 144), A. MIOLATI u. I. BELLUCCI (*Gazz. chim. ital.* 30, (1900) II, 596), in lauwarmer gesättigter Lsg. und trocknet zwischen Filtrierpapier. M. VÈZES (*Compt. rend.* 112, (1891) 616; II, 182). — Hellgelbe kurze Prismen, BLOMSTRAND, die auf polarisiertes Licht wirken und isomorph mit der Br-Verb. sind. VÈZES. Monoklin prismatisch.  $a : b : c = 1.021 : 1 : 1.322$ .  $\beta = 102^\circ 16'$ . Pseudooktaedrische Kombination von  $o\{111\}$  und  $\omega\{1\bar{1}\bar{1}\}$ , mit  $b\{010\}$ ,  $a\{100\}$  und  $c\{001\}$ .  $(111) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = *83^\circ 5'$ ,  $(111) : (100) = *47^\circ 4'$ ,  $(111) : (100) = *56^\circ 15'$ ,  $(111) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = 76^\circ 41'$ . Auf b bildet eine Schwingungsrichtung  $22^\circ$  mit der c-Achse im spitzen Winkel  $\beta$ . DUFET (*a. a. O.*, 214). S. a. GROTH (*a. a. O.*, 54). — An der Luft unverändert. Verliert bei  $100^\circ$  kein  $H_2O$ . Schm. bei Dunkelrotglut, entwickelt nitrose Dämpfe und hinterläßt Pt und KCl. VÈZES. — Swl. in Wasser. MIOLATI u. BELLUCCI L. in etwa dem 40-fachen Gew. k. W., dem 20-fachen sd. W. Unl. in A.. Die gelbe wss. Lsg. ist ziemlich beständig; entwickelt bei langem Erhitzen auf etwa  $100^\circ$  nitrose Prodd.; läßt sich konz., ohne zunächst einen Nd. zu liefern; endlich erhält man  $K_2Pt(NO_2)_2Cl_2$ , mit einigen roten Nadeln von saurem Kaliumtriplatqhexanitrit. Erhitzen mit überschüssigem A. reduziert unter reichlicher Entw. von Gas, in dem deutlich Aldehydgeruch nachweisbar ist. Die jetzt lebhaft gelbe Lsg. läßt sich stark konzentrieren und gibt beim Erkalten  $K_2Pt(NO_2)_2Cl_2$ . Ueberschüssiges Cl oder HCl wandelt unter Entw. nitroser Dämpfe (langsam in der Kälte, schnell in der Wärme) in Chloroplatinat um. — Wl. in KCl- und in  $KNO_2$ -Lsgg. Kochen mit überschüssigem  $KNO_2$  zers.: die farblose Fl. setzt  $K_2Pt(NO_2)_4$  ab. VÈZES.

		VÈZES.			
2K	78.2	14.82	14.90	14.89	14.93
Pt	194.5	36.86	37.26	36.43	36.92 36.94
4N	56.0	10.61			10.86
8O	128.0	24.26			
2Cl	71.0	13.45			11.15 12.72
$K_2Pt(NO_2)_4Cl_2$		527.7	100.00		

b)  $K_2Pt(NO_2)_3Cl_3$ . — Man läßt in wss. Lsg. 2 At. Cl auf 1 Mol.  $K_2Pt(NO_2)_3Cl$  wirken und trocknet zwischen Filtrierpapier. — Lebhaft gelbe prismatische auf polarisiertes Licht wirkende Kristalle. An der Luft und bei  $100^\circ$  unverändert. Wird beim Erhitzen auf Dunkelrotglut braun, entwickelt nitrose Dämpfe und Cl und hinterläßt Pt und KCl. Sll. in W. Die gelbe Lsg. ist beständig und verliert selbst in langer Zeit bei  $100^\circ$  keinen N. Ueberschüssiges Cl oder HCl wandelt, besonders in der Hitze, unter Entw. nitroser Dämpfe in  $K_2PtCl_6$  um. VÈZES (I, 44; II, 185).

	VÉZES.				
2K	78.2	15.12	15.38	15.32	15.16
Pt	194.5	37.62	38.21	38.12	38.68
3N	42.0	8.12			
6O	96.0	18.56			
3Cl	106.5	20.58			
					8.02

21.05

$K_2Pt(NO_2)_3Cl_3$  517.2 100.00

c)  $K_2Pt(NO_2)Cl_5 \cdot H_2O$ . — In der ersten Publikation als *Kaliumnitrosochloroplatinat*,  $K_2Pt(NO)Cl_5$ , aufgefaßt. — Man gibt einen großen Ueberschuß reiner HCl in eine konz. lauwarme Lsg. von  $K_2Pt(NO_2)_4$ , filtriert die grüne Lsg. nach Abscheidung des Salzes schnell durch Asbest und trennt von der Mutterlauge auf porösem Porzellan. — Lebhaft gelbes kristallinisches Pulver. Sieht genau so aus wie in demselben Zustande der Verteilung gefälltes  $K_2PtCl_6$ , wirkt aber u. Mk. auf polarisiertes Licht. Wenig beständig. Verwittert langsam in k. trockner Luft, schnell bei  $100^\circ$  unter Abgabe des  $H_2O$ . Bei Dunkelrotglut zers. unter Entw. nitroser Dämpfe und Hinterlassung von Pt und KCl. L. in W. unter Zers., langsam in der Kälte, schnell in der Hitze. Die gelbe Fl. scheidet  $K_2PtCl_6$  ab und wird gleichzeitig sauer (Methylorange), indem sie sich an  $K_2Pt(NO_2)_2Cl_2$  anreichert. Cl und HCl verwandeln schnell in  $K_2PtCl_6$ . VÉZES (*Compt. rend.* 110, (1890) 757; I, 44; II, 186).

VÉZES.

2K	78.2	15.76	15.67	15.83	16.00	15.88	15.74					15.73
Pt	194.5	39.20	38.57	39.00	39.29	38.55	38.89	39.52	39.50	39.30		38.78
N	14.0	2.82										3.56
2O	32.0	6.45										3.04
5Cl	177.5	35.77						34.73	34.54	34.78		

$K_2Pt(NO_2)Cl_5$  496.2 100.00  
 $H_2O$  3.50 2.98

D. *Kaliumplatonitrit-Chlorwasserstoff*.  $K_2Pt(NO_2)_4 \cdot HCl$ . — Man behandelt unter Abkühlung fein gepulvertes  $K_2Pt(NO_2)_4$  mit stark konz. HCl und saugt, wenn die ganze M. homogen grün geworden ist (nach etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde), von der überschüssigen HCl auf Ton ab. — Grün. Beständig. In der Leere über CaO lange unverändert. Verliert bei  $150^\circ$  HCl und wird rot. Wenig W. löst mit grüner Farbe. Aus der Lsg. krist. beim Verdunsten  $K_2Pt(NO_2)_3Cl$ . Viel W. löst. A. MIOLATI (*Atti dei Linc.* [5] 5, (1896) II, 358).

MIOLATI.

	Berechnet	Gefunden				
K	15.85	15.75	15.68	15.82	15.84	
Pt	39.46	39.27	39.49	39.37	39.43	
HCl	7.37				7.25	7.53

VI<sup>a</sup>. Platin, Kalium, Chlor und Schwefel. A. *Kaliumchlorid-Kaliumplatoplatinisulfat*.  $KCl \cdot KPt(SO_4)_2$ . (?) — Man versetzt die Lsg. von 1 Mol.  $Pt_2O_3 \cdot 3SO_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 11.5H_2O$  mit 2 Mol. HCl und fällt mit KOH. — Rhomboidale Lamellen. Sehr unbeständig. Konnte nicht analysiert werden. M. BLONDEL (*Ann. Chim. Phys.* [8] 6, (1905) 117).

B. *Kaliumplatosulfitchlorid*. Bzw. *Kaliumplatochlorosulfid*. a) *Mit Ammoniumkaliumsulfid*.  $(NH_4)KSO_3 \cdot KPt(SO_3)Cl \cdot 3H_2O$ . — Man löst  $(NH_4)_2PtCl_4$  in  $(NH_4)HSO_3$  unter gelindem Erwärmen zur farblosen Fl., die bei vorsichtigem Verdunsten farblose Prismen, vielleicht von  $(NH_4)HSO_3 \cdot Pt(HSO_3)Cl \cdot 4H_2O$  (gef.  $40.5^\circ$ , Pt. ber.  $40.7^\circ$ ) liefert, neutralisiert die Lsg. dieser Prismen mit  $K_2CO_3$ , wobei  $CO_2$

entweicht, verdunstet und trocknet neben  $H_2SO_4$ . — Farblose lebhaft glänzende Prismen. Bei  $100^\circ$  wasserfrei. Sehr zerfließlich. K. BIRNBAUM (*Ann.* 159, 120; *J. B.* 1871, 348).

BIRNBAUM.			
$NH_4$	18	3.31	
2K	78.2	14.38	13.8
Pt	198	36.42	36.1
2SO <sub>3</sub>	160	29.43	30.1
Cl	35.5	6.53	6.7
3H <sub>2</sub> O	54	9.93	9.9
<hr/>			
$(NH_4)_2K_2Pt(SO_3)_2Cl, 3H_2O$	543.7	100.00	

b) *Mit Ammoniumchlorid.*  $2NH_4Cl, KPt(SO_3)Cl$ . — Man neutralisiert die wss. stark saure Lsg. von  $2NH_4Cl, Pt(HSO_3)Cl$  [s. 315] mit  $K_2CO_3$ , verdunstet neben  $H_2SO_4$ , preßt die kristallinisch-faserige M. zwischen Papier und krist. aus Wasser um. — Orangegelbe rhombische Kristalle. Sehr zerfließlich. — Gef. 8.8% K, 42.4 Pt (ber. 8.54, 42.99). K. BIRNBAUM (*Ann.* 152, 142; *J. B.* 1869, 295 [I]).

c) *Mit Kaliumchlorid.*  $2KCl, KPt(SO_3)Cl$ . — Man erwärmt  $K_2PtCl_6$  mit etwas überschüssigem konz. wss.  $SO_2$  auf dem Wasserbade, läßt die gelbe Fl. neben  $H_2SO_4$  verdunsten, filtriert von  $KHSO_3$ -Kristallen ab und versetzt die selbst bei Sirupdicke nicht kristallisierende Mutterlauge mit KCl. — Orangegelbe Kristalle. Ganz ähnlich der Verb. b). Zerfließlich. BIRNBAUM (I, 145).

BIRNBAUM.			
3K	117.3	23.38	
Pt	198	39.46	39.09
SO <sub>3</sub>	80	15.94	15.90
3Cl	106.5	21.22	21.50
<hr/>			
$K_3Pt(SO_3)Cl_3$	501.8	100.00	

C. *Platoamido- und -Imidosulfonat-Verbindungen.* a) *Kaliumchlorid-Platoamid-sulfonat.*  $2KCl, Pt(SO_3 \cdot NH_2)_2$ . — Ist *Kaliumdichlorodisulfamino-platinit* mit der Formel  $K_2 \left[ \begin{array}{c} Cl \\ \diagup \quad \diagdown \\ Pt \\ \diagdown \quad \diagup \\ NH_2 \cdot SO_3 \end{array} \right] \begin{array}{c} SO_3 \cdot NH_2 \\ \diagdown \\ Cl \end{array}$ . —  $\alpha$ ) *Trans-Verbindung.* *Wasserfrei.* — Bei Einw. von mehr als 2 Mol. Amidosulfonsäure auf 1 Mol.  $K_2PtCl_4$ . Am besten gibt man zur Lsg. von 5 g  $K_2PtCl_4$  in 30 ccm W. 5 g  $NH_2 \cdot SO_3H$  in 30 ccm W., läßt einen Tag stehen, filtriert von der abgeschiedenen isomeren cis-Verb. [s.  $\beta$ ] ab und läßt noch 1 oder 2 Tage stehen. Schneller, wenn man  $NH_2 \cdot SO_3H$  mit  $K_2PtCl_4$  bei Wasserbadwärme reagieren und nach 2 bis 3 Stunden, wenn die Lsg. kanariengelb geworden ist, erkalten läßt. — Fast farblose stark verfilzte Nadeln mit schiefer Auslöschung und schwacher Doppelbrechung; nach dem Umkristallisieren aus W. kleine wetzsteinähnliche, oft sternförmig übereinander gelegte Kristalle, die doppelbrechend parallel den Diagonalen auslöschen. — Swl. in k. W. (1 T. in 342 T. W. von  $21^\circ$ ), leichter l. in w. W. Die wss. Lsg. reagiert neutral und gibt mit  $AgNO_3$  einen hellgelben flockigen, in verd.  $HNO_3$  ll. Nd. Die Verb. löst sich in Lauge mit intensiv goldgelber Farbe und fällt aus der Lsg. auf Zusatz von Säure wieder unverändert aus. Pyridin bildet  $trans-[Pt(C_5H_5N)_2Cl_2]$  [s. 554.] H. KIRMREUTHER (*Ber.* 44, (1911) 3118). S. a. L. RAMBERG u. ST. KALLENBERG (*Ber.* 45, (1912) 1512).

	Berechnet		KIRMREUTHER. Gefunden	
	K	14.55		
Pt	36.38	36.34	35.79	
S	11.89			11.64
Cl	13.24		12.94	

$\beta$ ) *Cis-Verbindung.* Mit 2 Mol.  $H_2O$ . — Man gibt zur filtrierten k. Lsg. von 5 g  $K_2PtCl_4$  in 30 ccm W. 2 g  $NH_2SO_3H$  in 10 ccm W., läßt einen Tag stehen, filtriert und wäscht mit W. — Gelbe große zu krustigen Gebilden verwachsene Kristalle, u. Mk. Tafeln mit guter Begrenzung, schwach pleochroitisch, stark doppelbrechend, parallel den Diagonalen auslöschend, von mittlerem Brechungsvermögen und guter Spaltbarkeit. Manche Kristalle zeigen natürliche scharf ausgebildete Aetzfiguren. Wahrscheinlich rhombisch. — Hält das  $H_2O$  sehr fest gebunden: Verwittert in der Leere über  $P_2O_5$  nur ganz langsam; gibt bei  $90^\circ$  nur 1 Mol.  $H_2O$  ab, das zweite erst über  $130^\circ$ . Trocknes Erhitzen zers. ruhig, wobei  $SO_2$  entweicht und ein weißes Sublimat erhalten wird, das beim Erwärmen mit Alkalihydroxyd  $NH_3$  abgibt. — L. in 38 T. W. von  $21^\circ$ . Die gelbe wss. gesättigte k. Lsg. reagiert neutral, wird durch  $BaCl_2$  nach dem Ansäuern mit verd.  $HCl$  nicht gefällt und gibt mit  $AgNO_3$  in reichlicher Menge ein gelbes flockiges in verd.  $HNO_3$  ll. Silbersalz, das aus der Lsg. allmählich wieder ausfällt.  $HClO_4$  scheidet das K sofort ab. — W. Alkalihydroxyd löst sehr leicht mit intensiv goldgelber Farbe. Die Lsg. läßt beim Ansäuern die Verb. unverändert in gelben Tafeln von rhombischem Umriß wieder fallen. L. in  $NH_3$ ; die Lsg. entfärbt sich langsam in der Kälte, schneller beim Anwärmen unter B. von  $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ . Entsprechend bildet Pyridin (nicht cis- sondern)  $trans-[Pt(C_5H_5N)_2Cl_2]$  [S. 554] (eine häufig auftretende Konfigurationsänderung beim Eintritt neuer Gruppen in das komplexe Radikal). KIRMREUTHER (*a. a. O.*, 3117). S. a. RAMBERG u. KALLENBERG.

	Berechnet		KIRMREUTHER. Gefunden	
	K	13.63		13.41
Pt	34.09	34.58	33.88	
S	11.20			11.07
Cl	12.41	12.37		
$H_2O$	6.29			6.17

b) *Kaliumchlorid-Kaliumplatoimidosulfonat.*  $2KCl, K_2Pt(SO_3)_2(NH)_2$ . — Ist *Tetrakaliumdichlorodiiminisulfonplatinit.*  $K_4[Cl_2Pt(NH_2SO_3)_2]$ . — *Trans-Verbindung.* — Man versetzt die Aufschwemmung von 1 g der Verb. a,  $\alpha$ ) in wenig W. mit etwas mehr reinstem wss.  $KOH$  als zur Lsg. nötig ist, setzt abs. A. zu, läßt abkühlen, wobei die aus der goldgelben Lsg. abgeschiedenen öligen Tropfen zu einer kristallinischen M. erstarren, wäscht mehrmals mit abs. A., danach mit Ae. und trocknet in der Leere. — Kräftig gelbe radialstrahlig zusammengesetzte doppelbrechende Prismen. Ll. in W. zu einer tief gelben, infolge weit gehender Hydrolyse alkal. reagierenden Lsg., aus der beim Ansäuern mit verd.  $HCl$  wieder die fast farblose Verb. a,  $\alpha$ ) ausfällt. KIRMREUTHER (*a. a. O.*, 3119).

	Berechnet		KIRMREUTHER. Gefunden	
	K	25.49		25.71
Pt	31.86		31.67	30.95
Cl	11.60			10.80

VII. Platin, Kalium und Brom. A. *Kaliumplatinbromide*. a) *Kaliumplatinbromid*. Bzw. *Kaliumbromoplatininit*.  $K_2PtBr_4$ .  $\alpha$ ) *Wasserfrei*. — B. s. unter  $\beta$ ). — Bildungswärme aus Pt, 2Br und 2KBr 32310 cal. J. THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 15, (1877) 453). Lösungswärme — 10630 cal. THOMSEN (*a. a. O.*, 445).

$\beta$ ) *Mit 2 Mol.  $H_2O$* . — 1. Man kocht 1 Mol.  $K_2PtCl_4$  und 4 Mol. NaBr mit so wenig W., daß der größte Teil des durch die Zers. gebildeten NaCl ausgeschieden wird, trennt die h. Fl. auf dem Saugfilter vom NaCl und kühlt stark ab. Durch weiteres wiederholtes Eindampfen, Filtrieren und Abkühlen gewinnt man neue Mengen der Verb., die man zuletzt vereinigt und durch Umkristallisieren reinigt. THOMSEN (*a. a. O.*, 299). — 2. Man erwärmt 115.5 g  $K_2PtBr_6$  auf dem Wasserbade mit der vierfachen Menge W. und 28.3 g  $K_2C_2O_4$ , engt auf dem Wasserbade zu einem Gesamtgewicht von 218 g ein, läßt über Nacht stehen, saugt die Verb. ab und trocknet an der Luft. Ausbeute 44 g. Da man aus der Mutterlauge die noch darin vorhandenen Mengen Pt durch Einengen nur als ein Gemisch von  $K_2PtBr_4$  mit KBr erhalten würde, verwandelt man durch Br wieder in  $K_2PtBr_6$  (53.5 g), das nach Behandlung mit 13.2 g  $K_2C_2O_4$  und Eindampfen bis auf einen Gehalt von 40 g W. 22 g  $K_2PtBr_6 \cdot 2H_2O$  liefert. Die Mutterlauge hiervon gibt mit Br 25 g  $K_2PtBr_6$  und dieses beim Kochen mit 6.1 g  $K_2C_2O_4$  und Einengen, bis nur noch 20 g W. anwesend sind, weitere 9 g der Verb. Danach erhält man eine Gesamtausbeute von 75 g, entsprechend 82%. E. BILLMANN u. A. C. ANDERSEN (*Ber.* 36, (1903) 1566). — Fast schwarze große Kristalle (anscheinend rhombische Oktaeder) bei langsamer, braunrote Nadeln bei schneller Kristallisation. THOMSEN. Schwarze große dicke Kristalle von mehreren mm Durchmesser. Durch Uebergießen kleinerer Mengen mit w. W. erhaltene Lsgg. geben bei schnellem Abkühlen für die mkr. Unters. geeignete Kristalle von rhombischem Habitus. BILLMANN u. ANDERSEN. Rhombisch bipyramidal.  $a:b:c = 0.6058:1:0.7050$ . Prismen von  $m\{110\}$ , mit  $q\{011\}$ ,  $c\{001\}$ .  $(110):(110) = 62^\circ 25'$ ,  $(001):(011) = 35^\circ 11'$ ,  $(011):(110) = 72^\circ 38'$ . Fast schwarz, aber mit bedeutenden Absorptionsunterschieden; parallel a am stärksten, parallel c am schwächsten. Optisch negativ. Sehr großer Achsenwinkel. BÖGGILD (*Ber.* 36, (1903) 1568). S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig 1906, I, 358). — Die Kristallflächen halten sich an einem kühlen Ort oder im verschlossenen Glase bei gewöhnlicher Temp. blank. Das  $H_2O$  wird schon an der Luft im Sonnenlicht, noch schneller im Exsikkator abgegeben. Umgekehrt nehmen die entwässerten Kristalle beim Stehen über W. dieses leicht auf, zuletzt unter B. einer dunkelroten Lösung. BILLMANN u. ANDERSEN. Sll., THOMSEN, außerordentlich ll. in Wasser. Die Lsg. kann kurze Zeit auf  $100^\circ$  erhitzt werden, scheidet bei längerem Erhitzen braune Körper aus. BILLMANN u. ANDERSEN (*a. a. O.*, 1567).

BILLMANN u. ANDERSEN.

K	12.45	12.21		
Pt	30.97		30.68	
Br	50.85		50.51	50.64
$H_2O$	5.73			5.79

$K_2PtBr_6 \cdot 2H_2O$  100.00

b) *Kaliumplatinbromid*. Bzw. *Kaliumbromoplatinat*.  $K_2PtBr_6$ . — Bildungswärme aus Pt, 4Br, 2KBr 59260 cal., aus  $K_2PtBr_4$ -Lsg. und  $Br_2$  (Gas) 25350 cal. J. THOMSEN (*a. a. O.*, 452, 447). — 1. Man löst Pt elektrolytisch in HBr [entsprechend wie in HCl, s. S. 213] und gibt die Lsg. zu der sehr verd. Lsg. von KBr langsam unter fortwährendem Rühren. E. H. ARCHIBALD (*Proc. Edinb. Soc.* 29, (1908/09) VIII; *Z. anorg. Chem.* 66, (1910) 181). — 2. Man verfährt wie bei Darst. (2) von  $(NH_4)_2PtBr_6$  [s. 321] unter Anwendung von  $KHSO_4$  statt  $(NH_4)_2SO_4$ . Die Ausbeute ist sehr schlecht, weil der größte Teil des Br als HBr und als Br fortgeht, die Verb. etwas in K-Salzen l. ist und dadurch



die Trennung schwierig wird. [Weiteres im Original.] G. MÉKER (*Compt. rend.* 125, (1897) 1031). — 3. Aus  $H_2PtBr_6$  und  $KBr$ . BONSDORFF (*Pogg.* 19, (1830) 344; 33, (1834) 61); C. J. OBERMAIER (*Ueber die Einw. von Co. . . . u. zur Kenntnis von Platin und Gold, Dissert., Erlangen 1910*, 47); L. VON MÜLLER (*Zur Kenntnis der Platinmetalle, Dissert., Erlangen 1912*, 29). S. a. A. GUTBER, F. KRAUSS u. L. VON MÜLLER (*Erlanger Ber.* 45, 25; C.-B. 1914 I, 1162). Man verfährt genau wie bei der Darst. (3) und (5) [mit diesen Ziffern sind die Analysen unten bezeichnet] VON  $(NH_4)_2PtBr_6$  [S. 321]. W. HALBERSTADT (*Ber.* 17, (1884) 2965). Man löst  $H_2PtBr_6 \cdot 9H_2O$ , so viel wie nach Darst. (1) [S. 319] gewonnen wird, in wenig W., fällt die Lsg. mit einer konz. Lsg. von 30 g  $KBr$  und wäscht mit eiskaltem W. und mit A. an der Pumpe. Ausbeute 93%. BILMANN u. ANDERSEN (*a. a. O.*, 1566).

Aus konz. Lsgg. cochenillerores körniges Pulver, aus verd. durch Verdunsten rote kleine Kristalle, bei freiwilligem Verdunsten regelmäßige Oktaeder und Würfeloktaeder, BONSDORFF; braunroter Nd., nach dem Umkristallisieren dunkelbraune reguläre Oktaeder, OBERMAIER, VON MÜLLER; rote Oktaeder, HALBERSTADT; scharlachroter kristallinischer Nd. BILMANN u. ANDERSEN. Regulär. H. TOPSÖE (*Arch. phys. nat.* [2] 45, (1872) 223; *J. B.* 1873, 76). D: 4.658. ARCHIBALD (*a. a. O.*, 191). D. 4.68, BOEDEKER, 4.541. TOPSÖE. — Verknistert in der Hitze, wird dunkler und entwickelt Br. BONSDORFF. Stabiler als die Cl-Verb.; bei 400° nicht zers. ARCHIBALD (*a. a. O.*, 195). — Wl. in W.; unl. in Alkohol. BONSDORFF. 100 T. der bei 20° gesättigten wss. Lsg. enthalten 2.02 T. des trocknen Salzes. HALBERSTADT. Lösungswärme — 12260 cal. THOMSEN (*a. a. O.*, 452). — Die elektrische Leitfähigkeit ( $\mu$ ) der verd. wss. Lsg. steigt infolge hydrolytischer Zers. mit der Zeit. Sie beträgt für die Verd.  $v = 128$  l auf  $\frac{1}{2}$  g-Mol.  $K_2PtBr_6$  ( $z =$  Zeit nach dem Lösen in Minuten):

z	sofort	1	2	5	12	30	45	60	90
$\mu$	105.7	110.4	112.6	113.6	115.6	118.4	118.8	119.7	120.3

Nach Erreichung des Maximums erhält man (Mittelwerte, für Lsgg. der Verd. v):

v	64	128	256	512	1024
$\mu$	113.1	120.4	126.5	134.4	143.3

A. MIOLATI (*Atti dei Linc. Rend.* [5] 5, (1896) II, 148; *Z. anorg. Chem.* 14, (1897) 243). —  $KNO_3$  im Ueberschuß wandelt beim Kochen in  $K_2Pt(NO_2)_4$  um. 4 Mol.  $KNO_3$  geben nach Digerieren in der Wärme und starkem Konz. beim Erkalten  $K_2Pt(NO_2)_2Br_2$ . Dieselbe Wrkg. hat  $K_2Pt(NO_2)_4$ . M. VÉZES (*Ann. Chim. Phys.* [6] 29, (1893) 193 [IV]).

	BILMANN u. ANDERSEN.		BONSDORFF.	OBERMAIER.	VON MÜLLER.	
	(3)		(3)	(3)	(3)	
2KBr	238.2	31.48	31.03			
Pt	198	26.20	27.06	25.86	25.98	25.98
4Br	320	42.32				
2KBr, PtBr <sub>4</sub>	756.2	100.00				
Br		63.72	63.50			

	HALBERSTADT.					
	Gefunden					
	(3, $\alpha$ )		(3, $\beta$ )	(3, $\gamma$ )		(5)
KBr	31.590	31.589	31.547	31.642	31.589	31.565
Pt	25.943	25.954	25.917	25.888	25.885	25.919
						31.616
						25.889

Sämtliche Zahlen sind Mittelwerte mehrerer Bestt., die zweite der bei (3,  $\alpha$ ) und (5) angegebenen Analysen nach nochmaligem Umkristallisieren [s. bei At.-Gew.]. HALBERSTADT. — Völlig reines, zur At.-Gew.-Best. benutztes, enthält 35.005 T. Pt auf 100 T.  $K_2Br_2$ . (Mittel aus 6 Bestt.). ARCHIBALD (*a. a. O.*, 196).

B. *Kaliumplatinnitritbromide. Bzw. Kaliumplatinbromonitrite.* B<sup>1</sup>. *Kaliumplatonitritbromide.* a)  $K_2Pt(NO_2)_3Br \cdot 2H_2O$ . — Man läßt 1 Mol. HBr auf 1 Mol.  $K_2Pt(NO_2)_4$  wirken und preßt zwischen Papier. — Blaßgelbe glänzende Blättchen; u. Mk. völlig ähnlich denen der Cl-Verb., von der Form eines Parallelogramms mit dem spitzen Winkel  $72^\circ$  bis  $73^\circ$ . Wirkt auf das polarisierte Licht mit einer Auslöschungsschiefe von  $15^\circ$  bis  $17^\circ$  zu einer der Seiten des Parallelogramms. — An der Luft unverändert. Verwittert beim Erhitzen auf  $100^\circ$  unter Verlust der 2 Mol.  $H_2O$ . Bei höherer Temp. zers. unter B. nitroser Dämpfe und Hinterlassung von Pt, KBr und  $KNO_2$ . — L. in W., etwa dem dreifachen Gew. k. und dem doppelten sd. Die gelbe Lsg. ist sehr beständig und verliert selbst bei langem Erhitzen auf etwa  $100^\circ$  nicht merklich N.  $KNO_2$  führt leicht in  $K_2Pt(NO_2)_4$  über. Ueberschüssiges Br oder HBr wandelt in der Wärme unter Entw. nitroser Dämpfe in  $K_2PtBr_6$  um. Wenig Bromwasser bildet  $K_2Pt(NO_2)_3Br_3$ , wenig HBr die Verb.  $K_2Pt(NO_2)_2Br_2$ . M. VÈZES (*Compt. rend.* 115, (1892) 44 [III]; IV, 194).

VÈZES.											
2K	78.2	14.85			15.12						
Pt	194.5	36.93			37.12						
3N	42.0	7.97									
6O	96.0	18.23									
Br	80.0	15.19									
$2H_2O$	36.0	6.83	6.89		7.00						
<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 15%;"><math>K_2Pt(NO_2)_3 \cdot 2H_2O</math></td> <td style="width: 15%;">526.7</td> <td style="width: 15%;">100.00</td> <td style="width: 15%;"></td> <td style="width: 15%;"></td> <td style="width: 15%;"></td> </tr> </table>						$K_2Pt(NO_2)_3 \cdot 2H_2O$	526.7	100.00			
$K_2Pt(NO_2)_3 \cdot 2H_2O$	526.7	100.00									

b)  $K_2Pt(NO_2)_2Br_2 \cdot H_2O$ . — 1. Man läßt HBr auf  $K_2Pt(NO_2)_4$  in aeq. Menge einwirken und trocknet zwischen Papier. M. VÈZES (*Compt. rend.* 113, (1891) 696 [II]; IV, 195). — 2. Man bringt äq. Mengen  $MgBr_2$  und  $K_2Pt(NO_2)_2(C_2O_4) \cdot H_2O$  zusammen, filtriert, konz. und läßt kristallisieren. VÈZES (*Bull. soc. chim.* [3] 27, (1902) 936 [V]). — Hellgelbe tafelförmige, auf polarisiertes Licht wirkende Kristalle. VÈZES. Triklin pinakoidal.  $a : b : c = 0.9920 : 1 : 1.3170$ .  $\alpha = 90^\circ 58'$ ;  $\beta = 91^\circ 42.5'$ ;  $\gamma = 91^\circ 7'$ . Vorherrschende Formen:  $c\{001\}$ ,  $r\{101\}$ ,  $\sigma\{20\bar{1}\}$ ,  $\varkappa\{0\bar{2}1\}$ ,  $q\{0\bar{1}1\}$ .  $(001) : (20\bar{1}) = *70^\circ 53'$ ;  $(101) : (20\bar{1}) = *57^\circ 12'$ ;  $(001) : (011) = *52^\circ 9'$ ;  $(001) : (0\bar{2}1) = 70^\circ 5'$ ;  $(101) : (0\bar{2}1) = *78^\circ 43'$ ;  $(101) : (011) = 66^\circ 56'$ ;  $(011) : (20\bar{1}) = 79^\circ 16'$ ;  $(20\bar{1}) : (0\bar{2}1) = 82^\circ 36'$ . Fast stets Zwillinge nach c. Starke positive Doppelbrechung. Eine optische Achse nahezu normal zu c; die andere durch  $\sigma$  sichtbare bildet mit der Normalen von  $\{20\bar{1}\}$  einen Winkel von  $30^\circ 5'$ . Winkel zwischen einer Auslöchungsrichtung auf  $(20\bar{1})$  mit der Kante  $[00\bar{1} : 20\bar{1}]$   $33^\circ$ .  $2V = 72^\circ 21'$ . Für Na-Licht:  $\alpha = 1.626$ ;  $\beta = 1.6684$ ;  $\gamma = 1.757$ . H. DUFET (*Bull. soc. franç. minér.* 15, (1892) 206). S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* 1908, II, 39). — Wird bei  $100^\circ$  wasserfrei und lebhaft gelb. Bei höherer Temp. zers. unter B. nitroser Dämpfe und Hinterlassung von Pt und KBr. — L. im gleichen Gew. k. W., noch leichter l. in h. W. Unl. in A. Die sehr beständige wss. Lsg. bildet selbst bei langem Erhitzen auf etwa  $100^\circ$  kein  $K_2PtBr_6$ .  $KNO_2$  führt zuerst in a), dann in Kaliumplatonitrit über. Br oder HBr im Ueberschuß wandeln, besonders in der Wärme, unter Entw. nitroser Dämpfe in  $K_2PtBr_6$  um. VÈZES.

VÈZES.					
				(1)	(2)
2K	78.2	14.41	14.23	14.15	
Pt	194.5	35.84	35.91	35.87	35.73
2N	28.0	5.16		5.18	
4O	64.0	11.79			
2Br	160.0	29.48	28.97		KBr 43.16
$H_2O$	18.0	3.32	3.35	3.33	3.31

$K_2Pt(NO_2)_2Br_2 \cdot H_2O$	542.7	100.00			
--------------------------------	-------	--------	--	--	--

B<sup>2</sup>. *Kaliumplatinnitritbromide*. a)  $K_2Pt(NO_2)_4Br_2$ . — C. W. BLOMSTRAND (*J. prakt. Chem.* [2] 3, 214; *J. B.* 1871, 347) gab 4 Mol.  $H_2O$  an, infolge eines Irrtums (ber. 28.60% Pt und 23.11 Br). S. M. JÖRGENSEN (*ds. Handb.*, 6. Aufl., III, 1166). — Br vereinigt sich unmittelbar mit  $K_2Pt(NO_2)_4$ . Aus der h. gesättigten Lsg. krist. die Verb. sehr leicht aus. BLOMSTRAND. Man leitet Br unter gelindem Erwärmen in  $K_2Pt(NO_2)_4$ -Lsg. ein und trocknet zwischen Filtrierpapier. M. VÈZES (*Compt. rend.* 112, (1891) 616 [I]; IV, 198). So auch dargestellt von A. MIOLATI u. I. BELLUCCI (*Gazz. chim. ital.* 30, (1900) II, 594). — Hochgelbe kurze, BLOMSTRAND, orangegelbe auf polarisiertes Licht wirkende Prismen. VÈZES. Monoklin prismatisch.  $a:b:c = 1.0108:1:1.3927$ .  $\beta = 100^\circ 31'$ . Isomorph und entsprechend ausgebildet wie die Kristalle der Cl-Verbindung.  $(001):(111) = 56^\circ 59'$ ;  $(001):(11\bar{1}) = 68^\circ 46'$ ;  $(111):(11\bar{1}) = 54^\circ 15'$ ;  $(11\bar{1}):(1\bar{1}\bar{1}) = 83^\circ 0'$ . Eine Schwingungsrichtung auf b bildet  $28^\circ$  mit der c-Achse im stumpfen Winkel  $\beta$ . DUFET (*a. a. O.*, 214). S. a. GROTH (*a. a. O.*, 55). — An der Luft und bei  $100^\circ$  unverändert. Schm. bei Dunkelrotglut und zers. sich unter B. nitroser Dämpfe und Hinterlassung von Pt und KBr. — L. in W., im etwa 40fachen Gew. k. und im 20fachen sd. Die gelbe Lsg. ist ziemlich beständig; entwickelt aber bei langem Erhitzen auf etwa  $100^\circ$  nitrose Dämpfe und gibt dann nach sehr starkem Konz. einen Nd. von  $K_2Pt(NO_2)_2Br_2$ . — Wl. in  $KNO_3$ . Ein Ueberschuß davon zers. beim Kochen: die farblose Lsg. scheidet  $K_2Pt(NO_2)_4$  ab. — Ueberschüssiges Br oder HBr wandelt (langsam in der Kälte, schnell in der Wärme) in  $K_2PtBr_6$  um. Wl. in KBr. — Unl. in A. Die wss. Lsg. wird beim Erhitzen mit überschüssigem A. unter Aldehyd-B. zu  $K_2Pt(NO_2)_2Br_2$  reduziert. VÈZES.

	BLOMSTRAND.				VÈZES.			MIOLATI u. BELLUCCI.
2K	78.2	12.68		12.16	12.66			
Pt	194.5	31.54	31.79	31.42	31.43	31.05	31.6	
4N	56.0	9.08			8.71	9.03		
8O	128.0	20.76						
2Br	160.0	25.94	25.71			26.67	25.75	
$K_2Pt(NO_2)_4Br_2$	616.7	100.00						

b)  $K_2Pt(NO_2)_3Br_3$ . — Diese Formel kommt der Verb. zu, die in *Compt. rend.* 112, (1891) 617 als  $K_2Pt(NO)(NO_2)_2Br_3$  beschrieben ist. — Man läßt 3 At. Br (als gesättigtes Bromwasser) auf 1 Mol.  $K_2Pt(NO_2)_4$  in konz. h. Lsg. wirken, löst den Nd. durch Erhitzen, läßt abkühlen und trocknet zwischen Papier. — Rote sehr abgeplattete, auf polarisiertes Licht wirkende Prismen. VÈZES (IV, 200). Rhombisch bipyramidal.  $a:b:c = 0.7344:1:0.6524$ . Pseudocubooktaedrische Kombination von  $o\{110\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $c\{001\}$ .  $(111):(1\bar{1}\bar{1}) = 52^\circ 0'$ ;  $(111):(11\bar{1}) = 84^\circ 26'$ ;  $(111):(11\bar{1}) = 73^\circ 18'$ . Vollkommen spaltbar nach a. Ebene der optischen Achsen b; eine Mittellinie c-Achse. Schwingungen senkrecht zu  $c\{001\}$ , parallel zu c tiefrot. DUFET (*a. a. O.*, 215). S. a. GROTH (*a. a. O.*, 55). — An der Luft und bei  $100^\circ$  unverändert. Wird bei Dunkelrotglut schwarz, entwickelt Br und nitrose Dämpfe und hinterläßt Pt und KBr. — L. in dem etwa fünffachen Gew. h. W. unter Zers. (B. nitroser Dämpfe) zu  $K_2PtBr_6$  und  $K_2Pt(NO_2)_2Br_4$ . Ueberschüssiges Br oder HBr wandelt in  $K_2PtBr_6$  um. VÈZES.

	VÈZES.							
2K	78.2	12.02	12.45	12.29	12.18	11.69	11.71	
Pt	194.5	29.89	29.86	30.09	30.18	29.87	30.01	
3N	42.0	6.45						6.60
6O	96.0	14.75						
3Br	240.0	36.89						37.05
$K_2Pt(NO_2)_3Br_3$	650.7	100.00						

c) K<sub>2</sub>Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>. — Man gibt 4 At. Br zu 1 Mol. K<sub>2</sub>Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, löst den Nd. durch Erwärmen, hält die rote Fl. einige Augenblicke warm, läßt erkalten und trocknet zwischen Filtrierpapier. — Rote lange, auf polarisiertes Licht wirkende Prismen. An der Luft und bei 100° unverändert. Zers. sich bei Dunkelrotglut unter B. von Br und nitrosen Dämpfen und Hinterlassung von Pt und KBr. — Etwas löslicher in W. als b). Wie dieses von h. W. zersetzt unter Entw. nitroser Dämpfe und B. von K<sub>2</sub>PtBr<sub>6</sub> und K<sub>2</sub>Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. Ueberschüssiges Br oder HBr wandelt unter Entw. nitroser Dämpfe in K<sub>2</sub>PtBr<sub>6</sub> um. VÈZES (III, 45; IV, 203).

	VÈZES.			
2K	78.2	11.43	11.58	11.53
Pt	194.5	28.41	28.54	28.99
2N	28.0	4.09		
4O	64.0	9.35		
4Br	320.0	46.72		
<hr/>				
K <sub>2</sub> Pt(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Br <sub>4</sub>	684.7	100.00		

d) K<sub>2</sub>Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Br<sub>6</sub>(?). — Konnte nicht erhalten werden. VÈZES (I, 618).

C. *Kaliumplatininitrosonitritbromid*. K<sub>2</sub>Pt(NO)(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>(?) — Ist in Wirklichkeit K<sub>2</sub>Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Br<sub>3</sub> [S. 785].

D. *Kaliumbromid-Platoamidodisulfonat*. 2KBr,Pt(SO<sub>3</sub>.NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. *Bzw. Kaliumdibromodisulfaminplatin*. K<sub>2</sub>[Br<sub>2</sub>Pt(SO<sub>3</sub>.NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]. — Man kocht 2 g trans-K<sub>2</sub>[Cl<sub>2</sub>Pt(SO<sub>3</sub>.NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] mit etwas mehr als 2 Mol. KBr in 100 ccm W., wobei sich der zuerst abgeschiedene orangegelbe Nd. wieder löst, und läßt erkalten. — Hellorangegelbe kurze Prismen mit beiderseits aufgesetzten Domen, im durchfallenden Licht hellgelb, im polarisierten mit lebhaften Interferenzfarben; Auslöschung parallel der langen Achse. — Erhitzen zers. ruhig unter Entweichen von SO<sub>2</sub> und Sublimation von NH<sub>4</sub>-Salzen. Sublimat und Rückstand geben nach dem Aufnehmen in verd. HNO<sub>3</sub> mit AgNO<sub>3</sub> eine Fällung von AgBr. Kaum l. in k., wl. in w. W. mit goldgelber Farbe. L. in k. verd. KOH mit goldgelber Farbe; fällt durch Zusatz von Säure wieder aus. H. KIRMREUTHER (*Ber.* 44, (1911) 3120).

	Berechnet	KIRMREUTHER.	
		Gefunden	
Pt	31.20	31.18	
S	10.24		10.14

E. *Kaliumplatinichloridbromide. Kaliumchlorobromoplatinate*. a) *Allgemeines*. — Daß es sich bei diesen Prodd. um Verb. und nicht um isomorphe Gemische handelt, erhellt (womit die Ansicht von ENDEMANN [Quelle war nicht zu ermitteln] widerlegt wird) aus ihrer Unveränderlichkeit unter verschiedenen Bedingungen und aus Löslichkeits-Bestt. L. PITKIN (*J. Am. Chem. Soc.* 2, (1880) 408 [II]). Durch geringfügige Aenderungen in den zur Darst. benutzten Mengen der Salze (im besondern untersucht bei K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>), durch Herauslösen des leichter löslichen K<sub>2</sub>PtBr<sub>6</sub> mit wenig W. und durch Umkristallisieren [zahlreiche Einzelheiten im Original] findet man einen steten Wechsel in der Zus., sodaß die Prodd. als isomorphe Gemische aufgefaßt werden müssen. CH. H. HERTY (*J. Am. Chem. Soc.* 18, (1896) 130; *Ber.* 29, (1896) 411). Diese Verss. beweisen nur, daß durch Einw. von KBr auf H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> oder durch Mischen von K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> und K<sub>2</sub>PtBr<sub>6</sub> saure stabile Komplexe mit Cl und Br sich nicht bilden, daß vielmehr eine Neigung zur B. von PtCl<sub>6</sub>“ oder PtBr<sub>6</sub>“, als der beständigsten Komplexe, besteht. Ein zwingender Beweis, daß K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>Br<sub>2</sub> eine Verb. ist, konnte indessen nicht geführt werden. A. MIOLATI (*Atti dei Linc. Rend.* [5] 5, (1896) II, 144; *Z. anorg. Chem.* 14, (1897) 238). S. a. die Angaben bei c). — Die Verb. entstehen durch allmähliche Einw. von K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> und K<sub>2</sub>PtBr<sub>6</sub> bei mäßiger Wärme aufeinander und vorsichtiges Auskristallisieren. PITKIN (II, 195). — Wl. in k. W., viel mehr l. in h.; aus der Lsg. durch A. ausfällbar. PITKIN (II, 198).

b)  $K_2PtCl_5Br$ . — Aus 5 Mol. (2444.0 g)  $K_2PtCl_6$  und 1 Mol. (755.8 g)  $K_2PtBr_6$  bei mäßiger Wärme und vorsichtigem Auskristallisieren. Das analysierte Prod. war dargestellt aus 4.888 g  $K_2PtCl_6$  und 1.5116 g  $K_2PtBr_6$ , die nach dem Lösen einige Stunden gelinde erhitzt und dann zur Kristallisation gebracht wurden. Nach jedem Anschuß wurde konzentriert. So wurden 6 Anschüsse erhalten, von denen die ersten 3 analysiert wurden. — Sehr kleine Oktaeder, bisweilen abgeändert zu einem Kubooktaeder, u. Mk. farnkrautähnliche Massen. — Gef. 36.97, 37.04 u. 36.99% Pt (ber. 37.05). PITKIN (II, 196).

c)  $K_2PtCl_4Br_2$ . — Daß eine Verb. und kein Gemisch vorliegt, beweisen fraktionierte Kristallisationen. PITKIN (*School Min.* 1, (1880) 64; *J. Am. Chem. Soc.* 1, (1879) 472 [I]). Vgl. aber die Angaben von HERTY und MIOLATI unter a). S. a. weiter unten. — 1. Man löst 4 g KBr in möglichst wenig W. und gibt 2, 1 oder 0 ccm konz. HCl [ $\alpha$ ,  $\beta$  oder  $\gamma$ ] und dann 0.500 g  $PtCl_4$  in Lsg. hinzu. Dampf man  $PtCl_4$  mit überschüssigem KBr ab, so bildet sich stets  $K_2PtBr_6$  (gef. 26.18, 26.10 u. 26.90% Pt; ber. 26.3) in allmählich immer dunkler roten Kristallisationen. PITKIN (I). — 2. Man gibt die Lsg. von 2.000 g  $PtCl_4$  in 20 ccm W. zu der von 1.404 g KBr in 50 ccm W., kocht 4 Stunden, läßt langsam verdampfen und analysiert die 3 ersten Anschüsse [ $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ]. PITKIN (I, 475). — 3. Man behandelt festes  $K_2PtCl_4$  (fein gepulvert und trocken oder mit W. befeuchtet) oder die konz. Lsg. mit Br, filtriert das nach und nach gebildete Prod. ab, wäscht mit A. und trocknet bei 100°. MIOLATI. — 4. Wie nach (3) mit Lsgg. von  $K_2PtCl_4$ , die durch vollständiges Lösen in der Wärme oder durch Behandeln mit einer zur Lsg. ungenügenden Menge W. bereitet werden, beim Erkalten. Die Mutterlaugen davon setzen Kristallisationen verschiedener Zus. ab. MIOLATI. — Nach (1) je nach den Konz. dunkel-orangeroter Nd. oder rote Kristalle, bei Ggw. von HCl um so heller, je mehr HCl zugesetzt ist; nach (2) dunkelorange-farbige Kristalle. PITKIN (I, 472, 475). Nach (3) orange-gelb, kristallinisch; nach (4) orange-rote dichroitische (blau reflektierende) kubische Kristalle. MIOLATI. U. Mk. sind die Formen stärker farnkrautartig als die von  $K_2PtCl_5Br$ . PITKIN (II). — Verd. k. wss. Lsgg. werden langsam zers. Leitfähigkeit  $\mu$  für  $\frac{1}{2}K_2PtCl_4Br_2$  in 128 l Lsg. t Minuten nach dem Lösen:

t	0	1	5	10	75	125	215	255
$\mu$	116.4	117.8	118.9	120.3	128.8	137.4	147.1	149.5

Nach 22 Stunden zeigte die Lsg. ein Maximum der Leitfähigkeit  $\mu_1$  bei den Verd. v in l ( $\mu_2$  = Leitfähigkeit einer  $\frac{2}{3}$  Aeq.  $K_2PtCl_6$  und  $\frac{1}{3}$  Aeq.  $K_2PtBr_6$  in 128 l enthaltenden Lsg.):

v	64	128	256	512	1024
$\mu_1$	145.1	157.1	167.0	175.6	188.8
$\mu_2$	139.0	144.9	153.0	162.1	173.3

Ein glatter Beweis für das Bestehen der Verb. ergibt sich aus den Unterschieden zwischen  $\mu_1$  und  $\mu_2$  nicht. MIOLATI.

Berechnet		PITKIN. Gefunden					
		nach (1, $\alpha$ )	(1, $\beta$ )	(1, $\gamma$ )	(2, $\alpha$ )	(2, $\beta$ )	(2, $\gamma$ )
Pt	34.35	34.49	34.47	34.1	34.22	34.70	34.39

Berechnet		MIOLATI. Gefunden		
		nach	(3)	
K	13.62	13.4	13.82	
Pt	33.89	33.92	33.75	34.18 34.11

Berechnet	nach		MIOLATI. Gefunden						
			(4)						
K	13.62	13.70					13.75		
Pt	33.89	33.79	33.80	33.72	34.41	34.20	33.95	34.56	33.67
Cl	24.67		24.66	24.77					
Br	27.82		27.84	27.59					

d)  $K_2PtCl_3Br_3$ . — Aus  $K_2PtCl_6$  (488 T.) und  $K_2PtBr_6$  (755 T.) in äq. Mengen bei gelindem Erhitzen und vorsichtigem Auskristallisieren. — Hell rötlichgelbe große Oktaeder und Kubooktaeder. — Gef. 31.77% Pt (ber. 31.73). PITKIN (II, 197).

e)  $K_2PtCl_2Br_4$ . — Nach L. PIGEON (*Ann. Chim. Phys.* [7] 2, (1894) 488)  $2KBr, PtCl_2, Br_2$  oder vielleicht auch  $2KCl, PtBr_4$ . — 1. Aus 4.5336 g  $K_2PtBr_6$  und 1.4658 g  $K_2PtCl_6$ . PITKIN (II, 198). — 2. Man mischt eine neutrale Lsg. von  $PtCl_4$  (122 g auf 1 l) mit so viel  $KBr$ , daß 1 Mol.  $PtCl_4$  4 Mol.  $KBr$  entspricht, löst in der Fl. festes  $PtBr_4$  und kocht. PIGEON. — 3. Wie nach (2), aber im zugeschr. Rohr bei 200°. PIGEON. — Rötliche feine glänzende Kristalle. PITKIN. Lebhaft rote Oktaeder. PIGEON.

Berechnet	PITKIN.		PIGEON.	
	nach (1)	(2)	Gefunden (2)	(3)
Pt	29.35	29.79	30.21	30.12
H-Verlust	34.77		34.00	34.04
Entsprechendes Ag-Salz	99.81		100.08	99.36
Löslicher Teil	35.88		35.79	35.11
Entsprechendes AgBr	56.61		56.77	56.66

f)  $K_2PtClBr_5$ . — Rubinrote glänzende sehr große Oktaeder. — Gef. 27.93% Pt (ber. 27.76). PITKIN (II, 198).

VIII. Platin, Kalium und Jod. A. *Kaliumplatinjodide*. a) *Kaliumplatinjodid* (?). — Man schüttelt überschüssiges gepulvertes KJ mit konz.  $H_2PtCl_6$ -Lsg. und etwas Ae. — Schwarzes Pulver mit 38.75% KJ, 23.75 Pt, 37.5 Jod. KANE (*Phil. Mag.* [3] 2, (1833) 198).

b) *Kaliumplatinjodid*. *Bzw. Kaliumjodoplatinat*.  $K_2PtJ_6$ . — 1. Man läßt die Lsg. von  $PtJ_4$  in wss. KJ kristallisieren und wäscht mit A. von 36° Bé. beigemengtes KJ aus. LASSAIGNE (*Ann.* 8, (1833) 185). — 2. Man verdampft wss.  $H_2PtCl_6$  mit etwas überschüssigem KJ bis fast zur Trockne und wäscht mit A., so lange sich dieser färbt, W. W. MATHER (*Am. J. sci. (Sill.)* 27, (1835) 257), oder nimmt mit W. auf und läßt neben  $H_2SO_4$  bei gewöhnlicher Temp. kristallisieren. TOPSÖE (*Danske Vidensk. Selsk. Förh.* 1869, 83; *J. B.* 1870, 389 [I]). Man gibt 10% ige  $H_2PtCl_6$ -Lsg. unter Schütteln zu gesättigter KJ-Lsg. (je konzentrierter die KJ-Lsg. ist, desto vollständiger ist der Nd.), saugt ab und wäscht mit wenig W. und dann mit etwas Alkohol. R. L. DATTA (*J. Am. Chem. Soc.* 35, (1913) 1186). — Schwarze rechtwinklige Tafeln mit vierseitigen Pyramiden, LASSAIGNE; schwarzes kristallinisches Pulver, DATTA; schwarze Körner, MATHER; schwarze metallglänzende sehr spröde reguläre Kristalle, bei überschüssigem KJ reine Würfel, die beim Umkristallisieren ziemlich große Oktaeder mit sehr untergeordneten Würfelflächen und Spuren von Dodekaederflächen liefern. Die Flächen sind gefaltet, daher schwierig zu messen. TOPSÖE. D. 5.176, BOEDEKER, 5.031. TOPSÖE (I; *Arch. phys. nat.* [2] 45, (1872) 223; *J. B.* 1873, 76). — Gegen 100° entweicht ein Teil des Jods. LASSAIGNE. Hinterläßt beim Glühen 50.89% Pt und KJ, MATHER, 50.77%. TOPSÖE (ber. 51.96). —

Ll. [äußerst ll., DATTA] in W. mit schön weinroter Farbe. Die sehr verd. Lsg. bräunt sich bald, besonders im Lichte, und setzt PtJ<sub>4</sub> ab. LASSAIGNE. Dieses fällt schon nach wenigen Minuten als schwarzes Pulver nieder, unter Entfärbung der Flüssigkeit. MATHER. K<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> im äq. Verhältnisse liefert beim Kochen eine gelbe Lsg. der Verb. C<sup>1</sup>, bei Ueberschuß K<sub>2</sub>Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>. K<sub>2</sub>Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub> gibt die Verb. C<sup>1</sup>. M. VÈZES (*Ann. Chim. Phys.* [6] 29, (1893) 207 [IV]). Konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zers. nicht. — Unl. oder swl. in abs. Alkohol. LASSAIGNE.

	LASSAIGNE.		MATHER.	TOPSÖE.	DATTA.
	nach (1)		(2)	(2)	(2)
2KJ	332.2	31.99	} 50.89	32.03	
Pt	198	19.07		18.90	18.69
4J	508	48.94		49.23	
2KJ,PtJ <sub>4</sub>	1038.2	100.00		100.16	

Gef. 73.33% J (ber. 73.62). DATTA.

B. *Kaliumnitrosojodoplatinat*. K<sub>2</sub>Pt(NO)J<sub>5</sub>(?) — Ist K<sub>2</sub>Pt(NO<sub>2</sub>)J<sub>5</sub> [S. 790].

C. *Kaliumplatinnitritjodide*. *Kaliumplatinjodnitrite*. C<sup>1</sup>. *Kaliumplatonitritjodid*. K<sub>2</sub>Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>J<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. — Bildet sich stets, wenn man eine Mischung von K<sub>2</sub>Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub> mit irgend welchen J-Lsgg., HJ oder K<sub>2</sub>PtJ<sub>6</sub>, zum Sieden bringt. Zur Darst. ist die Anwendung einer alkoh. J-Lsg. vorteilhaft. Die Ergebnisse NILSON's [s. unten] sind vollauf zu bestätigen. VÈZES (IV). — 1. Man erwärmt eine Lsg. von 1 Mol. K<sub>2</sub>Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub> mit genau 2 At. J in alkoh. Lsg. auf 30° bis 40°, wobei die Fl. unter stürmischer Entw. von Gas heller bis bernsteingelb wird, läßt verdunsten und trocknet durch Abpressen. L. F. NILSON (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 34, (1877) V, 3; *Nova Acta Upsal.* [3] 10, (1879) XV, 7 [II]; *Ber.* 10, (1877) 930; *J. prakt. Chem.* [2] 21, (1880) 178). — 2. In Lsg. aus äq. Mengen PbJ<sub>2</sub> und K<sub>2</sub>Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O. VÈZES (*Bull. soc. chim.* [3] 27, (1902) 936 [VII]). — Rötlich gelbe glänzende sehr große Säulen. NILSON. Tetragonal bipyramidal. a:c = 1:0.5891. Prismen von a{100} mit o{111}. (111):(110) = 50°12'; (111):(100) = 63°6'; (111):(111) = 53°49'. Vollkommen spaltbar nach a, deutlich nach {001}. Negative Doppelbrechung; für Na-Licht ω = 1.7909, ε = 1.6527. Dichroitisch, Schwingungen parallel der c-Achse hell grünlichgelb, senkrecht dazu orange. H. DUFET (*Bull. soc. franç. minér.* 15, (1892) 213); P. GROTH mit L. CALDERON (bei NILSON (II, 35), auch *Z. Kryst.* 4, (1880) 493). S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig 1908, II, 41). — An der Luft beständig. Verliert bei 100° das H<sub>2</sub>O und hinterläßt einen dunkler gefärbten Rückstand. L. in W. in allen Verhältnissen. Auch die Lsg. wird bei 100° dunkler. Sll. in Alkohol. Beim Versetzen der wss. Lsg. mit 1 Mol. in A. gelöstem J und freiwilligen Verdunsten scheidet sich eine Verb. von schwarzen glänzenden kleinen Kristallen ab, wohl ein Platinnitritjodid. NILSON.

NILSON.

2K	78.2	11.89	11.86	
Pt	198.0	30.08	29.72	
2N	28.0	4.25		4.31
4O	64.0	9.72		
2J	254.0	38.59		38.57
2H <sub>2</sub> O	36.0	5.47	5.48	5.40

K <sub>2</sub> Pt(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> J <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	658.2	100.00	
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Pt	372.2	56.55	56.14

C<sup>2</sup>. *Kaliumplatininitritjodide*. a) *Von fraglicher Zusammensetzung*. — Man versetzt die Lsg. von K<sub>2</sub>Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>J<sub>2</sub> mit 1 Mol. in A. gelöstem J. — Schwarze glänzende kleine Kristalle. [Weitere Angaben fehlen.] NILSON.

b)  $K_2Pt(NO_2)_2J_4$ . — Man behandelt alkoh. J-Lsg. mit einer Lsg. von  $C^1$  bei  $80^\circ$ , konz., läßt erkalten und trocknet zwischen Papier. — Schwarze glänzende Kristalle, mit grünlichem Reflex, u. Mk. völlig opak. M. VÈZES (*Compt. rend.* 113, (1891) 698 [I]; IV, 207). Rhombisch bipyramidal.  $a : b : c = 0.7874 : 1 : 0.6430$ . Prismen von  $a\{100\}$  und  $b\{010\}$ , am Ende o $\{111\}$ , selten  $\{001\}$ .  $(111) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = *52^\circ 57'$ ;  $(111) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = *68^\circ 58'$ ;  $(111) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = 92^\circ 3'$ . DUFET (*a. a. O.*, 217). S. a. GROTH (*a. a. O.*, 55). — An der Luft und bei  $100^\circ$  unverändert. Dunkelrotglut zers. unter Entw. von J und nitrosen Dämpfen und Hinterlassung von Pt und KJ. — Wl. in k. W., leichter l. in h. W. mit dunkelbrauner Farbe. Die Lsg. wird beim Kochen unter Abgabe von J-Dämpfen goldgelb und läßt beim Konz. die Verb.  $C^1$  ausfallen. VÈZES.

	VÈZES.				
2K	78.2	8.96	9.69	9.31	
Pt	194.5	22.29	22.99	22.70	
2N	28.0	3.21			3.49
4O	64.0	7.33			
4J	508.0	58.21		54.16	54.30
$K_2Pt(NO_2)_2J_4$	872.7	100.00			

c)  $K_2Pt(NO_2)_2J_5$ . — Diese Formel kommt der in *Compt. rend.* 113, (1891) 696 als  $K_2Pt(NO)_5$  beschriebenen Verb. in Wahrheit zu. — Man gibt alkoh. J-Lsg. zu einer konz. Lsg. von  $C^1$ , konz. bei gelinder Wärme, läßt erkalten und trocknet zwischen Papier. — Schwarze glänzende Kristalle mit braunem Reflex, u. Mk. opak. — Verhält sich an der Luft, bei  $100^\circ$  und bei Dunkelrotglut wie b). — Wl. in k. W., leichter l. in h. W. Die dunkelbraune Lsg. gibt beim Kochen J-Dämpfe, einen Nd. von  $K_2PtJ_4$  und eine Lsg. von  $C^1$ . VÈZES (I, 697; IV, 209).

	VÈZES.				
2K	78.2	8.20	9.01	9.33	9.12
Pt	194.5	20.39	19.44	19.52	19.55
N	14.0	1.47			1.51
2O	32.0	3.36			
5J	635.0	66.58		64.14	63.40
$K_2Pt(NO_2)_2J_5$	953.7	100.00			

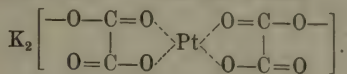
D. Kaliumjodid-Platoamidisulfonat.  $2KJ, Pt(SO_3.NH_2)_2$ . Bzw. Kaliumdijododisulfaminplatinit.  $K_2[J_2Pt(SO_3.NH_2)_2]$ . — Man erwärmt 2 g  $trans-K_2[Cl_2Pt(SO_3.NH_2)_2]$  mit etwas mehr als 2 Mol. KJ in 100 ccm W. auf dem Wasserbade noch einige Minuten, nachdem sich ein rotbrauner Nd. abgeschieden hat (bei zu langem Erwärmen findet teilweise Zers. unter Abscheidung von Pt statt) und filtriert. — Rotbraune kleine beiderseits durch aufgesetzte Domen abgestumpfte Prismen. Doppelbrechend, parallel der Längsachse auslöschend, schwach pleochroitisch von hellerem nach dunklerem Braun. — Schwärzt sich beim trocknen Erhitzen unter Sublimation von J und  $NH_4$ -Salzen und Verbreitung eines Geruchs nach  $SO_2$ . — Kaum l. in k. W., langsam l. beim Erwärmen mit gelber Farbe. Aus der Lsg. fällt  $AgNO_3$  Silberjodid aus,  $BaCl_2$  nichts. — Löst sich glatt in Alkalihydroxyd und fällt aus der tief gelben alkal. Lsg. beim Ansäuern wieder aus. H. KIRMREUTHER (*Ber.* 44, (1911) 3120).

	KIRMREUTHER.	
	Berechnet	Gefunden
K	10.84	11.02
Pt	27.12	27.66
J	35.32	36.19



**IX. Platin, Kalium und Phosphor.** *Trikaliumphosphit-Platoxyd.*  $K_3PO_3, PtO(?)$   
— S. [Pt(P(OK)<sub>3</sub>O)] bei den Monamminplatosalzen (Platiaken), S. 644.

**X. Platin, Kalium und Kohlenstoff.** X<sup>a</sup>. Platin, Kalium, Kohlenstoff und Sauerstoff. *Kaliumplatinooxalate.* a) *Kaliumplatooxalate.*  
a<sup>1</sup>) *Normal.*  $K_2Pt(C_2O_4)_2 \cdot xH_2O$ . — Hat die Formel



Tschugaeff (*J. prakt. Chem.* [2] 76, (1907) 93).

a) *Mit 2 Mol. H<sub>2</sub>O.* α<sup>1</sup>) *Helles Salz.* — 1. Darst. s. bei  $H_2Pt(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$  [S. 336]. H. G. SÖDERBAUM (*Studier öfver Platoxalylföreningar, Dissert., Upsala 1888; Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 42, (1885) X, 29 [I]); M. BLONDEL (*Ann. Chim. Phys.* [8] 6, (1905) 142). — 2. Man gibt zu einer h. konz. Lsg. von  $K_2PtCl_4$  überschüssiges  $K_2C_2O_4$  und läßt erkalten. M. VÈZES (*Bull. soc. chim.* [3] 19, (1898) 877 [V]). — 3. Man gibt zu einer möglichst konz. Lsg. von 1 Mol.  $K_2PtCl_6$  mindestens 3 Mol.  $K_2C_2O_4$ , läßt lange kochen und dann erkalten. Von (bei nicht genügend langem Kochen) beigemengtem Chloroplatinat kann man leicht nach der Farbe der Kristalle oder ihrer Einw. auf das polarisierte Licht trennen. VÈZES (V). — Gelbe kurze sechsseitige Prismen. SÖDERBAUM. Strohgelbe auf das polarisierte Licht wirkende Prismen. VÈZES. Monoklin prismatisch. a : b : c = 0.7547 : 1 : 1.0028. β = 95° 6'. Beim Abkühlen der w. Lsg. Kombination von b{010} vorherrschend, m{210}, o{312}, kleiner ausgebildet und oft fehlend i{112} und x{122}, selten und sehr klein ρ{102}. Während i{112} an diesen Kristallen nur gerundet auftritt, ist es an den durch langsame Verdunstung entstehenden gut ausgebildet. (210) : (010) = \*69° 24', (112) : (010) = 68° 17', (312) : (010) = 76° 57', (122) : (010) = \*49° 2', (210) : (112) = 49° 4', (210) : (312) = \*27° 26', (312) : (102) = etwa 34° 22', (210) : (312) = 43° 12', (312) : (122) = 39° 40', (210) : (112) = 66° 51', (112) : (122) = 58° 59'. Keine deutliche Spaltbarkeit. Optische Achsenebene b{010}, Achsenwinkel etwa 90°, Dispersion unmerklich. Die Schwingungsrichtung für den größten Brechungsindex bildet 23° mit der c-Achse im stumpfen Winkel β; die Schwingungen sind fast farblos, die der andern Mittellinie orangegelb. H. DUFET (*Bull. soc. franç. minér.* 25, (1902) 127; *Z. Kryst.* 39, (1904) 311). Nach P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig 1910*, III, 159). D. 3.03. SÖDERBAUM. Magnetische Suszeptibilität (bezogen auf die Einheit der M.) m = -0.13 × 10<sup>-6</sup>. E. FEYTS (*Compt. rend.* 152, (1911) 711). — Gibt bei 100° 2 Mol. H<sub>2</sub>O ab. SÖDERBAUM. Die Lsg. wird durch überschüssige HCl rot und läßt nach dem Konz. in der Wärme beim Erkalten  $K_2PtCl_4$  ausfallen. VÈZES (V).  $KNO_3$  liefert  $K_2Pt(NO_2)_4$  [S. 761]. VÈZES (*Bull. soc. chim.* [3] 21, (1899) 146 [VI]).

	nach			SÖDERBAUM.			VÈZES.			BLONDEL.	
				(1)			(2)			(4)	
2K	78.3	16.14	16.16				16.07				
Pt	194.8	40.16	40.35	40.34*			40.45			40.02	
4C	48.0	9.89							10.36	10.04	
8O	128.0	26.39									
2H <sub>2</sub> O	36.0	7.42	7.55		7.50*	7.38*	7.39*	7.34	7.28	7.29	
$K_2Pt(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$	485.1	100.00									
K <sub>2</sub> O		19.43								19.21	
O		23.10								23.46	

\*) Diese Werte nach SÖDERBAUM (*Z. anorg. Chem.* 6, (1894) 46 [II]).

α<sup>2</sup>) *Dunkles Salz.* — Wegen der Konstitution und Darst. [SÖDERBAUM (I)] dieser Verb. s. die Angaben bei  $H_2Pt(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$  [S. 335]. — Läßt man einen großen Ueberschuß von Oxalsäure lange bei ziemlicher Wärme auf  $K_2Pt(NO_2)_4$  wirken und dann erkalten, so erhält man ein Gemenge mit  $K_2Pt(NO_2)_2$ . VÈZES (VI, 145). — Kupferfarbige metallschimmernde [sehr feine, VÈZES (VI)] Nadeln. D. 3.01. Verliert bei 100° 2 Mol. H<sub>2</sub>O. SÖDERBAUM (I).  $KNO_3$  bildet  $K_2Pt(NO_2)_4$  [S. 761]. VÈZES (VI, 146).

	Berechnet	SÖDERBAUM (I).		SÖDERBAUM (II).		
		Gefunden				
$K_2SO_4 + Pt$	76.12	76.61				
Pt	40.20	40.22		40.59		
$H_2O$	7.42		7.63		7.36	7.18 7.63

β) Mit 3 Mol.  $H_2O$ . — Man gibt KCl-Lsg. zur h. gesättigten Lsg. von  $Na_2Pt(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$ , filtriert und krist. um. — Gef. 15.9% K, 39.1 Pt, 35.2  $C_2O_4$ , 10.4  $H_2O$ , Summe 100.6 (ber. 15.54, 38.65, 35.06, 10.75). E. GREBE (*Ueber eine eigentüml. Klasse von Verb. der Platoso- und Platinioxalsäure, Dissert., Zürich (München) 1898, 16*).

a<sup>2</sup>) Sauer.  $K_5Pt_3H(C_2O_4)_6 \cdot 6H_2O$ . — Entspricht vielleicht dem  $K_8Pt_5(C_2O_4)_{10}$  [Verb. b)]. GREBE (*Dissert.*, 40). — Kann aus der dunklen Modifikation von  $K_2Pt(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$  dargestellt werden, nicht aus der hellen. [Nähere Angaben fehlen.] — Kupferfarbige glänzende Nadelchen, merklich heller als die dunkle Ausgangs-Verb. Auch nach mehrfachem Umkristallisieren von völlig konstanter Zus. — Gef. 13.55% K, 41.34 Pt, 0.93 H, 10.07 C (ber. 13.78, 41.22, 0.92, 10.17). SÖDERBAUM (II, 47).

b) Kaliumplatoplatinioxalat.  $K_8Pt_5(C_2O_4)_{10} \cdot 12$  bzw.  $12.5 H_2O$ . — Hat die Formel  $Pt(C_2O_4)_2 \cdot 4K_2Pt(C_2O_4)_2 \cdot 12H_2O$ . — Darst. entsprechend der der Na-Verb. — Etwas heller als diese mit noch mehr ausgesprochenem Bronzeschimmer. GREBE (*Dissert.*, 39); A. WERNER mit E. GREBE (*Z. anorg. Chem.* 21, (1899) 387).

	Berechnet von		
	WERNER mit GREBE.	GREBE.	WERNER mit GREBE.
K	13.13	13.07	12.8
Pt	40.87	40.64	41.0
$C_2O_4$	36.92	36.86	37.3
$H_2O$	9.06	9.43	9.3
$K_8Pt_5(C_2O_4)_{10} \cdot 12H_2O$	99.98	100.00	100.4

c) Kaliumplatinioxalat.  $K_2PtO(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ . — Hat die Formel  $OPt(CO_2CO_2K)_2$ . — 1. Man kocht in Lsgg. Oxalsäure mit Kaliumplatinat, wobei die Lsg. stark orangerot wird und beim Abkühlen nur wenig kupferfarbiges Salz abscheidet, und konz. sehr stark unter Entfernung der meisten Oxalsäure durch Auskristallisieren. A. WERNER (*Z. anorg. Chem.* 12, (1896) 51). — 2. Man fügt zu der auf 60° bis 70° gehaltenen Lsg. von hellem  $K_2Pt(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$  [nach Darst. (3) unter a<sup>1</sup>, a<sup>1</sup>]] in Anteilen reines  $H_2O_2$  (1 auf 12 Vol.) stets neu zu, sobald die Farbe der Fl. von Goldgelb in Braun überzugehen beginnt (so werden 25 g bis 30 g des Salzes in 24 bis 30 Stunden umgewandelt), konz., sobald beim Erkalten kein Nd. erfolgt und die Fl. beim Verdunsten ohne Zugabe von neuen Mengen  $H_2O_2$  ihre rein gelbe oder etwas orangefarbige Tönung bewahrt, scharf auf dem Wasserbad und läßt in der Leere über  $H_2SO_4$  verdunsten. Diese Darst. ist unpraktisch, weil viel  $H_2O_2$  verbraucht wird, und weil oft die Fl. plötzlich braun wird, und sich dann eine kleine Menge einer schwarzen pulverigen sehr feinen M. bildet, die durch jedes Filter läuft [wohl wegen der folgenden katalytischen Zers. des  $H_2O_2$  kolloides Pt, L.], wonach neu zugefügtes  $H_2O_2$  stets schnell zers. wird und nicht mehr wirkt. M. BLONDEL (*Ann. Chim. Phys.* [8] 6, (1905) 129). — 3. Man fällt  $K_2Pt(C_2O_4)_2$  mit einem geringen Ueberschuß von  $AgNO_3$ , wäscht und trocknet annähernd, bestimmt nach dem Glühen  $Ag + Pt$ , fügt das danach zur Zers. notwendige Vol. titrierter HCl (1 Mol. in 1 l) zu dem mit etwas W. zu einer festen Paste angerührten  $Ag_2Pt(C_2O_4)_2$  hinzu, läßt 24 Stunden vor Licht geschützt unter zeitweisem Schütteln stehen, filtriert vom AgCl ab (auf möglichst kleinem Filter, Absaugen an der Pumpe und Waschen mit möglichst wenig W.)

und tropft die Platooxalylsäure zu lauwarmem  $H_2O_2$  (1 auf 12 Vol.) (2.5 ccm auf 1 Mol.-mg Platooxalylsäure). Jeder Tropfen der blauen Säure-Lsg. ruft im  $H_2O_2$  vorübergehend Braunfärbung, die schnell blaßgelb wird, hervor. Diese Farbe ist die der Lsg. von Platinioxalsäure und bleibt bestehen, wenn die Umwandlung quantitativ ist. Doch geben selbst dann einige Tropfen der Fl. nach dem Verdampfen einen stark blau gefärbten Rückstand. Man kann auch von vornherein überschüssiges  $H_2O_2$  zugeben. [Weiteres im Original.] Hat man die Platooxalylsäure zum  $H_2O_2$  gefügt, so setzt man titriertes KOH in ber. Menge zu, konz. gegen  $50^\circ$  auf dem Wasserbade, wobei die Oxydation zu Platinioxalsäure vollständig wird, läßt in der Leere über  $H_2SO_4$  kristallisieren und saugt die sirupdicke braune nicht kristallisierbare Mutterlauge von den Kristallen durch Pressen mit Filtrierpapier ab. Zur Analyse wurde das Salz zweimal umkrist. und an der Luft getrocknet. Ausbeute 80 bis 85%. BLONDEL (a. a. O., 130). — Rotgelbe Nadeln, WERNER; ambragelbe dicke rhombische Tafeln. Am Licht ziemlich schnell veränderlich. Detoniert bei schnellem Erhitzen. BLONDEL. Aeüßerst ll. in Wasser. WERNER; BLONDEL. Ein Tropfen der Lsg. färbt die Lsg. von gelbem Platooxalat sofort charakteristisch indigoblau und bewirkt nach Verschwinden der Färbung die Abscheidung der kupferroten Modifikation. WERNER.

		BLONDEL.
		nach (3)
$K_2O$	18.79	18.8
Pt	38.85	38.5
$C_2O_4$	35.16	35.2
$H_2O$	7.20	
$K_2PtO(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$		100.00

X<sup>b</sup>. Platin, Kalium, Kohlenstoff und Stickstoff. A. Kaliumplatinocyanide. a) Kaliumplatinocyanide.  $\alpha$ )  $K_2Pt(CN)_4$ .  $\alpha^1$ ) Wasserfrei. — Aus  $\alpha^2$ ) oder  $\alpha^3$ ) [s. a. bei diesen] bei  $100^\circ$ , bzw.  $180^\circ$  bis  $200^\circ$ . — Orangefarbene Kristalle von derselben Form wie die von  $\alpha^3$ ). A. SCHAFARÍK (Ber. Wien. Akad. [II] 17, (1855) 57; J. prakt. Chem. 66, (1855) 389). Die aus  $\alpha^3$ ), das nach (4,  $\alpha$ ) dargestellt ist, erhaltene Verb. ist rosafarbig und verändert diese Farbe an der Sonne nicht. WILM (I, 956). Zers. sich bei Abschluß von Luft selbst bei  $400^\circ$  bis  $600^\circ$  noch nicht. KNOP u. SCHNEDERMANN. — Addiert im Endiometer von LEY u. WIEGNER 1 Mol.  $NH_3$  (gef. 0.948, 1.036 u. 0.962), wobei es weiß wird, und gibt es in der Leere wieder vollständig ab. W. PETERS (Ber. 41, (1908) 3184; Z. anorg. Chem. 77, (1912) 169).

	RAMMELSBERG.		SCHAFARÍK.		QUADRAT.		MÜLLER.	
	nach (1)	(1)	(5, $\alpha$ )	(1)	(10)	(11)	(a)	
K	20.61	21.00	20.77	20.77			20.60	20.58
Pt	52.05	50.49	51.32	51.55	48.4	50.35	51.65	51.77
CN	27.34			27.68			27.75	
$K_2Pt(CN)_4$	100.00			100.00			100.00	

[(1), (5,  $\alpha$ ), (10), (11) geben die Methoden unter  $\alpha^3$ ) an, wo auch die Literatur zu finden ist; (a) nach Ber. Wien. Akad. [II] 3, (1849) 10; Ann. 70, (1849) 302. Die Analyse MÜLLER's ist die eines käuflichen Prod.]

$\alpha^2$ ) Mit 1 Mol.  $H_2O$ . — Aus  $\alpha^3$ ) [s. a. bei diesem] über konz.  $H_2SO_4$  (in 24 Stunden). — Blaß lilafarbene kreidige undurchsichtige Kristalle von derselben Form wie die von  $\alpha^3$ ). Geht bei und über  $100^\circ$  in  $\alpha^1$ ) über. SCHAFARÍK.

$\alpha^3$ ) Mit 3 Mol.  $H_2O$ . — Entsteht nach den Methoden unter  $\beta$ ), dessen Formel durch die von  $\alpha^3$ ) zu ersetzen ist. SCHAFARÍK. — Bildet sich beim Schmelzen von KCN oder Kaliumeisencyaniden mit Pt, sodaß Platintiegel durch schm. Alkalicyanide stark angegriffen werden. L. GMELIN (ds. Handb., 2. Aufl., II, 1692 [II]; 4. Aufl., IV, 438 [III]).

Darstellung: 1. Man erhitzt ein Gemenge gleiche Teile Platinschwamm und  $K_4Fe(CN)_6$  beinahe bis zum Glühen (bei zu schwacher Hitze bleibt  $K_4Fe(CN)_6$  unzers., bei zu starker wird  $K_2Pt(CN)_4$  wieder zerstört), löst die M. in W., dampft das Filtrat bei gelinder Wärme ab, gießt die w. Fl. von den etwa gebildeten Kristallen von unzers. gebliebenem  $K_4Fe(CN)_6$  ab, läßt erkalten, preßt zwischen Papier und krist. um. L. GMELIN (*Schw.* [2] 6, (1822) 230 [I]). Diese und die übrigen Angaben Gmelins wurden vollständig bestätigt von C. RAMMELSBURG (*Pogg.* 42, (1837) 136; *Ann.* 28, (1838) 216). Man glüht wasserfreies  $K_4Fe(CN)_6$  und Platinschwamm schwach in einer Porzellanschale, fügt W. hinzu, fällt das unzers.  $K_4Fe(CN)_6$  mit A. [mit der gleichen Menge von 80%, SCHAFARİK], verdunstet das [nach 24 Stunden erhaltene, SCHAFARİK] Filtrat [freiwillig, SCHAFARİK] und reinigt (schwierig) durch wiederholtes Umkristallisieren von beigemengtem  $K_2CO_3$ . B. QUADRAT (*Ann.* 63, (1847) 164). Die Methode von Gmelin ist umständlich und im großen nicht anwendbar. Sie ist zu empfehlen, wenn die Verb. zu optischen Verss. dienen soll. [S. die Eigenschaften.] SCHAFARİK.

— 2. Aus Platinschwamm und konz. KCN-Lsg. oder beim Erhitzen eines Gemenges von Platinschwamm und KCN auf 500° bis 600° und Einw. von W. Es entwickelt sich H, der (im zweiten Falle) stets von  $NH_3$  und CO, bei Ueberschreiten der Dunkelrotglut auch von sublimierendem  $(NH_4)_2CO_3$  begleitet ist. Die B. von KOH spielt eine wesentliche Rolle und entwickelt wahrscheinlich die meiste Wärme. Die Entw. von 40 Cal. genügt. H. ST. CLAIRE DEVILLE u. H. DEBRAY (*Compt. rend.* 82, 241; *J. B.* 1876, 299). Man behandelt Platinelektroden in KCN-Lsg. mit Wechselstrom. Mit 40 Amp./qdm löst man so etwa eine Dicke von  $\frac{1}{10}$  mm Pt in der Stunde, mit 80 Amp. dieselbe Menge in 25 Minuten zu  $K_2Pt(CN)_4$  auf. A. BROCHET u. J. PETIT (*Compt. rend.* 138, (1904) 1096; *Bull. soc. chim.* [3] 31, (1904) 740). — 3. Man behandelt frisch gefälltes, gut ausgewaschenes  $PtS_2$  (erhalten durch Fällung von  $PtCl_4$  mit  $H_2S$  bei 60° bis 70°) in der Wärme mit KCN-Lsg. und dampft die farblose Lsg. ein.  $PtS_2 + 5KCN = K_2Pt(CN)_4 + K_2S + KSCN$ . A. SCHERTEL (*Ber.* 29, (1896) 204). — 4. Man kocht reines  $PtCl_2$  [ $\alpha$ ],  $PtCl_4$  [ $\beta$ ],  $(NH_4)_2PtCl_6$  [ $\gamma$ ] oder  $K_2PtCl_6$  [ $\delta$ ] mit KCN, mit oder ohne Zusatz von chemisch reinem KOH. Am besten trägt man  $PtCl_2$  in kleinen Anteilen in eine sd. konz. Lsg. von KCN ein. Auch kann man den Nd. von feuchtem  $CuPt(CN)_4$  mit reinem KOH kochen und dann mit KCN zers. [ $\epsilon$ ]. TH. WILM (*J. russ. phys. Ges.* 18, (1886) 376; *Ber.* 19, (1886) 955). — 5. Man verwandelt [ $\alpha$ ]  $PtCl_4$  durch Erhitzen in  $PtCl_2$ , sättigt wss. KCN damit völlig, filtriert, dampft ab und läßt verdunsten. W. KNOP (*Ann.* 43, (1842) 111). Die Platinspäne müssen sorgfältig von Spuren anderer Metalle gereinigt sein, weil die fremden Cyanide der Verb. hartnäckig anhängen. Das  $PtCl_2$  muß frei von  $PtCl_4$  sein (lieber durch Ueberhitzen etwas Pt enthalten). KSCN enthaltendes KCN gibt sehr dunkle Laugen. Ein bedeutender Ueberschuß an KCN ist zum guten Kristallisieren unentbehrlich. SCHAFARİK. Da ein großer Teil der Verb. in der KCl enthaltenden Mutterlauge verbleibt, dampft man [ $\beta$ ] sie ab, versetzt mit konz.  $H_2SO_4$ , wobei HCl entwickelt wird und gelbes schleimiges  $Pt(CN)_2$  ausfällt, das sich beim Kochen der Fl. mit überschüssiger  $H_2SO_4$  fast vollständig abscheidet, wäscht das  $Pt(CN)_2$  nach Zusatz von W. auf dem Filter mit W., löst es in h. KCN-Lsg., kocht, bis sich kein  $NH_3$  mehr entwickelt und läßt kristallisieren. W. KNOP u. G. H. E. SCHNEIDERMANN (*J. prakt. Chem.* 37, (1846) 461). Man setzt zu konz. h. KCN-Lsg. messerspitzenweise langsam  $PtCl_2$ , wobei die Fl. sehr h. wird, befördert gegebenenfalls das schnelle Lösen durch Zugabe von KCN-Lsg., läßt die klare oder nur wenig trübe Lsg. abkühlen und den Brei auf einem Filter abtropfen, worauf die Verb. nach zwei- bis dreimaligem Umkristallisieren rein ist; kocht die Mutterlauge mit konz.  $H_2SO_4$  und das gelbe gallertartige  $Pt(CN)_2$  mit W., filtriert (starkes Durchlaufen), übergießt mit wenig h. W., gibt vorsichtig KCN bis zum völligen Lösen hinzu und läßt die klare und nahezu farblose Lauge kristallisieren. Schon bei der ersten Kristallisation fast chemisch rein. Bequemste Methode zur Darst. größerer Mengen. SCHAFARİK. — 6. Man kocht  $PtCl_4$  mit einem geringen Ueberschuß von wss.  $Na_2S_2O_3$ , bis die Lsg. tief braunrot geworden ist, verd. mit W. unter reichlichem Zusatz von HCl, digeriert einige Zeit, erhitzt das ausgeschiedene und ge-

waschene  $\text{PtS}_2$  mit  $\text{KOH}$  unter Zusatz von  $\text{KCN}$  und verdunstet die klare Lsg. zur Kristallisation. KNOP (*C.-B.* 1859, 17; *J. B.* 1859, 274). — 7. Man gibt zu wss.  $\text{KCN}$  konz.  $\text{PtCl}_4$ -Lsg., erhitzt, bis sich der aus  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  und  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  bestehende Nd. wieder gel. hat und läßt verdunsten. Bei diesem Erhitzen entsteht unter Aufbrausen viel  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . MEILLET (*J. Pharm. Chim.* [2] 3, (1838) 444). Da hier  $\text{PtCl}_4$  verwendet wird, so müssen sich auch  $\text{CN}$  oder seine Zers.-Prodd. bilden:  $\text{PtCl}_4 + 6\text{KCN} = \text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4 + 4\text{KCl} + 2\text{CN}$ . GMELIN (II; III). Die Methode erfordert doppelt so viel  $\text{KCN}$  als (5) und gibt in der Mutterlauge viel mehr  $\text{KCl}$  und andere Salze. SCHAFARÍK. — 8. Man erwärmt  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  mit etwas  $\text{W.}$  und einigen Stückchen  $\text{KOH}$  auf  $100^\circ$ , fügt dann allmählich gesättigte reine  $\text{KCN}$ -Lsg. hinzu und kocht aus der klaren Fl. das  $\text{NH}_3$  fort. C. A. MARTIUS (*Ueber die Cyanverbindungen der Platinmetalle, Dissert., Göttingen* 1860, 39; *Ann.* 117, (1861) 374). Vgl. CLAUDIUS (*Ann.* 107, (1858) 129). — 9. Man gibt zu  $[\text{Pt}(\text{CO})\text{Cl}_2]$  konz.  $\text{KCN}$ -Lsg. [Näheres im Original.] F. MYLIUS u. F. FOERSTER (*Ber.* 24, (1891) 2432). — 10. Aus  $\text{H}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$  und  $\text{KOH}$ . Man trocknet bei  $140^\circ$ . Unrein. QUADRAT (*a. a. O.*, 191). — 11. Aus  $\text{H}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$  und  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Unrein. QUADRAT. — 12. Man erwärmt  $\text{KNaPt}(\text{CN})_4$ -Lsg. mit genügend reinem  $\text{KCN}$ . WILM (*a. a. O.*, 958).

Eigenschaften: Nach (1) bei durchgehendem und bei quer auf die Achse fallendem reflektierten Licht blaßgelbe, bei mehr nach der Richtung der Achse auffallendem lebhaft blaue lange Nadeln und dickere rhombische Säulen, GMELIN; infolge des reinen und auffallenden Trichroismus fast grünlichblau, während die Kristalle nach (5) mehr gelb sind. Achsenfarbe (wenn die Kristalle nicht zu dünn, sondern etwa 2 mm dick sind) blaßes bräunliches Kirschrot (wie  $\text{MnSO}_4$ ). SCHAFARÍK. Nach (8) bis 7 cm lange Nadeln. MARTIUS. Nach (10) wollige Kristalle. QUADRAT. Aus verschiedenen Präparaten und durch oft nur wenig abgeänderte Verf. erhält man die Verb. mit ganz verschiedenen Eigenschaften, namentlich nach Farbe, Fluoreszenz und Größe der Kristalle. WILM (*a. a. O.*, 953). So nach (4,  $\beta$ ) bläulich fluoreszierende charakteristische platte Nadeln und mehr dichte Kristallmassen, nach (4,  $\beta$ ), (4,  $\gamma$ ) und (4,  $\delta$ ) meist sehr lange einzeln ausgebildete wasserklare Nadeln, mit deutlichem Stich ins Grünlichgelbe oder Meergrünliche, oft ohne violettblaue, statt dessen im dunklen Felde u. Mk. mit eher farbiger Fluoreszenz. Namentlich erscheinen die Prodd. gleich nach der Darst. oft völlig anders wie man erwartet: Nach (4,  $\beta$ ) oder (4,  $\gamma$ ) zunächst neben  $\text{KCl}$  farblose dünne verästelte gebogene, gras- und dendritenartige Kristalle ohne Spur von Fluoreszenz. Die gelblichen oder grünlichen langen Nadeln bilden sich erst nach längerem Stehen der Lsg. Nach (4,  $\epsilon$ ) fast farblose, oft meergrüne durchsichtige sehr lange strahlig vereinigte Nadeln. WILM (*a. a. O.*, 955). Das eben aus den Lsgg. auskrist. ist fast farblos, nur etwas gelbgrün, und fluoresziert mit bläulich weißer Farbe. E. HAGENBACH (*Pogg. Jubelbd.* 1874, 310). Rhombisch bipyramidal.  $a:b:c = 0.8795:1:0.2736$ . Kurzprismatische Kombination von  $b\{010\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $o\{111\}$ .  $(110):(1\bar{1}0) = *82^\circ 39'$ ;  $(011):(\bar{0}\bar{1}1) = 30^\circ 40'$ ;  $(111):(010) = *75^\circ 21'$ ;  $(111):(\bar{1}11) = 33^\circ 25'$ ;  $(111):(110) = 67^\circ 29'$ . Ohne deutliche Spaltbarkeit. Positive Doppelbrechung. Ebene der optischen Achsen  $\{100\}$ . Erste Mittellinie ist die c-Achse.  $\rho > \nu$ .  $[2E = 78^\circ \text{ rot}, 40^\circ \text{ blau. DES CLOIZEAUX}]$ . Fluoreszenz 100. W. J. GRAILICH (*Kryst.-opt. Unterss., Wien und Olmütz* 1858, 127); auch bei V. VON LANG (*Ber. Wien. Akad.* 27, (1857) 16). Nach P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* 1906, I, 359). Kristallographische Angaben auch bei GMELIN (II; III). — D.<sup>13</sup> von etwas feuchtem 2.5241, D.<sup>16</sup> 2.4548. F. W. CLARKE (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 14, (1877) 282). — Phosphoreszenz: Phosphoresziert unter der Einw. von X-Strahlen am meisten von sämtlichen untersuchten Platocyaniden und von einigen Platos-

aminen. H. JACKSON (*Proc. Chem. Soc.* 12, (1896) 59). Die zwischen F und G beginnende Fluoreszenz zeigt ein schwächeres Maximum in der Gegend von G, ein stärkeres in der von H<sub>1</sub>, und geht im Ultrarot bis 1100 (209). Das Fluoreszenzspektrum reicht von 117 (38) bis 637 (128). Es zeigt 3 Maxima (1 und 3 stärker als 2) und zwischen diesen zwei Minima (das zwischen 1 und 2 schwach, zwischen 2 und 3 ziemlich ausgeprägt). Wird beim Erwärmen zunächst weiß und zeigt dunkelblaue Fluoreszenz, bekommt dann einen schwachen Schimmer ins Orange und fluoresziert goldgelb. Diese Fluoreszenz beginnt erst nach G und wird stark erst gegen H<sub>1</sub>; das Fluoreszenzspektrum geht dann von 93 (33) bis 394 (85) und hat zwei Maxima mit einem wenig ausgeprägten Minimum. HAGENBACH. Die gelblichen Kristalle zeigen einen bläulichen Lichtschein auf der Endfläche der nadelförmigen vierseitigen Prismen, der in allen Azimuten senkrecht auf die Einfallsebenen polarisiert ist. Auf den Seitenflächen ist der Lichtschein senkrecht auf die Achse polarisiert. W. HAIDINGER (*Haidingers Ber.* 2, (1847) 98; *Haidingers Abhandl.* 1, (1847) 143; *Pogg.* 70, (1847) 576; 71, (1847) 324). Spektroskopische Unters. der Phosphoreszenz auch bei L. A. LEVY (*J. Chem. Soc.* 93, (1908) 1460). S. a. BERZELIUS (*Lehrb. Chem.*, 5. Aufl., III, 985); GMELIN (*Haidingers Abhandl.* 1, (1847) 145). — Behält bei der Temp. der fl. Luft einen Teil der aufgenommenen Lichtmenge in latenter Form und strahlt diesen bei Temp.-Erhöhung wieder aus. P. BORISSOFF (*J. russ. phys. Ges.* 37, (*Physik. T.*) 249; *C.-B.* 1906 I, 1316). — Aehnlich wie beim Ba-Salz [s. dieses] gibt es neben der weißen fluoreszierenden eine isomere blaß gelbgrüne nicht fluoreszierende Form, die beim Kochen mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> erhalten wird, und deren B. jedenfalls auf die katalytische Wrkg. von (wahrscheinlich sauren) Verunreinigungen des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zurückzuführen ist. (Reines H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> läßt die fluoreszierende Form unverändert.) L. A. LEVY (*J. Chem. Soc.* 101, (1912) 1089). Dieselbe Beobachtung machte schon TH. WILM (*J. russ. phys. Ges.* 20, 444; *Ber.* 21, (1888) 1440 [II]), der die Veränderung des Salzes aber auf die Aufnahme von Na (aus dem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, in dem es als NaCl gel. war) zurückführte.

Verwittert leicht an der Luft, GMELIN, WILM (I, 956), wobei es undurchsichtig, GMELIN, WILM, und blaß rosenrot, GMELIN, wird. Verliert über konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2 Mol. H<sub>2</sub>O (gef. 9.41 u. 9.06%, ber. 8.29), das dritte Mol. bei 100° bzw. 180° bis 200° (gef. Gewichtsverlust bei 100° 3.60%, bei 180° noch 0.06; bei 100° 3.61, bei 200° noch 0.20; ber. 4.15), SCHAFAŘIK; bei 100° die 3 Mol. H<sub>2</sub>O, PETERS; 12.4% H<sub>2</sub>O; unter erst weißer, dann pomeranzengelber Färbung. [S. a. unter α<sup>1</sup> und α<sup>2</sup>.] Bei noch stärkerem Erhitzen wird der Rückstand unter Verlust von weiteren 0.22% H<sub>2</sub>O wieder weiß und schm. endlich zu einer grauen und gelben leicht übersteigenden Masse. GMELIN. Verliert sämtliches H<sub>2</sub>O unter 120°, indem es weißlichgelb und dann beim Erkalten hellgelb wird. WILM (I, 956).

Außerordentlich hygroskopisch. WILM (I, 957). Reichlich l. in w. W. Schießt aus dieser Lsg. beim Erkalten zum großen Teil sehr schnell wieder an. GMELIN. — HNO<sub>3</sub> zers. in KNO<sub>3</sub> und eine wasserhelle Gallerte. GMELIN. Beim Erwärmen mit verd. HNO<sub>3</sub> (ebenso mit Chloraten und Chromaten oder beim Kochen mit PbO<sub>2</sub>) entsteht K<sub>2</sub>Pt(CN)<sub>6</sub>. MARTIUS. Durch Einw. von HNO<sub>3</sub> bildet sich nicht, wie früher angenommen wurde, ein Additionsprodukt der Formel 3[K<sub>2</sub>Pt(CN)<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O]HNO<sub>3</sub> [S. 801]. Es entsteht vielmehr, sowie bei Einw. von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und von naszierendem elektrolytischen O stets KPt(CN)<sub>4</sub>, das sich sogleich mit 2 Mol. K<sub>2</sub>Pt(CN)<sub>4</sub> zu 3K<sub>2</sub>Pt(CN)<sub>4</sub>·KPt(CN)<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O vereinigt [S. 798]. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> allein wirkt nicht. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gibt andere Prodd. [Zahlreiche Einzelheiten im Original.] WILM (II, 1436). — Bildet beim Abdampfen mit gleich viel konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und mit W. eine gelbe zähe M. Verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> färbt gelb. GMELIN. L. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ohne Entw. von HCN. Diese Lsg. scheidet beim Kochen Pt(CN)<sub>2</sub> in dicken gelben Flocken aus. Dabei entwickelt sich nicht HCN, sondern ein mit blauer Flamme brennendes Gas, wohl CO. Fügt man zu der schwefelsauren Lsg. nur so viel W., daß heftige Erhitzung erfolgt, so scheidet sich ebenfalls Pt(CN)<sub>2</sub> aus; nicht bei zu viel Wasser. KNOP u. SCHNEIDERMAN. Eine mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuerte Lsg. bildet ein SO<sub>4</sub> enthaltendes Prod. [S. die Verb. 9K<sub>2</sub>Pt(CN)<sub>4</sub>]<sub>6</sub>, K<sub>2</sub>Pt(SO<sub>4</sub>)(CN)<sub>4</sub> auf S. 804.] HADOW (*J.*

*Chem. Soc.* 14, (1861) 106). — Cl und Br erzeugen in der Lsg. zunächst  $K_2Pt(CN)_6$ . J wirkt ähnlich, doch entstehen bei Einw. von nur wenig J kleine Kristalle, die eine Verb. von  $K_2Pt(CN)_6$  mit KJ zu sein scheinen. MARTIUS. J wird mit großer Leichtigkeit unter B. von  $K_2PtJ_2(CN)_4$  addiert. C. W. BLOMSTRAND (*Ber.* 2, (1869) 202; *Bull. soc. chim.* [2] 13, (1870) 144). Ueber die Verb. als Reagenz auf Na-Salze s. WILM (II, 1440). — CO verändert die wss. Lsg. bei 70° oder bei 130° nicht. Es werden nur ganz geringe Mengen bei 50-stündigem Erhitzen auf 130° und bei 36-tägigem auf 70° absorbiert. [Zahlen im Original.]  $FeCl_2$  fällt die 3.5%ige Lsg. weiß voluminös,  $FeCl_3$  nach einiger Zeit gelblich weiß,  $Co(NO_3)_2$  hell lilafarbig,  $NiCl_2$  sehr hell,  $ZnSO_4$  weiß kristallinisch,  $Cu(C_2H_3O_2)_2$  hell grünlichblau voluminös,  $AgNO_3$  weiß gelatinös,  $HgNO_3$  ultramarinblau,  $HgCl_2$  weiß kristallinisch. J. A. MÜLLER (*Bull. soc. chim.* [3] 29, (1903) 29, 30). — Die Lsg. läßt sich durch den Strom eines kräftigen Bunsenelements auch nicht spurenweise zersetzen. WILM (I, 956). — Verhalten der Lsg. gegen China-Alkaloide: E. A. VAN DER BURG (*Z. anal. Chem.* 4, 296; *J. B.* 1865, 439).

		GMELIN.	SCHAFARİK.			MYLIUS u. FOERSTER.
		(1)	(5, α)	(5, β)		(9)
K	18.05	17.74	18.29	18.28		17.51
Pt	45.58	45.22	44.58	44.59		44.12
CN	23.94					
H <sub>2</sub> O	12.43	12.40	12.63	13.18	12.87	12.73
$K_2Pt(CN)_4 \cdot 3H_2O$	100.00					

Gef. nach (12) 13.09%  $H_2O$ , WILM; in käuflichem 12.43. MÜLLER. — Das erste Präparat nach (5, α) war zweimal, das zweite einmal (aus verd. A.), das nach (5, β) einmal umkrist. SCHAFARİK. — S. a. die Analysen unter β).

β)  $2KCN, 5K_2Pt(CN)_4, 21H_2O$ . (?) — [S. hierzu die Angaben unter B, a<sup>2</sup>) auf S. 340 und die entsprechenden Darstt. unter α<sup>3</sup>]. Die Verb. ist α<sup>3</sup>). SCHAFARİK — 1. Man trägt eine durch Abdampfen und Erhitzen bis zum Schmp. des Sn in  $PtCl_2$  verwandelte Lsg. von Pt in Königswasser in überschüssige frisch bereitete Lsg. von KCN ein, filtriert, dampft ab, wobei sich HCN entwickelt und die Verb. sich abscheidet, krist. einmal um und trocknet an der Luft. So völlig rein. — 2. Unmittelbar aus  $H_2PtCl_6$  und KCN. Durch  $K_2PtCl_6$  verunreinigt. — 3. Reiner als nach (2), aber doch nicht sehr rein. Durch Zersetzen von unreinem Salz mit konz.  $H_2SO_4$ , Zusatz von W. und so langes Kochen, bis sich  $Pt(CN)_2$  als gelber gelatinöser Körper abscheidet. Man süßt aus, löst in KCN und dampft zur Kristallisation ein. — Gelbe kleine, nach dem Umkristallisieren große Kristalle; dünne lange vierseitige Prismen, im durchfallenden Lichte gelb, im auffallenden lebhaft blau. — Verwittert sehr leicht an der Luft, besonders bei Sommer-Temp., und wird weiß. Bei längerem Liegen an der Luft blaßrosenrot. Beim Erhitzen weiß, gelb, worauf es schm. und sich zers. Verliert bei 100° 18 Mol.  $H_2O$  (gef. 14.13, 14.03 u. 13.95%, ber. 14.03), die letzten 3 Mol. erst bei der Verbrennung (gef. im ganzen 15.98%, ber. 15.85). — Sl. in W. (1 T. in 3 T. bei 16°). Krist. aus der Lsg. beim Erkalten zum Teil aus. B. QUADRAT (*Ann.* 63, (1847) 167 [I]). Langes Kochen mit W. liefert Verb. mit ständig steigendem Pt-Gehalt (gef. 49.05, 50.35 u. 51.65%). QUADRAT (*Ber. Wien. Akad.* [II] 3, (1849) 10; *Ann.* 70, (1849) 301). L., weniger als in W., in A. und Ae. — Konz.  $H_2SO_4$  scheidet aus der Lsg. beim Kochen gelbes  $Pt(CN)_2$  ab, das stets mit  $K_2SO_4$  verunreinigt ist.  $CaCl_2$  im Ueberschuß gibt beim Eindampfen grüne, an der Luft zerfließliche, in W. sl. Kristalle, die bei 100° hochrot, mit einem Stich ins Bläuliche, werden und wahrscheinlich eine Verb. von  $Ca_xPt_y(CN)_z$  mit  $CaCl_2$  sind, deren Analysen aber zu keiner

genügenden Formel führten.  $\text{Hg}^+$ - und  $\text{Hg}^{++}$ -Salze fallen weiß,  $\text{HgNO}_3$  smaltblau (empfindlichste Rk. auf Pt-CN-Verbb.). QUADRAT (I, 167, 175).

QUADRAT.				
K	23.18	23.12	23.26	
Pt	48.62	48.77	47.89	48.49
CN	28.09	27.69		
$\text{K}_{12}\text{Pt}_5(\text{CN})_{22}$	99.89	99.58		

b) *Verbindung des zwei- und dreiwertigen Platins. Kaliumplatoplatycyanid.*  $3\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4 \cdot \text{KPt}(\text{CN})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . — Diese Verb., nicht  $3[\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{HNO}_3$  [S. 801] ist das bei Einw. von  $\text{HNO}_3$  auf  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$  entstehende Prod. TH. WILM (*J. russ. phys. Ges.* 20, (1888) 444, 447 [I]; *Ber.* 21, (1888) 1436 [II]). — 1. Man tropft bei gewöhnlicher Temp. zu einer konz. Lsg. von  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$  langsam reine  $\text{HNO}_3$ , läßt kurze Zeit stehen, saugt ab, wäscht mit wenig k. W., dann mit A. aus und trocknet an der Luft. Aus der Mutterlauge läßt sich höchstens bei längerem Stehen und freiwilligem Verdunsten noch eine weitere Menge der Verb. gewinnen. Meist aber trübt sie sich dabei und scheidet andere Prodd. ab, auf dem Wasserbade noch schneller. WILM (II, 1437). [Zahlreiche Einzelheiten hierzu und zu den folgenden Angaben im Original.] — 2. Man löst  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$  in käuflichem  $\text{H}_2\text{O}_2$ , gibt unter Umrühren und Kühlen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in nicht zu großer Menge zu, läßt einige Stunden stehen, filtriert schnell, nachdem sich der Nd. abgesetzt hat, wäscht k. mit wenig W., dann mit A. und trocknet an der Luft. WILM (II, 1443). Man gibt 20 Vol.  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu einer konz. mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuerten Lsg. von  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$ , verdunstet auf dem Wasserbad, läßt erkalten, saugt die Mutterlauge ab, wäscht mit wenig k. W. und trocknet. L. A. LEVY (*J. Chem. Soc.* 101, (1912) 1089). — 3. Man leitet  $\text{CO}_2$  in ein Gemenge von konz.  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$ -Lsg. und von  $\text{H}_2\text{O}_2$ . LEVY (*a. a. O.*, 1091). — 4. Man gibt  $\text{Na}_2\text{O}_2$  zu einem Gemenge von  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$  und so viel  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , daß die Lsg. nicht alkal. wird. LEVY (*a. a. O.*, 1091). — 5. Man elektrolysiert mit 2 Bunsenelementen und Platinelektroden (glatter Kathode, rauher Anode) eine Lsg. von reinem  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$ , läßt abtropfen, drückt möglichst viel Mutterlauge durch Pressen mit dem Glasstab aus, saugt schnell ab, wäscht mit wenig k. W. und läßt an der Luft trocknen. Umkristallisieren gelingt nicht. WILM (II, 1445). [Ausführliche Angaben im Original.] — 6. Wie nach (5), nur mit 1 Bunsenelement bei 24-stündiger Elektrolyse. WILM (II, 1453).

Braugelbe Kristalle, nach (5) in großen Büscheln und Klumpen von lose aneinander hängenden durchsichtigen Nadeln. [Zahlreiche Einzelheiten im Original.] WILM. Nach (2) bronzefarbige stark metallisch reflektierende nadelartige Kristalle. Verliert das  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $120^\circ$ , ohne sonst verändert zu werden. Stark oxydierend, nicht mehr nach dem Erhitzen auf  $200^\circ$ , wobei  $\text{Pt}(\text{CN})_2$  gebildet wird. Ll. in W. zu einer farblosen Lsg.  $\text{HCl}$  bildet beim Kochen  $\text{Pt}(\text{CN})_2$ . Br führt beim Kochen die 3 Mol.  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$  in  $\text{K}_2\text{PtBr}_2(\text{CN})_4$  über, während  $\text{KPt}(\text{CN})_4$ , das nicht isoliert werden konnte, zu Platosalz, wahrscheinlich zu  $\text{KHpt}(\text{CN})_4$  reduziert wird und sich dann auch mit 2 At. Br vereinigt. KJ bildet unter Abscheidung von Jod  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$ .  $\text{AgNO}_3$  fällt das entsprechende Ag-Salz [s. dieses]. Auch die Fällung mit  $\text{ZnSO}_4$  bestätigt obige Formel und Konstitution. LEVY.

		WILM.		LEVY.	WILM.		
		nach	(1)	(2)	(2)	(5)	(6)
K	17.3	17.08	17.28	17.1	17.18	17.65	17.00
Pt	49.6	49.26	49.60	49.2	49.57	49.29	49.21
CN	26.4			24.9			
$\text{H}_2\text{O}$	6.8	7.29	6.50	6.9	6.86	7.08	7.11
$\text{K}_7\text{Pt}_4(\text{CN})_{16} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	100.1			98.1			



c) Verbindungen des dreiwertigen Platins. Kaliumplatycyanide. a)  $KPt(CN)_4, xH_2O$ . — Man behandelt krist.  $K_2Pt(CN)_4$  oder  $3K_2Pt(CN)_4, KPt(CN)_4, 3H_2O$  mit einigen ccm  $H_2O_2$  (Perhydrol) und etwas verd.  $H_2SO_4$ , erhitzt auf dem Wasserbad und läßt verdunsten. — Dunkelblau. Befeuchten mit W. macht weiß und löst schnell. Aus KJ wird J (1 At. auf 1 At. Pt) abgeschieden.  $AgNO_3$  gibt einen braunen Nd. von  $AgPt(CN)_4$ . — Enthält 9% K auf 37% Pt, also K:Pt = 1:1. LEVY (a. a. O., 1096).

$\beta$ )  $K_2Pt(CN)_5, xH_2O$ .  $\beta^1$ ) Mit  $2\frac{1}{2}$  Mol.  $H_2O$ . — So nach KNOP (Ann. 43, (1842) 111), N. O. HOLST (Lunds Årsskr. III] 10, (1873) VI, 19) und WESELSKY [s. unter  $\beta^2$ ]). Die Verb. hat die Formel  $K_2Pt(CN)_5, 3H_2O$ , GMELIN (ds. Handb., 4. Aufl., IV, 440),  $5K_2Pt(CN)_4, K_2PtCl_2(CN)_4$ . E. A. HADOW (Chem. Soc. Quart. J. 13, 106; J. B. 1860, 226). Gegen KNOP's Formel erklärt sich auch GERHARDT (J. Pharm. Chim. [3] 10, (1846) 223). — Man leitet Cl in eine ziemlich gesättigte Lsg. von  $K_2Pt(CN)_4$ , bis die Fl. durch den Nd. kupferroter feiner Nadeln gesteht (sonst wird die Verb. wieder zerstört), läßt auf dem Trichter abtropfen, preßt zwischen Papier stark aus, löst in möglichst wenig mit etwas HCl versetztem W. (die HCl soll das beigemengte  $K_2CO_3$  und KCN, das in der Wärme die Verb. wieder zu  $K_2Pt(CN)_4$  reduzieren würde, zers.) und kühlt zur Kristallisation ab. Man kann weder mit W. waschen, das zu viel löst, noch mit A., der die Mutterlauge fällt. W. KNOP (Ann. 42, (1842) 110 [erste Ankündigung]; 43, (1842) 111). Ist das benutzte  $K_2Pt(CN)_4$  nur mit sehr wenig  $K_2CO_3$  verunreinigt, so darf man durch seine kalt gesättigte Lsg. auch überschüssiges Cl hindurchgehen lassen. Bei mehr  $K_2CO_3$  bildet sich  $KClO$ , das die Verb. zu zers. scheint. Statt des Cl kann man auch Br oder, bei großer Vorsicht, Königswasser anwenden. KNOP u. SCHNEIDERMANN (J. prakt. Chem. 37, (1846) 461; Ann. 64, (1847) 300). — Kupferrote verfilzte feine Nadeln, u. Mk. platte vierseitige Säulen, die das Licht mit blaßgrüner Farbe durchfallen lassen (im Sonnenlicht mit bloßem Auge wahrnehmbar). KNOP. Durchscheinend, vollkommen metallglänzend. In der Durchsicht pistaziengrün, in der Aufsicht im reflektierten Licht von schwer beschreibbarer Farbe, noch stärker rot als Kupferrot. [Weitere Angaben im Original.] Nadelförmige, 2 bis 6 mm lange, äußerst dünne tetragonale Kristalle, die durch eine Kombination des ersten und zweiten quadratischen Prismas gebildet werden, von denen sich eines vor dem andern gewöhnlich durch größere Ausdehnung seiner Flächen auszeichnet. G. VOM RATH (Pogg. 110, (1860) 110). — Verliert in der Leere über  $H_2SO_4$  schon bei mittlerer Wärme  $H_2O$ , schwärzt sich und ist dann nicht mehr vollständig l. in W. Erhitzen schwärzt zunächst unter Entw. von CN, färbt dann gelbweiß und schm. endlich zu einer braunen M. Beim Glühen mit der dreifachen Menge  $NH_4Cl$  hinterbleibt Pt und von KCN freies KCl. — Sl. in W. zu einer farblosen Lsg., die nach dem Abdampfen beim Erkaltenlassen wieder die roten Nadeln liefert. Unl. in A. Wss.  $NH_3$  und  $K_2CO_3$  reduzieren beim Digerieren zu  $K_2Pt(CN)_4$ . H. konz.  $H_2SO_4$  zers. unter Abscheidung eines gelblichen Pulvers, das beim Glühen CN entwickelt und einen Pt und K enthaltenden Rückstand hinterläßt. K. konz. HCl färbt pomeranzengelb und entfärbt dann. Beim Erkalten tritt wieder die kupferrote Farbe auf. KNOP.

	KNOP.			GERHARDT.		
2K	78.4	17.37	17.55	17.70	17.40	17.4
Pt	198	43.86	43.45	43.40	43.50	42.7
5C	60	13.29	14.33	} 31.00	30.90	28.2
5N	70	15.51	10.80			
$2\frac{1}{2}H_2O$	45	9.97	10.36	10.80	9.93	11.7
$K_2Pt(CN)_5, 2\frac{1}{2}H_2O$	451.4	100.00		102.90	101.73	

Für die Formel  $K_2Pt(CN)_5, 3H_2O$  ber. GMELIN 16.12% K, 40.71 Pt, 14.80 C, 17.27 N, 11.10  $H_2O$ . — GERHARDT's Analysen nach ds. Handb., 4. Aufl., Suppl. I, 70).

$\beta^2$ ) Mit 3 Mol.  $H_2O$ . — 1. Aus  $K_2Pt(CN)_4$  durch die Dämpfe von  $HNO_3$  im Exsikkator. — 2. Man arbeitet zerriebenes  $K_2Pt(CN)_4$  mit der äq. Menge  $HNO_3$  der D. 1.3 gut mit einem Pistill durch, läßt 5 bis 6 Minuten stehen, preßt sehr gut zwischen Fließpapier ab, löst in möglichst wenig k. W. und krist. drei- bis viermal um. — 3. Man versetzt eine bei gewöhnlicher Temp. gesättigte  $K_2Pt(CN)_4$ -Lsg. mit der äq. Menge  $HNO_3$  der D. 1.3, läßt verdunsten und krist. einige Male um. — Kupferartig metallglänzende, im durchfallenden Licht grüne feine, nicht bestimmbare Nadeln. Wird, ohne den Glanz zu verlieren, bei  $100^\circ$  dunkler, bei  $180^\circ$  dunkelgrün, bei  $200^\circ$  gelb. Wl. in k., sl. in h. W.; swl. in verd. A.; unl. in konz. A. und in Ae.  $HNO_3$  und  $H_2SO_4$  zers. unter B. von  $KNO_3$  bzw.  $K_2SO_4$  und  $Pt(CN)_2$ . P. WESELSKY (*Ber. Wien. Akad.* [II] 20, (1856) 282; *J. prakt. Chem.* 69, (1856) 280).

WESELSKY.					
2K	79.4	17.23	17.339	17.578	
Pt	197.4	42.838	43.293	42.968	
5CN	130	28.214			
$3H_2O$	54	11.718			
$K_2Pt(CN)_5, 3H_2O$	460.8	100.000			12.823 13.54

d) *Kaliumplatinicyanid*.  $K_2Pt(CN)_6, 3H_2O$ . (?) — S. unter c,  $\beta^1$ ).

B. *Kaliumcyanid-Platintricyanid-Ammoniak*.  $KPt(CN)_4, NH_3$ . — Man gibt  $NH_3$  zu trocknen Kristallen von  $2K_2Pt(CN)_4, K_2PtCl(CN)_4, 9H_2O$  [G, a] auf S. 805], zerreibt die Kristalle unter der Fl. oder läßt stehen, bis keine Spur mehr von den rot gefärbten Nadeln zu bemerken ist, filtriert oder saugt ab, wäscht mit A. und trocknet an der Luft. — Weißgelbes Pulver aus tetraederähnlichen Kristallen. — Wird beim Erhitzen auf dem Platinspatel dunkler gelb, und gibt wenig  $NH_3$  ab, indem es teilweise zerstäubt und verglimmt, teilweise schm. und erst bei höherer Temp. zers. wird. — Das frisch dargestellte ist ll. in W. und verd.  $NH_3$ ; nach längerem Liegen an der Luft swl. Beim Vers., die Verb. umzukristallisieren, erhält man nach dem Konz. der Lsg. auf dem Wasserbade und Stehenlassen kaum Spuren von Kristallen. Hat das Abdampfen etwas länger gedauert, so trocknet die Fl. zu einem gelben amorphen, in noch w. Zustande wie Glas in rissige Stücke zerspringenden Rückstand ein. KOH treibt auch bei anhaltendem Kochen nicht sämtliches  $NH_3$  aus. TH. WILM (*J. russ. phys. Ges.* 21, (1889) 346, 436; *Ber.* 22, (1889) 1543).

WILM.					
K	11.01	10.75	10.63	8.73	8.76
Pt	54.91	53.67	52.56	53.66	53.47
C	13.51			13.14	13.16
N	19.71			19.80	
H	0.84			1.54	1.50
$KPt(CN)_4, NH_3$	99.98			96.87	

C. *Kaliumplatoeyanid mit Sauerstoff, Wasserstoffperoxyd und Salpetersäure*. (?)

a) *Allgemeines*. — Die Verbb. bestehen nicht. Was dafür gehalten wurde, ist im wesentlichen  $2K_2Pt(CN)_4, K_2PtCl(CN)_4, 9H_2O$  [Verb. G, a] auf S. 805], das sich bilden konnte, weil das Ausgangsprodukt  $K_2Pt(CN)_4$  einen Gehalt an Cl hatte. Auch bei Anwendung von ganz reinem  $K_2Pt(CN)_4$  lassen sich die Verbb. nicht erhalten. TH. WILM (*Ber.* 21, (1888) 1434).

b)  $6[K_2Pt(CN)_4, 3H_2O]$ . — Man elektrolysiert  $K_2Pt(CN)_4$ -Lsg. — Kupferrote Kristalle an der Kathode. TH. WILM (*J. russ. phys. Ges.* 19, (1887) 243; *Ber.* 20, (1887) Ref., 313 [I]).

c)  $3[K_2Pt(CN)_4, 3H_2O]H_2O_2$ . — Man versetzt die Lsg. von d) mit etwas  $H_2SO_4$  und  $H_2O_2$  und läßt stehen. — Kristalle. WILM (I).

d)  $3[\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]\text{HNO}_3$ . — Durch Einw. von k. konz.  $\text{HNO}_3$  auf  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$ . — Kristalle. WILM (I).

D. *Kaliumplatonitroxalat*.  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ . — *Bzw. Kaliumplatooxalnitrit*. — 1. Man löst etwa 200 g  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in etwa 2 l h. W., fügt überschüssige krist. Oxalsäure (100 g) hinzu, kocht, läßt, wenn die Entw. der nitrosen Dämpfe aufgehört hat und die Fl. gelb geworden ist, erkalten und preßt die Kristalle zwischen Papier. Ausbeute etwa 160 g. M. VÈZES (*Bull. soc. chim.* [3] 21, (1899) 482 [I]). Verdunstet man vor dem Erkaltenlassen die gelbe Fl. von 2 l auf 0.5 l, so erhält man im ersten Anschuß 180 g Salz, ohne daß die Reinheit leidet. VÈZES (*Bull. soc. chim.* [3] 25, (1901) 159 [II]). — 2. Man gießt in h. konz. Lsg. von  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$  (1 Mol.) eine Lsg. von Oxalsäure (etwas mehr als 1 Mol.  $[\alpha]$  oder größeren Ueberschuß  $[\beta]$ ) und läßt, wenn die zuerst grün gefärbte Fl. goldgelb geworden ist, erkalten. Bei Anwendung von weniger Oxalsäure erhält man dasselbe Salz, doch läßt die Mutterlauge dann einen Teil unverändertes Kaliumplatonitrit ausfallen. VÈZES (I, 144). — 3. Man mischt die Lsgg. äq. Mengen Kaliumplatonitrit und -oxalat, wobei helles Kaliumplatooxalat gelbes Nitroxalat, das dunkle isomere dagegen das grünliche Salz gibt. VÈZES (I, 147). — 4. Aus überschüssigem  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$  und  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2$ . VÈZES (I, 147).

Nach (1) hellgelbe prismatische Kristalle, u. Mk. gewöhnlich ein Parallelogramm mit einem spitzen Winkel von etwa  $68^\circ$ . Wirkt auf polarisiertes Licht; Auslöschungsschiefe etwa  $25^\circ$  mit einer der Seiten des Parallelogramms. VÈZES (I, 483). Nach (2,  $\alpha$ ) hellgelber kristallinischer auf polarisiertes Licht wirkender Nd., nach (2,  $\beta$ ) gelblich grün (wohl infolge eines geringen Gehaltes an Platooxalat). VÈZES (I, 145). [Aehnlich nach (3), s. oben.] Monokline durchsichtige glänzende 3 bis 4 mm lange, 2 mm breite und 0.5 mm dicke Kristalle mit gut ausgebildeten Flächen.  $a:b:c = 0.4131:1:0.3340$ ,  $\beta = 111^\circ 39' 51''$ . Verlängert nach der Zone  $h\{100\} g^1\{010\}$  und abgeplattet nach  $g^1$ .  $g^1\{010\}$  (vorherrschend),  $m\{110\}$ ,  $p\{001\}$ ,  $e^1\{011\}$ ,  $a^1\{101\}$ .  $(110):(010) = 62^\circ 2'$ ,  $(110):(110) = 47^\circ 56'$ ,  $(010):(011) = 70^\circ 6' 10''$ ,  $(010):(001) = 90^\circ 1' 5''$ ,  $(110):(011) = 63^\circ 27' 45''$ ,  $(011):(101) = 50^\circ 51' 50''$ ,  $(101):(110) = 65^\circ 41' 15''$ ,  $(001):(101) = 47^\circ 52' 51''$ . Ebene der optischen Achsen senkrecht auf  $g^1$ . GOGUEL (bei VÈZES (I, 483); auch *Z. Kryst.* 34, (1901) 629). — Luftbeständig. Verwittert über  $100^\circ$  unter Verlust des  $\text{H}_2\text{O}$  (bei nicht über  $110^\circ$  bisweilen erst in mehreren Tagen). Bei  $240^\circ$  wird das nach Verlust des  $\text{H}_2\text{O}$  hellgraue Salz plötzlich schwarz unter Entw. von  $\text{CO}_2$  und Hinterlassen von Pt und  $\text{KNO}_2$ . — Swl. in k. W. Die Löslichkeit wächst sehr schnell mit der Temp.: 1 T. löst sich in 60 T. k., in 7 T. sd. W. Die wss. Lsg. ist sehr beständig; sie kann ohne Aenderung der Verb. gekocht und zur Trockne verdampft werden. Unl. in Alkohol. VÈZES (I, 483). —  $\text{NH}_3$  gibt mit der Lsg. sofort einen reichlichen weißen Nd. von  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]$ . Cl bildet in der h. Lsg.  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  und entwickelt  $\text{NO}_2$  und  $\text{CO}_2$ . Br und J wirken entsprechend, letzteres weniger ausgesprochen. HCl bzw. HBr wandelt in  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  bzw.  $\text{K}_2\text{PtBr}_6$  um, ohne B. von Zwischen-Prodd. (wie Platodichloronitrit). HJ fällt  $\text{PtJ}_4$ . VÈZES (*Bull. soc. chim.* [3] 27, (1902) 930 [III]).  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{MgBr}_2$  und  $\text{PbJ}_2$  liefern die entsprechenden Kaliumplatodinitritthaloide. [Siehe  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{J}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , S. 777, 784 und S. 789.] VÈZES (I, 148). Andere Cu-Salze geben entsprechende Verb. Aehnlich wirken  $\text{NiCl}_2$  und  $\text{NiBr}_2$ .  $\text{AgNO}_3$  fällt  $\text{KAg}(\text{NO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$  [s. dieses]. VÈZES (III, 930).

		VÉZES.								(2, α)			
		nach			(1)								
2K	78.3	16.62	16.50	16.57	16.64	16.60	16.25	16.49					
Pt	194.8	41.34	41.57	41.55	41.33	41.06	41.64	41.81	41.64				
2N	28.1	5.96			5.95					5.75	5.58	5.73	
2C	24.0	5.09			5.09					5.58	5.50	5.35	
8O	128.0	27.17											
H <sub>2</sub> O	18.0	3.82	3.92	3.60	3.84					3.89			
K <sub>2</sub> Pt(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> / (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O		471.2	100.00										
2KNO <sub>3</sub> + Pt	365.2	77.50	77.44	77.80	77.70		78.08	77.25	77.80				
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Pt	369.1	78.33		78.30	78.43		78.10	57.59	77.99	78.34			
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	88.0	18.68	18.64	18.52	18.46	18.65					20.44	20.15	19.61

E. Kaliumplatininitratcyanid mit Kaliumplatoeyanid. [K<sub>2</sub>Pt(CN)<sub>4</sub>]<sub>6</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> — Besteht, ähnlich wie die Cl-Verb. [s. 5K<sub>2</sub>Pt(CN)<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>PtCl(CN)<sub>4</sub>, 21H<sub>2</sub>O (S. 807)]. E. A. HADOW (*Chem. Soc. Quart. J.* 13, 106; *J. B.* 1860, 226). [Nähere Angaben fehlen.]

X°. Platin, Kalium, Kohlenstoff und Schwefel. A. Kaliumplatinrhodanide. a) Kaliumplatorhodanid. K<sub>2</sub>Pt(SCN)<sub>4</sub>. α) Allein. — 1. Man löst Pt(CN)<sub>2</sub> in wss. KSCN und verdampft die rote Lsg. vorsichtig zur Kristallisation. — 2. Man trägt K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> allmählich in mäßig w. konz. KSCN-Lsg. ein, läßt erkalten und krist. die kleinen Nadeln aus h. Alkohol um. BUCKTON (*J. Chem. Soc.* 7, (1854) 22; *Ann.* 92, (1854) 286; *J. prakt. Chem.* 64, (1855) 70). — Rote sternförmig vereinigte sechsseitige Prismen. BUCKTON. — Addiert in NH<sub>3</sub>-Atm. [Näheres im Original] langsam 2 Mol. NH<sub>3</sub> (gef. 2.139 u. 1.932), wobei es hellgelb wird. Bei —10° bildet es ein schwach grünes fl. Ammoniakat. Die bei gewöhnlicher Temp. aufgenommenen 2 Mol. NH<sub>3</sub> werden in der Leere nicht abgegeben (gef. 1.911 u. 2.120 Mol.). W. PETERS (*Ber.* 41, (1908) 3178; *Z. anorg. Chem.* 77, (1912) 173 [I]). Addiert sehr schnell bzw. langsam, indem es hellbraun bzw. dunkelbraun wird, 6 Mol. CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> bzw. 4 Mol. (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH (gef. 5.781 bzw. 4.000 u. 4.141), behält davon in der Leere 4 bzw. 2 (gef. 3.805 bzw. 2.158 u. 2.112) und nimmt dann von neuem je 2 Mol. (gef. 1.943 bzw. 2.030 u. 1.984) auf. W. PETERS (*Z. anorg. Chem.* 89, (1914) 197 bzw. 203 [II]). — L. in 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> T. W. von 15.5°, noch reichlicher l. in h. W. und w. A. Die Lsg. fällt Ag-Salze gelb und Cu<sup>++</sup>-Salze schwarz; Hg<sup>-</sup>, Fe<sup>-</sup> und neutrale Pb<sup>-</sup>-Salze nicht. BUCKTON.

BUCKTON.

2K	78.4	15.38	15.27
Pt	198.0	38.98	38.78
4S	128.0	25.18	25.44
4C	48.0	9.44	9.34
4N	56.0	11.02	10.66

K <sub>2</sub> Pt(SCN) <sub>4</sub>	508.4	100.00	99.49
-------------------------------------	-------	--------	-------

β) Mit Ammoniak. — S. unter α).

γ) Mit Methylaminen. — S. unter α).

b) Kaliumplatinirhodanid. K<sub>2</sub>Pt(SCN)<sub>6</sub>. α) Allein. α<sup>1</sup>) Wasserfrei. — Man krist. nach (2) dargestelltes α<sup>2</sup>) aus Alkohol. I. GUARESCHI (*Giorn. della R. Accad. di Med.* 1891; *C.-B.* 1891 II, 620). Die von E. BILLOWS (*Riv. miner. crist. ital.* 39, (1909) 21; *Z. Kryst.* 50, (1912) 509) gemessenen Kristalle waren von A. MINOZZI [bei BILLOWS] dargestellt. — Dunkel karminrote sehr kleine Kristalle. Hexagonal holoedrisch. a:c=1:0.7829. Nach {0001} tafelförmig, gewöhnlich die Kombination {0001} und {1121}, selten mit {4485}. [Winkelmessungen im Original.] Optisch einachsige. BILLOWS. Aus α<sup>2</sup>), nach Darst. (2) tief karminrote hexagonale

Pyramiden von ekelerregendem Geschmack. G. B. BUCKTON (*J. prakt. Chem.* 64, (1855) 65). — Das orangerote aus  $\alpha^2$ ) durch Trocknen erhaltene Prod. addiert in einer  $\text{NH}_3$ -Atm. ziemlich schnell, indem es dabei hellgelb wird, 12 Mol.  $\text{NH}_3$  (gef. 12.044 u. 11.814), behält davon in der Leere 6 Mol. (gef. 6.074 u. 6.186) und nimmt dann wieder 6 Mol. (gef. 6.012 u. 6.074) auf. PETERS (I). Es addiert langsam, indem es fl. und braun wird, 14.35, 13.66, 13.15 Mol.  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ , behält davon in der Leere 5.860 und nimmt dann von neuem 12.05 auf. Von  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  werden 12.28 Mol. addiert, 4.095 behalten und 7.775 Mol. wieder addiert. PETERS (II, 198, 204). — [Analysen s. bei  $\alpha^2$ .]

$\alpha^2$ ) Mit 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . — Die von V. MARCANO (*Bull. soc. chim.* [2] 33, (1880) 250) erhaltene Verb. war nicht, wie er annahm,  $\text{Pt}(\text{SCN})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , sondern die vorliegende. G. WYROUBOFF (*Bull. soc. chim.* [2] 33, (1880) 402 [II]). — 1. Aus  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  und h. KSCN-Lsg. [ $\alpha$ ]. WYROUBOFF (II). Man mischt in der Hitze etwa 10%ige KSCN-Lsg. mit einer kleinen Menge  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ -Lsg. und läßt erkalten [ $\beta$ ]. WYROUBOFF (*Ann. Chim. Phys.* [5] 10, (1877) 417 [I]). Man gibt konz.  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ -Lsg. zu h. KSCN-Lsg. und läßt stehen. MARCANO. Die KSCN-Lsg. muß konz. und  $70^\circ$  bis  $80^\circ$  w. sein und mit  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  längere Zeit stehen bleiben. Gibt man das  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  zu k. wss. KSCN, so wird HSCN frei, und es scheidet sich  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  ab. BUCKTON. — 2. Besser als nach (1) trägt man in eine mäßig konz. Lsg. von 5 T. KSCN allmählich und unter gelindem Erwärmen 4 T. trocknes  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  ein, filtriert noch heiß und läßt erkalten. BUCKTON. — 3. Durch Einw. von Br auf eine Lsg. von  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{SCN})_4$  in möglichst wenig Wasser. A. MIOLATI u. I. BELLUCCI (*Gazz. chim. ital.* 30, (1900) II, 592).

Nach (1,  $\beta$ ) ziemlich hell karmoisinfarbig, WYROUBOFF; rote Kristalle mit sehr glänzenden Flächen, MARCANO; rote oder goldgelbe glänzende Plättchen. BUCKTON. Nach (2) sechsseitige Tafeln. BUCKTON. Dunkelrot, nach dem Trocknen bei  $100^\circ$  orangerot. PETERS (I, 179). Die Kristalle sind Abschnitte eines regulären Oktaeders mit meist durch ein Rhombendodekaeder abgestumpften Kanten. W. KEFERSTEIN (*Pogg.* 99, (1856) 275; *J. prakt. Chem.* 69, (1856) 303). Monoklin prismatisch.  $a:b:c = 0.653:1:2.044$ .  $\beta = 99^\circ 14'$ . Meist tafelförmige Kristalle nach  $c\{001\}$  oder pyramidal durch Vorherrschen von  $m\{110\}$  und  $o\{111\}$ ; ferner  $i\{11\bar{2}\}$ ,  $q\{011\}$ .  $(110):(1\bar{1}0) = *65^\circ 35'$ ;  $(110):(001) = *82^\circ 15'$ ;  $(\bar{1}12):(001) = *67^\circ 55'$ ;  $(\bar{1}11):(001) = 82^\circ 19'$ ;  $(011):(0\bar{1}1) = 52^\circ 44'$ ;  $(011):(\bar{1}12) = 51^\circ 38'$ ;  $(11\bar{1}):(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = 60^\circ 52'$ . Vollkommen spaltbar nach  $m$ , weniger nach  $c$ . WYROUBOFF (I) mit Korrekturen von NEGBI (*Riv. miner. crist. ital.* 9, (1891) 80). S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* 1908, II, 16). Von MINOZZI dargestellte Kristalle: Hellkarminrot. Rhombisch bipyramidal.  $a:b:c = 0.6224:1:0.9712$ .  $\{001\}$  vorherrschend; ferner  $\{010\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{111\}$ ,  $\{021\}$ . Nächst der Basis besitzt  $\{110\}$  die größte Fläche, dann folgt  $\{010\}$ . An mikr. Kristallen Drillinge nach  $\{110\}$ . Ebene der optischen Achsen parallel  $\{010\}$ . Eine positive Mittellinie tritt aus  $\{001\}$  senkrecht aus. 2 E ist sehr groß. BILLOWS. D.<sup>19</sup> 2.370, D.<sup>18</sup> 2.342 [für das Salz mit Kristallwasser?]. F. W. CLARKE (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 14, (1877) 282). — An der Luft sehr leicht veränderlich, selbst beim Aufbewahren im verschlossenen Glasrohr, wobei es unter Verlust von  $\text{H}_2\text{O}$  undurchsichtig und ziegelrot wird. WYROUBOFF (I). Verwittert an der Luft nicht sehr leicht, gibt aber über  $\text{CaCl}_2$  in wenigen Stunden das  $\text{H}_2\text{O}$  ab. GUARESCHI. Entzündet sich schon beim mäßigen Erhitzen an der Luft und verbrennt mit blauer Flamme. Unter Abschluß von Luft zerfällt es bei Rotglut in KSCN, Pt und Gase. BUCKTON. — L. in 12 T. W. von  $60^\circ$ , leichter l. in sd. W., noch leichter in Alkohol. BUCKTON. Die Lsg. ist hellfarbig. WYROUBOFF (I). Elektrische Molarleitfähigkeit für Lsgg. mit 1 g.-Aeq. in  $\nu$  l bei  $25^\circ$  nach P. WALDEN (*Z. anorg. Chem.* 23, (1900) 375):

$\nu$	32	64	128	256	512	1024	$\infty$
$\mu$	100.8	104.9	108.2	112.0	115.1	118.0	124.0

— Rauchende  $\text{HNO}_3$  scheidet unter heftiger Entw. von  $\text{NO}$  und  $\text{CO}_2$  ein orangefarbiges Pulver ab, das bei dauernder (achtägiger) Einw. der  $\text{HNO}_3$  zuletzt völlig weiß und schwefelfrei wird. Die Analyse dieses weißen Körpers, der in W. fast unl. ist, Lackmus rötet und aus seiner Lsg. in konz. wss.  $\text{KOH}$  durch Säuren wieder gefällt wird, führte zu der Formel  $\text{Pt}_2\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_2$ . Der orangegelbe Körper ist ein Gemenge des weißen mit  $\text{CNS}$ . C. CLAUS (*Ann.* 99, (1856) 55).  $\text{H}_2\text{S}$  zers. in  $\text{KSCN}$  und  $\text{PtS}_2$ .  $\text{KOH}$  verwandelt in eine rote gallertartige M. Die wss. Lsg. wird beim Erhitzen mit  $\text{FeCl}_3$  fast schwarz und undurchsichtig von sich ausscheidenden glänzenden Körnchen. BUCKTON. Viele organische Basen liefern gut definierbare Ndd. GUARESCHI.

	WYROUBOFF.	MARCANO.	BUCKTON.			MIOLATI u. BELLUCCI.	
	(1, $\alpha$ )	(1)				(3)	
K	12.52	10.9	12.73				
Pt	31.73	29.7	31.64	31.49	31.77	31.5	31.4
S	30.76	29	30.70	30.96			
C	11.53	} 31.4	11.64	11.78			
N	13.46		13.54	13.56	13.66		
$\text{K}_2\text{Pt}(\text{SCN})_6$	100.00		100.25				
$\text{H}_2\text{O}$	5.45	5.2					

MARCANO ber. für  $\text{Pt}(\text{SCN})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  29.8% Pt, 38.7 S und 31.5 CN. — Gef. 59.3 und 59.6%  $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Pt}$  (ber. 59.4). MIOLATI u. BELLUCCI.

$\beta$ ) Mit Ammoniak. — S. unter  $\alpha^1$ .

$\gamma$ ) Mit Methylaminen. — S. unter  $\alpha^1$ .

B. Kaliumplatoplatinisulfatcyanid.  $9\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4 \cdot \text{K}_2\text{Pt}(\text{SO}_4)(\text{CN})_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .(?) — Nach HADOW *Oxysulfoplatinocyankalium*. — 1. Durch Zusatz von  $\text{PbO}_2$  zu mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuerter  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$ -Lsg. E. A. HADOW (*Chem. Soc. Quart. J.* 13, 106; *J. B.* 1860, 229). Man gibt langsam  $\text{PbO}_2$  zu konz. mit etwas verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuerter  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$ -Lsg., wobei jedes Teilchen  $\text{PbO}_2$  beim Eintreten in die Fl. sogleich von einem Gewächs von bronzefarbenen kleinen Nadeln umgeben wird, löst die Kristalle durch Erwärmen der Fl., filtriert vom überschüssigen  $\text{PbO}_2$  ab, läßt kristallisieren, und wäscht die Kristalle mit wenig k. Wasser. L. A. LEVY (*J. Chem. Soc.* 101, (1912) 1087). — 2. Man verfährt wie nach (1) mit  $\text{MnO}_2$ , wobei man ein etwas mit  $\text{MnSO}_4$  verunreinigtes Prod. erhält. LEVY. — Kupferrote moosartig verästelte Masse. HADOW. Bronzefarbige sehr kleine nadelförmige Kristalle. Ll. in k. W. zu einer sehr leicht unter Abscheidung von  $\text{Pt}(\text{CN})_2$  zersetzlichen Lsg. Macht J aus KJ frei. Verhält sich im übrigen wie das Sulfat eines schwach elektro-negativen Metalls. Ba-Salze geben doppelte Umsetzungen. Die ber. Mengen  $\text{Ba}(\text{CN})_2$  und  $\text{Pt}(\text{CN})_2$  liefern bronzefarbige Nadeln. LEVY.

	Berechnet	LEVY.	
	für die wasserfreie Verb.	nach (1)	Gefunden
		(1)	(2)
K	20.1	19.0	20.4
Pt	50.2	50.0	50.2
$\text{SO}_4$	2.8	2.6	2.6

C. Kaliumplatorhodanid-Kohlenoxyd.  $\text{KPt}(\text{SCN})_3 \cdot \text{CO}$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{CO})(\text{SCN})_3] \cdot \text{K}$  bei den Monamminplatosalzen (Platiaken), S. 658.

$\text{X}^d$ . Platin, Kalium, Kohlenstoff und Selen. *Kalium-platiniselenocyanid*.  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{SeCN})_6$ .  $\alpha$ ) Allein.  $\alpha^1$ ) Wasserfrei. — Man gibt in alkoh. Lsgg.  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  zu  $\text{KSeCN}$ , kocht den rötlichbraunen schweren Nd., wobei er dunkler wird und sich zum Teil löst, filtriert, läßt kri-

stallisieren und krist. aus A. um. J. W. CLARKE mit L. DUDLEY (*Ber.* 11, (1878) 1325). Aus abs. alkoh. Lsgg. von  $H_2PtCl_6$  und  $KSeCN$ . Man trocknet in der Leere. W. PETERS (*Z. anorg. Chem.* 77, (1912) 183). Auch dargestellt von A. MINOZZI bei E. BILLOWS (*Riv. miner. crist. ital.* 36, (1909) 49; *Z. Kryst.* 50, (1912) 494). — Schwärzliche im Mittel 2 mm große Kristalle. BILLOWS. Im reflektierten Lichte schwarze, im durchgehenden dunkelgranatrote Schuppen; einmal regelmäßige sechsseitige Tafeln von einigen mm Durchmesser. CLARKE mit DUDLEY. Rhombisch hemimorph.  $a : b : c = 0.5989 : 1 : 0.9565$ . Vorherrschend  $\{001\}$  und  $\{00\bar{1}\}$ , untergeordnet  $\{110\}$  und  $\{010\}$ ; schmal  $\{011\}$  und  $\{111\}$ , noch schmäler und sehr selten  $\{023\}$  und  $\{223\}$ . [Winkelmessungen im Original.] BILLOWS.  $D^{10.2} 3.37$ ,  $D^{12.5} 3.378$ . CLARKE mit DUDLEY. — Wird bei  $80^\circ$  zers. Addiert, ohne die Farbe zu ändern, in  $NH_3$ -Atm. 6 Mol. (gef. 6.071 u. 6.011) und behält sie auch in der Leere (gef. 6.217 u. 5.921). PETERS. — Gef. 8.57% K, 21.64 Pt (ber. 8.61, 21.73). CLARKE mit DUDLEY.

$\alpha^2$ ) Mit 2 Mol.  $H_2O$ . — Dargestellt von MINOZZI. — Rote durchsichtige im Mittel 2 mm große Kristalle. Trigonal skalenoedrisch.  $\varphi = 38^\circ 31\frac{1}{2}'$ . Tafelförmig nach  $\{111\}$ , von den Seitenflächen  $\{11\bar{1}\}$  vorherrschend,  $\{100\}$  und  $\{5\bar{1}\bar{1}\}$  etwas kleiner; sehr selten und stets sehr schmal  $\{2\bar{1}\bar{1}\}$ . [Winkelmessungen im Original.] Optisch einachsigt. BILLOWS.

$\beta$ ) Mit Ammoniak. — S. unter  $\alpha^1$ ).

X<sup>c</sup>. Platin, Kalium, Kohlenstoff und Chlor. A. Kaliumplatochlorid mit Olefinen. a) Mit Äthylen.  $KPtCl_3 \cdot C_2H_4 \cdot H_2O$ . — S.  $[Pt(C_2H_4)Cl_3]K \cdot H_2O$  bei den Monamminplatosalzen (Platiaken), S. 654.

b) Mit Propylen.  $KPtCl_3 \cdot C_3H_6 \cdot H_2O$ . — S.  $[Pt(C_3H_6)Cl_3]K \cdot H_2O$  bei den Monamminplatosalzen (Platiaken), S. 656.

c) Mit Amylen.  $KPtCl_3 \cdot C_5H_{10} \cdot H_2O$ . — S.  $[Pt(C_5H_{10})Cl_3]K \cdot H_2O$  bei den Monamminplatosalzen (Platiaken), S. 656.

B. Kaliumplatochlorid-Allylalkohol.  $KPtCl_3 \cdot C_3H_5OH$ . — S.  $[Pt(C_3H_5OH)Cl_3]K$  bei den Monamminplatosalzen (Platiaken), S. 659.

C. Kaliumplatinichloridoxalat.  $K_2PtCl_2(C_2O_4)_2 \cdot H_2O$ . — Bzw. Kaliumdichloroplatinooxalat.  $Cl_2Pt(C_2O_4)_2 \cdot K_2H_2O$ . — Darst. genau entsprechend der des Na-Salzes [S. 336]. — Prismatische Kristalle. Aussehen und Eigenschaften wie beim Na-Salz. — Gef. 15.2% K, 36.0 Pt, 13.5 Cl, 32.6  $C_2O_4$ , 3.1  $H_2O$ , Summe 100.4 (ber. 14.5, 36.1, 13.2, 32.7, 3.5). A. WERNER mit E. GREBE (*Z. anorg. Chem.* 21, (1899) 384); E. GREBE (*Ueber eine eigentüml. Klasse von Verbb. der Platoso- und Platinoxalsäure*, Dissert., Zürich (München) 1898, 28).

D. Kaliumplatochlorid-Äthylamin.  $KPtCl_3 \cdot C_2H_5NH_2$ . — S.  $[Pt(C_2H_5NH_2)Cl_3]K$  bei den Monamminplatosalzen (Platiaken), S. 648.

E. Kaliumplatinichlorid-Methylamin und -Dimethylamin.  $K_2PtCl_6 \cdot xCH_3NH_2$  und  $x(CH_3)_2NH$ . — S. die Angaben von PETERS bei  $K_2PtCl_6$  [S. 774].

F. Kaliumplatinichlorid-Pyridin.  $K_2PtCl_5 \cdot C_5H_5N$ . — S.  $[Pt(C_5H_5N)Cl_5]K$  bei den Monamminplatinisalzen (Platiaken), S. 650.

G. Kaliumplatinichloridcyanide. a) Verbindung des dreiwertigen Platins [Kaliumplatychloridcyanid] mit Kaliumplatoocyanid.  $2K_2Pt(CN)_4 \cdot K_2PtCl(CN)_4 \cdot 11(9?)H_2O$ . Oder (?) Kaliumplatoocyanid mit Chlor oder Chlorwasserstoff.  $3[K_2Pt(CN)_4 \cdot 3H_2O]Cl$  oder  $3[K_2Pt(CN)_4 \cdot 3H_2O]HCl$ . — TH. WILM gab zuerst (*J. russ. phys. Ges.* 18, (1886) 181, 402; *Ber.* 19, (1886) 963 [I]) die Formel  $3[K_2Pt(CN)_4 \cdot 3H_2O]Cl$

(*Kaliumplatocyanid-Chlor*) an, später (*Ber.* 21, (1888) 1454 [II])  $2K_2Pt(CN)_4 \cdot K_2PtCl(CN)_4 \cdot 9H_2O$ . — Letztere Verb. enthält 11 Mol.  $H_2O$ . Davon entweichen bei  $100^\circ$  bis  $120^\circ$  9 Mol., die letzten 2 aber selbst nicht bei  $250^\circ$  bis  $270^\circ$ . TH. WILM (*J. russ. phys. Ges.* 21, (1889) 346, 436; *Ber.* 22, (1889) 1546). — Außer dieser Verb. führt WILM (I) noch ein Prod.  $3[K_2Pt(CN)_4 \cdot 3H_2O]HCl$  an, von dem die Angaben [Darst. (2) und Analysen] hier gebracht sind. — S. a. die Angaben unter  $X^b$ , C., S. 800.

1. Man läßt Cl auf recht konz.  $K_2Pt(CN)_4$ -Lsg. einwirken und saugt schnell ab. Eine frisch dargestellte noch KCN oder  $K_2CO_3$  enthaltende Lsg. muß man vor Einw. des Cl erst mit HCl sättigen. In verd. Lsgg. wird bei zu weit gehender Chlorierung farbloses  $K_2PtCl_2(CN)_4$  gebildet. Man kann zur überchlorierten Lsg. wieder frisches  $K_2Pt(CN)_4$  geben. [Zahlreiche weitere Einzelheiten im Original.] WILM (I). — 2. Man säuert kaum w. konz.  $K_2Pt(CN)_4$ -Lsg. mit reiner HCl schwach an, läßt bei gew. Temp. stehen, saugt ab, reinigt durch vorsichtiges Umkristallisieren aus wenig k. W. und wäscht mit A. aus. [Ueber einen oft beigemengten gelblich weißen amorphen Nd., der wahrscheinlich ein Hydrat von  $Pt(CN)_2$  ist, s. das Original.] WILM (I). — 3. Man gibt zu konz.  $K_2Pt(CN)_4$ -Lsg. HCl und  $H_2O_2$  und läßt stehen. WILM (II, 1440). — Ausgezeichnet kupferrot metallglänzende prismenförmige feine Nadeln. Der Glanz tritt namentlich im dunklen Felde u. Mk. besonders schön auf. Zeigt je nach der Feinheit und der Lage zum ein- und auffallenden Licht mitunter außer einem roten einen gelbroten bis messinggelben Schimmer. Durchscheinend; die eigentliche Farbe ist ein schwer beschreibbares grünliches Rotbraun. Am feinsten scheiden sich die Nadeln nach (2) aus. Sie zeigen während ihrer B. u. Mk. oft eigentümlich haarfein geschwungene und mannigfach gebogene einzelne Fäden. Beim späteren Dickerwerden kreuzen sich die meist einzeln und schön an beiden Enden ausgebildeten Nadeln zu hübschen Gruppen und Haufen. Krist. aus reiner wss. Lsg. viel schwerer als aus solcher mit andern Beimengungen und dann in fest an der Wand haftenden kristallinischen Schichten, in der Mitte in fächerförmig gruppierten Nadeln. — An der Luft völlig beständig. Wird bei  $120^\circ$  wasserfrei, wobei die Farbe meist dunkel blaugrün wird, die Kristallgestalt aber bestehen bleibt. — Die wasserfreie Verb. ist sehr hygroskopisch. [Farbenercheinungen während der Wasseraufnahme an der Luft im Original.] L. in W. zu einer farblosen Lösung. Gibt schon bei gewöhnlicher Temp. das Cl [bzw. HCl] an Alkalihydroxyde oder -karbonate ab unter Rückbildung von  $K_2Pt(CN)_4$ . Macht leicht J aus KJ frei. WILM (I).

	Berechnet für		WILM.	
	$3[K_2Pt(CN)_4 \cdot 3H_2O]Cl$	$3[K_2Pt(CN)_4 \cdot 3H_2O]HCl$	nach (1)	(2)
K	17.70	17.76	17.69	17.89
Pt	44.03	44.01	43.64	43.50
Cl	2.67	2.67	2.49	2.71
CN	23.48	23.46	22.50	24.49
$H_2O$	12.19	12.18	12.01	11.75
	100.07	100.08	98.33	100.34

b) *Kaliumplatinichloridcyanid*.  $K_2PtCl_2(CN)_4$ .  $b^1)$  *Allein*.  $a)$  *Wasserfrei*. — Aus  $\beta)$  [nach (1) für die analysierte Verb.] bei gelinder Wärme. W. KNOP u. SCHNEDERMANN (*J. prakt. Chem.* 37, (1846) 465).

	KNOP u. SCHNEDERMANN.		
2K	78.4	17.38	18.32
Pt	198	43.88	43.15
2Cl	70.8	15.69	15.26
4CN	104	23.05	
$K_2PtCl_2(CN)_4$	451.2	100.00	

$\beta)$  *Mit 2 Mol.  $H_2O$* . — Ist als *Chlorplatinidcyanalkium* mit der Formel  $K_2(CN)_4 \cdot PtCl_2 \cdot 2H_2O$  aufzufassen. N. O. HOLST (*Lunds Årsskr.* [II] 10, (1873) VI, 27). — 1. Man löst  $K_2Pt(CN)_6$  in fast sd. verd. Königswasser, dampft die Lsg.



im Wasserbade zum Kristallisieren ab, befreit von beigemengten Kristallen des KCl mechanisch, reinigt durch mehrmaliges Umkristallisieren und trocknet. KNOP u. SCHNEDERMANN. — 2. Aus  $K_2PtJ_2(CN)_4$  und Chlor. C. W. BLOMSTRAND (*Ber.* 2, (1869) 203; *Bull. soc. chim.* [2] 13, (1870) 144). — 3. Man dampft mit HCl angesäuerte und mit überschüssigem  $H_2O_2$  versetzte  $K_2Pt(CN)_4$ -Lsg. ein. WILM (II). — 4. Aus mit HCl angesäuertes  $K_2Pt(CN)_4$ -Lsg. auf Zusatz von  $KMnO_4$ . E. A. HADOW (*Chem. Soc. Quart. J.* 13, (1860) 112). — Große Kristalle. KNOP u. SCHNEDERMANN. Farblose oder schwach gelbliche kristallinische Masse. WILM. Triklin pinakoidal. Wegen leichten Verwitterns nur ungenau meßbare Kristalle von wechselndem Habitus und den Formen  $c\{001\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $\mu\{110\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $b\{110\}$ ,  $q\{011\}$ . Beobachtete Werte:  $(110):(1\bar{1}0) = 77^\circ$ ;  $(110):(100) = 43^\circ$ ;  $(110):(010) = 57^\circ$ ;  $(110):(001) = 77^\circ 30'$ ;  $(110):(001) = 67^\circ 30'$ ;  $(011):(001) = 46^\circ$ ;  $(11\bar{1}):(00\bar{1}) = 46^\circ$ ;  $(11\bar{1}):(010) = 57^\circ$ . Zwillinge nach b. NAUMANN (*J. prakt. Chem.* 37, (1846) 465). S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig 1906, I, 539). — Die Kristalle verwittern sehr schnell und verlieren die 2 Mol.  $H_2O$  (gef. 7.86%) schon bei gelinder Wärme vollständig; entwickeln bei stärkerem Erhitzen CN, und hinterlassen nach schwachem Glühen ein Gemenge von KCl und  $Pt(CN)_2$ , nach starkem von KCl und Platin. KNOP u. SCHNEDERMANN. Beim Erhitzen wird zunächst Cl abgegeben, und erst dieses oder eine viel höhere Temp. bewirkt die Abspaltung von CN. Die Zers. beginnt bei  $250^\circ$ . HOLST. — Läßt sich in wss. Lsg. durch  $NH_3$  oder  $SO_2$  oder Zn in  $K_2Pt(CN)_5$  bzw. in  $K_2Pt(CN)_4$  überführen nach  $3K_2PtCl_2(CN)_4 + 2SO_2 + 3H_2O = 2K_2Pt(CN)_5 + Pt(CN)_2 + K_2S_2O_7 + 6HCl$  bzw.  $K_2PtCl_2(CN)_4 + SO_2 + H_2O = K_2Pt(CN)_4 + SO_3 + 2HCl$ . KNOP u. SCHNEDERMANN. In der Annahme, daß sich nicht  $K_2Pt(CN)_5$  und  $K_2Pt(CN)_4$ , sondern  $K_2Pt(CN)_6$  bzw.  $K_2Pt(CN)_4$  bildet, gibt GMBELIN (*ds. Handb.* 4. Aufl., IV, 441) die folgenden Gleichungen an: für  $SO_2$ :  $2K_2PtCl_2(CN)_4 + SO_2 + 2H_2O = K_2Pt(CN)_6 + Pt(CN)_2 + K_2SO_4 + 4HCl$ , bzw. wie oben; für Zn:  $2K_2PtCl_2(CN)_4 + Zn = K_2Pt(CN)_6 + Pt(CN)_2 + 2KCl + ZnCl_2$ , oder  $K_2PtCl_2(CN)_4 + Zn = K_2Pt(CN)_4 + ZnCl_2$ . Aus Jodiden wird J ausgeschieden.  $HgNO_3$  fällt weiß. Cuprisalze liefern einen blauen feinen pulverigen Nd. Bekleidet sich in konz.  $K_2Pt(CN)_4$ -Lsg. sofort mit kupferroten Nadeln. HADOW.

b<sup>2</sup>) *Mit Kaliumplatocyanid.*  $5K_2Pt(CN)_4, K_2PtCl_2(CN)_4, 21H_2O$ . — *Bzw. Chloroplatinocyankalium*,  $[K_2Pt(CN)_4]_6Cl_2, 21H_2O$ . — 1. Man behandelt den sechsten Teil einer konz.  $K_2Pt(CN)_4$ -Lsg. mit überschüssigem Cl und mischt nach gelindem Erwärmen den Rest zu. Dann krist. die Verb. in kurzer Zeit aus. — 2. Aus  $K_2Pt(CN)_4$  und  $K_2PtCl_2(CN)_4$ . — Kupferfarbige Kristalle. HADOW. Quadratische Kombination, nadelförmige an den Enden abgebrochene Kristalle. VOM RATH (*Pogg.* 110, (1860) 110). Verliert 18 Mol.  $H_2O$  (gef. 11.8%) bei  $100^\circ$ , die 3 letzten Mol. (1.98%) erst bei  $186^\circ$ . Zn-Salz zers. in ausfallendes  $Pt(CN)_2$  und in gel. bleibendes  $K_2PtCl_2(CN)_4$ . HADOW.

Bei  $100^\circ$ 

HADOW.

K	19.47	19.68		19.92
Pt	49.39	49.27	50.07	48.7
Cl	2.95	2.76	2.83	2.79
CN	25.95	25.83		
$H_2O$	2.24	2.19	2.23	

 $K_{12}Pt_6Cl_2(CN)_{21}, 3H_2O$  100.00

99.73

H. *Kaliumplatochloroglycin*.  $KPtCl_2(NH_2.CH_2.CO_2)$ . — S.  $[Pt(NH_2.CH_2.CO_2)_2Cl_2]K$  bei den Monamminplatosalzen (Platiaken), S. 651.

J. *Kaliumplatochloroalanin*.  $KPtCl_2(NH_2.CH_3.CH.CO_2)$ . — S. die Verb.  $[Pt(NH_2.CH_3.CH.CO_2)_2Cl_2]K$  bei den Monamminplatosalzen (Platiaken), S. 651.

K. *Kaliumplatinichloridcyanat*.  $K_2PtCl_5(CNO)_4 \cdot H_2O$ . — Man mischt alkoh. Lsgg. von  $PtCl_4$  und von Kaliumcyanat (beim Erwärmen erfolgt teilweise Zers. unter Abscheidung von metallischem Pt), filtriert, wäscht mit A. und trocknet bei gewöhnlicher Temp. über  $H_2SO_4$ . — Blaß braungelber Nd. L. in W.; unl. in Alkohol. F. W. CLARKE u. M. E. OWENS (*Am. Chem. J.* **3**, (1881) 351; *Chem. N.* **45**, (1882) 62).

	Berechnet	CLARKE u. OWENS.		
		Gefunden		
K	15.28	15.08	14.53	14.67
Pt	38.19	38.41	38.44	38.6
Cl	34.77	34.79	35.19	34.74
C	2.35	2.27		
$H_2O$	3.52	3.76	3.22	

L. *Kaliumplatinichloridrhodanid*.  $K_2PtCl_2(SCN)_4(?)$  — Konnte nicht erhalten werden. A. MIOLATI u. I. BELLUCCI (*Gazz. chim. ital.* **30**, (1900) II, 592).

X<sup>i</sup>. Platin, Kalium, Kohlenstoff und Brom. A. *Kaliumplato-bromid-Aethylen*.  $KPtBr_3 \cdot C_2H_4 \cdot H_2O$ . — S.  $[Pt(C_2H_4)Br_3]K \cdot H_2O$  bei den Monamminplatosalzen (Platiaken), S. 656.

B. *Kaliumplato-bromid-Allylalkohol*.  $KPtBr_3 \cdot C_3H_5OH$ . — S.  $[Pt(C_3H_5OH)Br_3]K$  bei den Monamminplatosalzen (Platiaken), S. 659.

C. *Kaliumplatinbromidcyanide*. a) *Kaliumplatinbromidcyanid des dreiwertigen Platins [Kaliumplatinbromidcyanid] mit Kaliumplato-cyanid*.  $2K_2Pt(CN)_{4.7}K_2PtBr(CN)_4 \cdot 3H_2O$ . Oder (?) *Kaliumplato-cyanid mit Brom*.  $3[K_2Pt(CN)_{4.7} \cdot 3H_2O]Br$ . — WILM gab zuerst (I) die zweite Formel, später (II) die erste an. — Darst. wie bei der Cl-Verb. [s. 806]. — Dunkel metallglänzende Säulen (größer als bei der Cl-Verb.), oft auch pfeil- oder fächerförmig sich ausbreitende, in dünner Schicht deutlich grünlichbraun durchscheinende Nadeln. — Verwittert zum Teil an der Luft. Wird beim Trocknen im Thermostaten weiß und undurchsichtig, bei 120° weißlich oder graugelb. — L. in W. mit etwas gelblicher Farbe. Sonstige Eigenschaften wie bei der Cl-Verb., von der es kaum zu unterscheiden ist. WILM (I; II, 1441). — Gef. (Mittelwerte) 17.15% K, 42.84 Pt, 5.70 Br, 21.40 CN, 12.30  $H_2O$  (ber. für die zweite Formel 17.13, 42.60, 5.82, 22.72, 11.79). WILM (I).

b) *Kaliumplatinibromidcyanid*.  $K_2PtBr_2(CN)_4$ . — Bzw. *Bromplatinidcyanidkalium*.  $K_2(CN)_4 \cdot PtBr_2$ . — b<sup>1</sup>) *Allein*. a) *Wasserfrei*. — 1. Aus  $K_2Pt(CN)_4$  und Br oder aus dem entsprechenden Ba-Salz mit  $K_2SO_4$ , bei etwas höherer Temp. als bei der sich  $\beta$  bildet. N. O. HOLST (*Lunds Årsskr.* [II] **10**, (1873) VI, 25). — 2. Durch Einw. von HBr und überschüssigem  $H_2O_2$  auf  $K_2Pt(CN)_4$  in der Hitze. Beste Darst. WILM (II, 1441). — 3. Aus  $K_2PtJ_2(CN)_4$  und Brom. C. W. BLOMSTRAND (*Ber.* **2**, (1869) 203; *Bull. soc. chim.* [2] **13**, (1870) 144). — Hochgelbe tafelförmige, HOLST, beim längeren Stehen oft beträchtlich lange und dicke, WILM, gelbe große Kristalle. BLOMSTRAND. Monoklin prismatisch. a : b : c = 0.93 : 1 : 0.79.  $\beta = 106^\circ 45'$ . Sechseckige Tafeln von c {001} mit schlecht ausgebildeten Randflächen. (011) : (010) = etwa  $*52^\circ 45'$ ; (111) : (111) = etwa  $*68^\circ 45'$ ; (111) : (011) =  $*38^\circ 0'$ . TOPSÖE (*Ber. Wien. Akad.* [II] **73**, (1876) 90); auch bei HOLST. S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig 1906*, I, 489). — Luftbeständig. Zers. sich bei etwa 200° (schon bei 160° geht eine Spur Br weg) allmählich unter Abgabe von Br; doch ist die Zers. auch bei 330° gering. HOLST.

	Berechnet	HOLST.	
		Gefunden	
K	14.50	14.73	
Pt	36.54	36.94	36.33
Br	29.67		29.39

$\beta$ ) *Mit 2 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Darst. wie bei  $\alpha$ ), doch anscheinend bei etwas niedrigerer Temp. — Blaßgelbe große trikline Kristalle mit im allgemeinen denselben Formen wie  $K_2PtCl_2(CN)_4 \cdot 2H_2O$  [S. 807]. Verwittert an der Luft. — Gef. 6.42% H<sub>2</sub>O (ber. 6.26). HOLST.

$b^2$ ) *Mit Kaliumplatocyaniden.*  $\alpha$ )  $5K_2Pt(CN)_4 \cdot K_2PtBr_2(CN)_4$  (?) — Konnte nicht erhalten werden. [S. unter  $\beta$ ]. L. A. LEVY (*J. Chem. Soc.* **101**, (1912) 1086). — Entspricht völlig der Cl-Verb. [S. 807]. HADLOW (*a. a. O.*, 106).

$\beta$ )  $6K_2Pt(CN)_4 \cdot K_2PtBr_2(CN)_4$ .  $\beta^1$ ) *Wasserfrei.* —  $\beta^2$ ) verliert das H<sub>2</sub>O bei 120°. — Dunkel bläulichgrün mit derselben Kristallform wie  $\beta^2$ ). Nimmt an der Luft wieder W. auf und wird kupferfarbig. Bei etwas über 200° wird CN abgegeben,  $Pt(CN)_2$  gebildet und bleibt das Br als KBr zurück. LEVY.

	Berechnet	LEVY. Gefunden
K	19.6	19
Pt	48.8	50
Br	5.7	5.7
CN	26	26.6

$\beta^2$ ) *Mit 16 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Es besteht nur diese Verb. zwischen  $K_2Pt(CN)_4$  und  $K_2PtBr_2(CN)_4$ . Beim Verdunsten von Gemischen der Lsgg. von  $K_2Pt(CN)_4$ :  $K_2PtBr_2(CN)_4$  = 1:1, 3:1 und 4:1 erhält man die kupferfarbigen Nadeln der Verb.  $\beta^2$ ) im Gemische mit gelbem  $K_2PtBr_2(CN)_4$ , beim Verhältnis 5:1 und 6:1 nur die kupferfarbigen Nadeln, beim Verhältnis 7:1 diese im Gemisch mit  $K_2Pt(CN)_4$ .  $\beta^2$ ) entsteht, gleichgültig, ob man bei 0° oder 100° kristallisieren läßt. — Man bromiert den sechsten Teil einer gesättigten Lsg. von  $K_2Pt(CN)_4$ , entfernt das überschüssige Br durch Kochen, gibt den Rest der  $K_2Pt(CN)_4$ -Lsg. hinzu, läßt im Exsikkator langsam kristallisieren, sammelt die ersten abgeschiedenen Kristalle, trocknet möglichst an der Pumpe, wäscht mit etwas W. und trocknet im Exsikkator. — Kupferfarbige gut ausgebildete nadelartige etwa 12 mm lange Kristalle. Verhalten beim Erhitzen s. unter  $\beta^1$ ). — Ll. in k. W. zu einer blaßgelben Lsg. Hat stark oxydierende Eigenschaften. Setzt J aus KJ sofort in Freiheit: gef. 8.23% J (ber. für die von  $K_2PtBr_2(CN)_4$  frei gemachte Menge 59.7), sodaß also nur der siebente Teil des  $K_2Pt(CN)_4$  in  $K_2PtBr_2(CN)_4$  übergeführt worden ist. Auch durch die Fällung von  $ZnPt(CN)_4$  (gef. 70%, ber. für das aus der Verb. gefällte 70.7%) wurde das Verhältnis von  $K_2Pt(CN)_4$ :  $K_2PtBr_2(CN)_4$  = 6:1 bestätigt.  $AgNO_3$  gibt das entsprechende Ag-Salz [s. dieses]. — Gef. 9% H<sub>2</sub>O, die 16 Mol. entsprechen. LEVY (*a. a. O.*, 1087, 1085).

D. *Kaliumplatinichloridrhodanid.*  $K_2PtCl_2(SCN)_4$  (?) — Konnte nicht erhalten werden. MIOLATI u. BELLUCCI (*a. a. O.*, 591).

X<sup>s</sup>. Platin, Kalium, Kohlenstoff und Jod. A. *Kaliumplatojodid-Kohlenoxyd.*  $KPtJ_3CO$ . — S.  $[Pt(CO)J_3]K$  bei den Monamminplatosalzen (Platiaken), S. 658.

B. *Kaliumplatinjodidcyanide.* a) *Kaliumplatoplatinijodidcyanid.* (?) — Beim langsamen Verdunsten einer Lsg. von  $K_2PtJ_2(CN)_4$  oder bei ungenügender Einw. von J auf  $K_2Pt(CN)_4$  erhält man gelbweiße feine moosartige Gebilde. HOLST. [Analysen fehlen.]

b) *Kaliumplatinijodidcyanid.*  $K_2PtJ_2(CN)_4$ . — *Bzw. Jodplatinidcyanidkalium.*  $K_2(CN)_4PtJ_2$ . — Man behandelt w. konz.  $K_2Pt(CN)_4$ -Lsg. mit überschüssigem fein gepulvertem J, filtriert vom überschüssigen J ab und läßt kristallisieren. HOLST (*a. a. O.*, 28). Aus  $K_2Pt(CN)_4$  durch Addition von Jod. BLOMSTRAND (*a. a. O.*, 202). — Dunkelviolette dünne tafelförmige quadratische, HOLST; braune glänzende große Kristalle. BLOMSTRAND. Als Pulver

schokoladenbraun. — Luftbeständig. Beginnt bei 105° J abzugeben; völlig wird es selbst in mehreren Stunden bei 200° nicht entfernt. Die Lsg. zers. sich unter Abgabe von Jod. HOLST. — Br oder Cl scheiden die Br- oder Cl-Verb. ab. BLOMSTRAND.

	Berechnet	HOLST. Gefunden
K	12.35	12.47
Pt	31.11	31.84
J	40.11	39.69

## Platin und Rubidium.

**I. Platin, Rubidium und Stickstoff. Rubidiumplatonitrit.**  $Rb_2Pt(NO_2)_4$ .  
 $\alpha$ ) *Wasserfrei.* — S. hierzu auch MIERS (Diskussion) bei A. E. TUTTON (*Chem. N.* 67, 105; *J. Chem. Soc.* 63, 337; *C.-B.* 1893 I, 713). — 1. Man läßt die aus  $Ag_2Pt(NO_2)_4$  und RbCl erhaltene Lsg. bei erhöhter Temp. oder nach sehr starker Konz. oder (am besten) nach RbCl-Zugabe kristallisieren. Trocknen durch Abpressen. — 2. Man erhitzt  $\beta$ ) auf 100°. — Farblose oder schwach gelbliche glasglänzende durchsichtige kleine vierseitige monokline nadelförmige Prismen; isomorph mit dem K-Salz [s. 761]. L. F. NILSON (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 33, (1876) VII, 24 [I]; *Nova Acta Upsal.* [3] 9<sup>a</sup>, (1877) XV, 56 [II]; *J. prakt. Chem.* [2] 16, (1877) 246 [III]). Monoklin.  $a:b:c = 0.6142:1:0.7103$ .  $\beta = 95^\circ 01'$ . Prismen von  $m\{110\}$ , schmal  $b\{010\}$ . Endflächen:  $c\{001\}$ ,  $q\{011\}$ , selten  $o\{\bar{1}11\}$ ,  $x\{\bar{1}12\}$ .  $(110):(1\bar{1}0) = 62^\circ 55'$ ;  $(110):(001) = 85^\circ 43'$ ;  $(011):(001) = 35^\circ 17'$ ;  $(110):(011) = 68^\circ 46'$ ;  $(\bar{1}11):(001) = 56^\circ 23'$ ;  $(\bar{1}11):(\bar{1}\bar{1}1) = 51^\circ 40'$ ;  $(\bar{1}12):(001) = 35^\circ 27'$ ;  $(011):(\bar{1}11) = 45^\circ 17'$ . Ohne deutliche Spaltbarkeit. H. TOPSÖE (*Krystallografiske Undersøgelser over en Raekke Dobbelt-Platonitriter, Kopenhagen 1879; Danske Vidensk. Selsk. Förh.* 1879, 1; *Z. Kryst.* 4, (1880) 478 [III]). S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig 1908*, II, 35). — Luftbeständig; nach einiger Zeit undurchsichtig. Bei 100° unverändert. Sehr träge l. in k., leichter l. in w. Wasser. NILSON.

			NILSON.
2Rb	170.8	30.89	30.85
Pt	198.0	35.82	35.65
4NO <sub>2</sub>	184.0	33.29	

$Rb_2Pt(NO_2)_4$	552.8	100.00	
$Rb_2SO_4 + Pt$	464.8	84.08	83.81

$\beta$ ) *Mit 2 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Man läßt die ziemlich verd. Lsg. von  $\alpha$ ) freiwillig verdunsten und trocknet durch Abpressen. — Fast farblose durchsichtige oder undurchsichtige glasglänzende sechsseitige monokline Säulen oder vierseitige Tafeln; isomorph mit den Verb. des  $NH_4$  und K [s. 268 u. s. 762]. NILSON. Monoklin prismatisch.  $a:b:c = 2.0109:1:1.7935$ .  $\beta = 91^\circ 40'$ . Kurze Prismen von  $a\{100\}$  und  $m\{110\}$ , am Ende vorherrschend  $c\{001\}$ , kleiner  $r\{\bar{1}01\}$ ,  $x\{\bar{1}12\}$ .  $(110):(100) = 63^\circ 33'$ ;  $(100):(001) = 88^\circ 20'$ ;  $(\bar{1}01):(001) = 42^\circ 28'$ ;  $(110):(001) = 89^\circ 16'$ ;  $(\bar{1}12):(001) = 45^\circ 25'$ ;  $(10\bar{1}):(110) = 73^\circ 05'$ ;  $(\bar{1}01):(\bar{1}12) = 42^\circ 57'$ ;  $(\bar{1}12):(\bar{1}\bar{1}2) = 79^\circ 14'$ . Ohne deutliche Spaltbarkeit. TOPSÖE (III, 472). Nach GROTH (*a. a. O.*, 41). — Bei gewöhnlicher Temp. recht luftbeständig, in w. trockner Winterluft bald Verwittern. Gibt bei 100° H<sub>2</sub>O völlig ab. Sehr träge l. in k., leichter l. in w. Wasser. NILSON.

			NILSON.	
2Rb	170.8	29.01	28.76	28.82
Pt	198.0	33.63	33.44	33.31
4NO <sub>2</sub>	184.0	31.25		
2H <sub>2</sub> O	36.0	6.11	6.25	6.34
Rb <sub>2</sub> Pt(NO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	588.8	100.00		
Rb <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Pt	464.8	78.94	78.36	78.33

**II. Platin, Rubidium und Schwefel.** *Rubidiumplatinisulfat.* *Basisch.* Rb<sub>6</sub>Pt<sub>6</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>, 17H<sub>2</sub>O. — Man mischt die wss. konz. k. Lsgg. beider Sulfate (die des Pt im Ueberschuß) und fällt mit A. — Gef. 22.8% Rb, 48.41 Pt, 16.04 SO<sub>4</sub>, 12.55 H<sub>2</sub>O, Summe 99.08 (ber. 21.48, 49.58, 16.10, 12.82). E. PROST (*Bull. Acad. Belg.*; *Bull. soc. chim.* [2] 46, (1886) 159).

**III. Platin, Rubidium und Halogene.** A. *Rubidiumplatinchloride.* a) *Rubidiumplatochlorid.* *Bzw. Rubidiumchloroplatin.* Rb<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>. — 1. Man gibt zu RbCl-Lsg. unreines H<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>, trocknet auf dem Wasserbade ein, zieht die Verb. mit W. aus, wobei das Chloroplatinat zurück bleibt, läßt die Lsg. erkalten, preßt die Kristalle zwischen Papier ab und trocknet über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder bei 100° (wobei etwa 2% H<sub>2</sub>O langsam fortgehen). NILSON (I, 13; II, 18; III, 264). — 2. Man leitet H<sub>2</sub>S in Rb<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>-Lsg. einige Minuten ein, unterbricht nach Abscheidung der Hälfte des Pt als PtS<sub>2</sub>, filtriert und dampft ein. BÖTTGER (*J. prakt. Chem.* 91, (1864) 251). — Eigentümlich rot gefärbte kleine vierseitige luftbeständige Prismen. NILSON. Braungelbrötlliche vierseitige Prismen. BÖTTGER. Zwl. in k. W., sl. in sd. W., NILSON, I. in 740 T. W. von 15.5°, in 157 T. sd. Wasser. W. CROOKES (*Chem. N. 9*, (1864) 37).

			NILSON.	
2RbCl	241.8	47.34	47.57	47.52
Pt	198.0	38.76	38.41	38.43
2Cl	71.0	13.90	14.02	14.05
2RbCl <sub>2</sub> PtCl <sub>2</sub>	510.8	100.00	100.00	100.00

b) *Rubidiumplatinchlorid.* *Bzw. Rubidiumchloroplatin.* Rb<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. — Man fällt RbCl-Lsg. mit PtCl<sub>4</sub> und trocknet bei 150°. G. KIRCHHOFF u. R. BUNSEN (*Pogg.* 113, (1861) 352). Man gibt zur Lsg. eines Rb-Salzes in wenig salzsäurehaltigem A. einen geringen Ueberschuß von konz. PtCl<sub>4</sub>-Lsg., fügt abs. A. hinzu (so wird die Fällung der Verb. quantitativ), filtriert auf dem Gooch-Tiegel, wäscht mit A. und trocknet bei 105°. A. WINDAUS (*Ber.* 42, (1909) 3775). — Hellgelbes feines schweres Pulver aus u. Mk. honiggelben kleinen glänzenden durchsichtigen regulären Oktaedern. — H entzieht das Cl des PtCl<sub>4</sub> teilweise schon in der Kälte, leicht und vollständig beim Erhitzen. KIRCHHOFF u. BUNSEN. NH<sub>3</sub> wird von dem trocknen nicht absorbiert. W. PETERS (*Z. anorg. Chem.* 77, (1912) 183). — In W. viel schwerer l. als das K-Salz. 100 T. W. lösen bei t° p T. Salz:

t°	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
p	0.184	0.154	0.141	0.145	0.166	0.203	0.258	0.329	0.417	0.521	0.634

KIRCHHOFF u. BUNSEN. 1 T. Salz löst sich in 740 T. W. von 15°, in 157 T. W. von 100°. CROOKES (*a. a. O.*, 205). Das Löslichkeitsminimum bei etwa 14° spricht dafür, daß das Salz bei niedriger Temp. mit einem Wassergehalt kristallisieren würde. Unl. in Alkohol. KIRCHHOFF u. BUNSEN.

KIRCHHOFF u. BUNSEN.

2Rb	170.8	29.36	28.88
2Cl	71	12.20	11.79
Pt	198	34.03	34.13
4Cl	142	24.41	25.00
<hr/>			
2RbCl, PtCl <sub>4</sub>	581.8	100.00	99.80

B. *Rubidiumplatinibromid*. *Bzw. Rubidumbromoplatinat*.  $Rb_2PtBr_6$ . — Aus RbBr und  $H_2PtBr_6$ . J. OBERMAIER (*Ueber die Einw. von Co ... u. zur Kenntnis von Pt u. Gold, Dissert., Erlangen 1910, 47*); L. VON MÜLLER (*Zur Kenntnis der Platinmetalle, Dissert., Erlangen 1912, 29*). — Gelbroter, OBERMAIER, feinkristallinischer Nd., nach dem Umkristallisieren aus HBr rotgelbe reguläre Oktaeder. VON MÜLLER. Wl. in verd. HBr. OBERMAIER; VON MÜLLER. — Gef. 23.64% Pt, OBERMAIER, 22.91 u. 22.94 (ber. 23.08). VON MÜLLER. — S. a. A. GUTBIER, F. KRAUSS u. L. VON MÜLLER (*Ber. Erl. 45, 25; C.-B. 1914 I, 1162*).

C. *Platin, Rubidium und Jod*. a) *Rubidiumplatinijodid*. *Bzw. Rubidiumjodoplatinat*.  $Rb_2PtJ_6$ . — Aus mäßig konz. Lsg. von RbJ durch  $H_2PtCl_6$ . — Schwarzer kristallinischer Nd. Mäßig l. in W. — Gef. 67.73% J (ber. 67.55). R. L. DATTA (*J. Chem. Soc. 103, (1913) 427*).

b) *Rubidiumplatonitritjodid*.  $Rb_2Pt(NO_2)_2J_2 \cdot 2H_2O$ . — S. a. MIERS bei TUTTON. — Aus der aus  $Rb_2SO_4$  und  $BaPt(NO_2)_2J_2 \cdot 4H_2O$  gewonnenen Lsg. Trocknen durch Abpressen. — Citronengelbe große gewöhnlich tafelförmige Kristalle. L. F. NILSON (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh. 1876; Ber. 11, (1878) 879; Nova Acta Upsal. [3] 10, (1879) XVI, 8 [II]; J. prakt. Chem. [2] 21, (1880) 179 [III]*). Triklin pinakoidal. Prismatische und rhomboederähnliche Kristalle. (100):(010) =  $^*36^\circ 35'$ ; (010):(001) =  $84^\circ 15'$ ; (100):(001) =  $^*61^\circ 23'$ ; (111):(100) =  $^*64^\circ 39'$ ; (111):(010)  $^*65^\circ 16'$ . Ohne deutliche Spaltbarkeit. P. GROTH mit L. CALDERON (*Z. Kryst. 4, (1880) 494*); auch bei NILSON (II, 37). Das Achsenverhältnis und der ber. Winkel enthalten erhebliche Irrtümer nach NEGRI (*Riv. miner. crist. ital. 9, (1891) 41*). S. a. GROTH (*a. a. O., 42*). — Luftbeständig. Bei  $100^\circ$  wasserfrei. Ll. in Wasser. NILSON.

	NILSON.			
2Rb	170.8	22.75	22.97	23.00
Pt	198.0	26.37	25.97	25.79
2NO <sub>2</sub>	92.0	12.25		
2J	254.0	33.83		33.13
2H <sub>2</sub> O	36.0	4.80	4.60	4.85
<hr/>				
$Rb_2Pt(NO_2)_2J_2 \cdot 2H_2O$	750.8	100.00		
$Rb_2SO_4 + Pt$	464.8	61.91	61.84	61.72

IV. *Platin, Rubidium und Kohlenstoff*. A. *Rubidiumplatinocyanide*. a) *Rubidiumplatinocyanid*.  $Rb_2Pt(CN)_4 \cdot 3H_2O$ . — Grünlichgelbe schwach fluoreszierende Kristalle. Monoklin prismatisch. a:b:c = 0.9268:1:0.5316.  $\beta = 99^\circ 27.5'$ . Prismen von m{110}, mit a{100}, b{010}, c{101}, r{101}. (110):(100) =  $^*42^\circ 26'$ ; (011):(100) =  $53^\circ 12'$ ; (101):(100) =  $67^\circ 28'$ ; (101):(110) =  $63^\circ 46'$ ; (011):(110) =  $73^\circ 34'$ . L. DITSCHNEIDER (*Ber. Wien. Akad. [II] 50, (1865) 374*). S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig 1906, I, 359*). Spektroskopische Unters.: L. A. LEVY (*J. Chem. Soc. 93, (1908) 1460*).

b) *Rubidiumcyanid-Platintricyanid*.  $RbPt(CN)_4 \cdot xH_2O$ . — Man mischt Kristalle von  $Rb_2Pt(CN)_4$  mit der ber. Menge  $H_2SO_4$ , behandelt sie mit einigem ccm Perhydrol (konz.  $H_2O_2$ ), verdunstet auf dem Wasserbad und behandelt das dabei erhaltene kupferrote Prod. (das angenähert  $2Rb_2Pt(CN)_4$ ,  $RbPt(CN)_4 \cdot xH_2O$  darstellt: gef. 22.2% Rb, 32.9 Pt und 8 in Freiheit gesetztes J) mit

mehr Perhydrol. — Weiß. Wird beim Entwässern blaßrot.  $\text{AgNO}_3$  liefert braunes  $\text{AgPt}(\text{CN})_4$ ;  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$  kupferfarbige Nadeln. [Analysen fehlen.] L. A. LEVY (*J. Chem. Soc.* 101, (1912) 1097).

B. *Rubidiumplatinichlorid-Pyridin*.  $\text{RbPtCl}_5 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Cl}_5]\text{Rb}$  bei den Monaminplatinisalzen (Platiaken), S. 651.

## Platin und Cäsium.

I. **Platin, Cäsium und Stickstoff.** *Cäsiumplatonitrit*.  $\text{Cs}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$ . — Beim Erkalten der ziemlich verd. aus  $\text{Ag}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$  und  $\text{CsCl}$  erhaltenen Lsg. Trocknen durch Abpressen oder bei  $100^\circ$ . — Farblose oder gelbliche nur teilweise durchsichtige glänzende vier- oder sechseckige nadelförmige, oft zu größeren Säulen zusammengewachsene monokline Prismen. L. F. NILSON (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 33, (1876) VII, 24 [I]; *Nova Acta Upsal.* [3] 9<sup>a</sup>, (1877) XV, 58 [II]; *J. prakt. Chem.* [2] 16, (1877) 248). Monoklin prismatisch.  $a : b : c = 1.6122 : 1 : 0.6291$ .  $\beta = 99^\circ 50'$ . Kleine Prismen von  $m\{110\}$  und schmal  $a\{100\}$ , mit  $c\{001\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $\omega\{1\bar{1}\bar{1}\}$ .  $(110) : (\bar{1}\bar{1}0) = *64^\circ 23'$ ;  $(100) : (001) = 80^\circ 11'$ ;  $(110) : (111) = *50^\circ 25'$ ;  $(1\bar{1}\bar{1}) : (110) = 57^\circ 13'$ ;  $(111) : (1\bar{1}\bar{1}) = *57^\circ 20'$ ;  $(111) : (100) = 64^\circ 17'$ ;  $(1\bar{1}\bar{1}) : (100) = 79^\circ 19'$ . Sehr vollkommen spaltbar nach  $m$ . H. TOPSÖE (*Krystallografiske Undersøgelser over en Raekke Dobbelt-Platonitriter, Kopenhagen 1879*; *Danske Vidensk. Selsk. Förh.* 1879, 1; *Z. Kryst.* 4 (1880) 474). S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig 1908*, II, 35). An der Luft und bei  $100^\circ$  völlig beständig. Sehr träge l. in k., leichter l. in sd. Wasser. NILSON.

	NILSON.		
2Cs	266	41.05	40.98
Pt	198	30.55	30.33
4NO <sub>2</sub>	184	28.40	
$\text{Cs}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$	648	100.00	
$\text{Cs}_2\text{SO}_4 + \text{Pt}$	560	86.42	86.11

II. **Platin, Cäsium und Schwefel.** *Cäsiumplatosulfid*. — Die Lsg. [eine Darst. wird nicht angegeben] in  $\text{CS}_2$  zeigt starke Fluoreszenz mit grünem Licht. F. J. PISKO (*Pogg.* 123, 167; *J. B.* 1864, 100).

III. **Platin, Cäsium und Halogene.** A. *Cäsiumplatinchloride*. a) *Cäsiumplatochlorid*. *Bzw. Cäsiumchloroplatin*.  $\text{Cs}_2\text{PtCl}_4$ . — 1. Man läßt die aus  $\text{BaPtCl}_4$  und  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$  erhaltene Lsg. erkalten. Trocknen bei  $100^\circ$  (zur Analyse). NILSON (I, 13; II, 19; *J. prakt. Chem.* [2] 15, (1877) 265; *Bull. soc. chim.* [2] 27, (1877) 210). — 2. Eine Lsg. der Verb. wird am besten dargestellt aus einer durch Reduktion von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  mit  $\text{SO}_2$  erhaltenen konz.  $\text{PtCl}_2$ -Lsg. durch Zugabe von  $\text{CsCl}$ , Absaugen und Wiederauflösen der fleischroten Kristallmasse. L. WÖHLER u. F. MARTIN (*Ber.* 42, (1909) 4101). — 3. Entsprechend (2) der Rb-Verb. [s. 811]. BÖTTGER (*J. prakt. Chem.* 91, (1864) 251). — Sehr lange feine Prismen. NILSON. Braungelbrötliche vierseitige Prismen. BÖTTGER. Ohne Zers. schmelzbar. GODEFFROY (*Arch. Pharm.* [3] 9, (1876) 343; *J. Chem. Soc.* 31, (1877) 686). — Zwl. in k., ll. in w. W., NILSON; in 1308 T. W. von  $15.5^\circ$ , in 261 T. sd. W. W. CROOKES (*Chem. N.* 9, (1864) 37). Verhält sich wie das Rb-Salz. NILSON.

	NILSON.			
2CsCl	337	55.61	55.18	55.18
Pt	198	32.67	32.71	32.51
2Cl	71	11.72	12.11	12.31
$2\text{CsCl}_2\text{PtCl}_2$	606	100.00	100.00	100.00

b) *Cäsiumchlorid-Platintrichlorid*.  $2\text{CsCl}, \text{PtCl}_3$ . — 1. Man gibt zu überschüssiger  $\text{CsCl}$ -Lsg. eiskaltes  $\text{Cl}$ -W. in kleinen Anteilen, saugt den dunkelgrünen Kristallbrei schnell unter ständigem Abkühlen ab, wäscht das  $\text{Pt}$ -Salz mit Eiswasser aus und entfernt das W. sofort mit A. und Ae. — 2. Man löst nasses  $\text{Pt}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  in gut gekühlter  $\text{HCl}$  bei Ggw. von  $\text{CsCl}$ . — 3. Man versetzt eiskaltes wss.  $\text{PtCl}_3$  mit  $\text{CsCl}$ -Lsg. Enthält infolge hydrolytischer Zers. des  $\text{PtCl}_3$  Verunreinigungen, wohl von Platinoxychloriden. — Dunkelgrün, u. Mk. dem  $\text{Cs}_2\text{PtCl}_6$  ähnliche reguläre Kristalle von einheitlichem Aussehen. Nach (2) und (3) viel feiner als nach (1). — Hat große Neigung, in  $\text{Cs}_2\text{PtCl}_4$  und  $\text{Cs}_2\text{PtCl}_6$  zu zerfallen: U. Mk. sind an einem frisch gefällten feuchten Präparat schon nach kurzer Zeit doppelbrechende Stellen von  $\text{Cs}_2\text{PtCl}_4$  zu erkennen; beim Erwärmen mit W. verschwindet die grüne Farbe sofort und wird gelb ( $\text{Cs}_2\text{PtCl}_6$ ), während die Lsg. gelbrot ( $\text{Cs}_2\text{PtCl}_4$ ) wird. Sonnenlicht ruft diese Umlagerung sofort hervor. Ebenso zers. Erhitzen und feuchte Luft. L. WÖHLER u. F. MARTIN (*Ber.* 42, (1909) 4101); MARTIN (*Dissert., Karlsruhe* 1909).

Berechnet		WÖHLER u. MARTIN. Gefunden		
		nach	(1)	(2)
CsCl	52.78	50.85	50.56	46.80
Cl	35.31	37.40	37.18	37.03

[Weitere Analysen bei MARTIN.]

c) *Cäsiumplatinichlorid*. Bzw. *Cäsiumchloroplatinat*.  $\text{Cs}_2\text{PtCl}_6$ . — Darst. wie bei dem  $\text{Rb}$ -Salz [S. 811]. Trocknen bei  $165^\circ$ . KIRCHHOFF u. BUNSEN (*a. a. O.*, 371); WINDAUS. — Hellgelber Kristallsand aus honiggelben glänzenden durchsichtigen mk. regulären Oktaedern. Noch schwieriger l. als das  $\text{Rb}$ -Salz. 100 T. W. lösen bei  $t^\circ$  p T. des Salzes:

$t^\circ$	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
p	0.024	0.050	0.079	0.110	0.142	0.177	0.213	0.251	0.291	0.332	0.377

KIRCHHOFF u. BUNSEN. 1 T. Salz löst sich in 1308 T. W. von  $15^\circ$ , in 261 T. von  $100^\circ$ . W. CROOKES (*Chem. N.* 9, 205; *J. B.* 1864, 256).

KIRCHHOFF u. BUNSEN.			
$2\text{Cs}$	266	39.29	37.35
$2\text{Cl}$	71	10.49	10.53
Pt	198	29.25	30.25
$4\text{Cl}$	142	20.97	21.67
$2\text{CsCl}, \text{PtCl}_4$	677	100.00	99.80

B. *Cäsiumplatinibromid*. Bzw. *Cäsiumbromoplatinat*.  $\text{Cs}_2\text{PtBr}_6$ . — Aus  $\text{CsBr}$  und  $\text{H}_2\text{PtBr}_6$ . — Dunkelgelber Nd., nach dem Umkristallisieren aus verd.  $\text{HBr}$ , in dem die Verb. swl. ist, rotgelbe reguläre sehr kleine Oktaeder. — Gef. 21.53 u. 21.04 [I]; 20.60 u. 20.64 [II] % Pt (ber. 20.75). OBERMAIER (*Dissert.*, 48 [I]); VON MÜLLER (*Dissert.*, 30 [II]). — S. a. A. GUTBIER, F. KRAUSS u. L. VON MÜLLER (*Ber. Erl.* 45, 25; *C.-B.* 1914 I, 1162).

C. *Cäsiumplatinijodid*. Bzw. *Cäsiumjodoplatinat*.  $\text{Cs}_2\text{PtJ}_6$ . — Aus  $\text{CsJ}$  und  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , schon in verd. Lsgg. — Schwarzes Pulver. Ist eins der beständigsten Platinijodide. Wl. in W. zu einer schwach gefärbten Lsg. — Gef. 62.99 % J (ber. 62.36). R. L. DATTA (*J. Chem. Soc.* 103, (1913) 427).

D. *Cäsiumplatonitritjodid*.  $\text{Cs}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{J}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . — Man gibt zur Lsg. von  $\text{Cs}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$  alkoh. J-Lsg. und preßt ab. — Zitronengelbe ziemlich kleine glänzende, aber trübe Säulen. NILSON (II, 8; III, 180). Monoklin prismatisch.  $a:b:c = 0.9425:1:0.6502$ .  $\beta = 98^\circ 20'$ . Tafelig nach  $a\{100\}$ , mit  $b\{010\}$ ,



$\omega$ {111},  $o$ {111} untergeordnet. (11 $\bar{1}$ ):(100) =  $^{\circ}65^{\circ}13'$ ; (11 $\bar{1}$ ):(010) =  $^{\circ}60^{\circ}26'$ ; (111):( $\bar{1}11$ ) =  $^{\circ}60^{\circ}4'$ ; (111):(100) =  $^{\circ}54^{\circ}43'$ ; (111):(010) =  $^{\circ}63^{\circ}40'$ . Ohne deutliche Spaltbarkeit. P. GROTH mit L. CALDERON (bei NILSON (II, 36), auch *Z. Kryst.* 4, (1880) 494). Korrigiert von NEGREI (*Riv. miner. crist. ital.* 9, (1891) 41). S. a. GROTH (*a. a. O.*, 43). — Luftbeständig. Verliert bei 100° H<sub>2</sub>O völlig. L. in W., doch viel weniger als die Verbb. des K und Rb. [S. 789 u. S. 812.] NILSON.

		NILSON.		
2Cs	266	31.44	31.24	31.22
Pt	198	23.40	23.49	23.62
2NO <sub>2</sub>	92	10.88		
2J	254	30.02		
2H <sub>2</sub> O	36	4.26	4.46	4.35
<hr/>				
Cs <sub>2</sub> Pt(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> J <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	864	100.00		
Cs <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Pt	560	66.20	66.01	66.11

**IV. Platin, Cäsium und Kohlenstoff.** A. *Cäsiumplatocyanid*. Cs<sub>2</sub>Pt(CN)<sub>4</sub>. — Spektroskopisch untersucht von L. A. LEVY (*J. Chem. Soc.* 93, (1908) 1460).

B. *Cäsiumplatinichlorid-Pyridin*. CsPtCl<sub>5</sub>·C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N. — S. [Pt(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)Cl<sub>5</sub>]Cs bei den Monaminplatinisalzen (Platiaken), S. 651.

## Platin und Lithium.

**I. Platin, Lithium und Stickstoff.** *Lithiumplatonitrit*. Li<sub>2</sub>Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O. — Man konz. die aus LiCl und Ag<sub>2</sub>Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub> erhaltene Lsg., läßt kristallisieren und preßt ab. — Farblose glänzende durchsichtige kurze rhombische Prismen. L. F. NILSON (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 33, (1876) VII, 23 [I]; *Nova Acta Upsal.* [3] 9<sup>a</sup>, (1877) XV, 61 [II]; *J. prakt. Chem.* [2] 16, (1877) 251). Rhombisch bipyramidal. a:b:c = 0.9576:1:0.7504. Zerfließliche, nicht sehr gute Kristalle von m{110} mit a{100} u. b{010}, am Ende groß r{101}, schmal o{121}. (110):(1 $\bar{1}0$ ) =  $^{\circ}87^{\circ}31'$ ; (101):(1 $\bar{0}1$ ) =  $^{\circ}76^{\circ}10'$ ; (101):(110) =  $^{\circ}63^{\circ}33'$ ; (121):(110) =  $^{\circ}35^{\circ}20'$ ; (121):(011) =  $^{\circ}40^{\circ}15'$ . H. TOPSÖE (*Krystallogr. Undersögelser over en Raekke Dobbelt-Platonitriter, Kopenhagen 1879; Danske Vidensk. Selsk. Förh.* 1879, 1; *Z. Kryst.* 4, (1880) 479). S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig 1908*, II, 43). — Verliert bei 100° völlig das H<sub>2</sub>O. Wird an der Luft etwas feucht. Ll. in Wasser. NILSON.

		NILSON.		
2Li	14	3.11		3.10
Pt	198	44.00		43.61
4NO <sub>2</sub>	184	40.89		
3H <sub>2</sub> O	54	12.00		12.45
<hr/>				
Li <sub>2</sub> Pt(NO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	450	100.00		
Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Pt	308	68.44		67.93

**II. Platin, Lithium und Halogene.** A. *Lithiumplatinchloride*. a) *Lithiumplatochlorid*. Bzw. *Lithiumchloroplatinit*. Li<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O. — Man sättigt unreines H<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> mit Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, trocknet auf dem Wasserbade ein, läßt freiwillig verdunsten und trocknet bei 100°. — Dunkelrote grün reflektierende feine oft mehrere cm lange vierseitige Prismen mit schiefen Endflächen, ungefähr vom Aussehen des KMnO<sub>4</sub>. An der Luft etwas zerfließlich. Sll. in Wasser. NILSON (I; II, 22; *J. prakt. Chem.* [2] 15, (1877) 268).

NILSON.				
2LiCl	85	18.39	18.54	18.79
Pt	198	42.86	42.65	42.51
2Cl	71	15.37	} 38.81	38.70
6H <sub>2</sub> O	108	23.38		
<hr/>				
2LiCl, PtCl <sub>2</sub> , 6H <sub>2</sub> O	462	100.00	100.00	100.00

b) *Lithiumplatinichlorid*. Bzw. *Lithiumchloroplatinat*. Li<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, 6H<sub>2</sub>O. — Aus der stark konz. Lsg. beim Verdunsten neben H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. SCHEIBLER (*J. prakt. Chem.* **67**, (1856) 485). — Orangegelbe große breitblättrig übereinander gelagerte Kristalle. Verwittert an der Luft und wird dabei matt. SCHEIBLER. Sowohl TOPSÖE wie JÖRGENSEN erhielten ein (anderes?) äußerst zerfließliches Salz. JÖRGENSEN (*ds. Handb.*, 6. Aufl., III, 1174). Verliert bei 180° das H<sub>2</sub>O, SCHEIBLER, wobei es aber gleichzeitig zers. wird. W. PETERS (*Ber.* **42**, (1909) 4831; *Z. anorg. Chem.* **77**, (1912) 176). Ll. in W., A. und Ae.-A.; unl. in Ae. Verhält sich sonst wie das Na-Salz. SCHEIBLER.

SCHEIBLER.			
2Li	14	2.63	2.67
Pt	198	37.15	36.64
6Cl	213	39.96	
6H <sub>2</sub> O	108	20.26	19.81
<hr/>			
Li <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> , 6H <sub>2</sub> O	533	100.00	

B. *Lithiumpentachloroplatinat*. Li<sub>2</sub>Pt(OH)Cl<sub>5</sub>. — Bei genauem Neutralisieren von konz. H<sub>2</sub>Pt(OH)Cl<sub>5</sub>-Lsg. mit LiOH und Stehen in der Leere scheiden sich, wenn die Fl. sirupdick geworden ist, gelbe Nadelchen ab, die so zerfließlich sind, daß sie beim Abpressen zwischen Fließpapier verschwinden. A. MIOLATI u. I. BELLUCCI (*Atti dei Linc. Rend.* [5] **9**, (1900) II, 97; *Gazz. chim. ital.* **30**, (1900) II, 572; *Z. anorg. Chem.* **26**, (1901) 215 [III]).

C. *Lithiumtetrabromoplatinat*. Li<sub>2</sub>Pt(OH)<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>. — Ein Gemisch äquimol. Mengen von PtBr<sub>4</sub> und Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> löst sich beim Erwärmen mit wenig W. unter CO<sub>2</sub>-Entw. vollständig. Die Lsg. wird in der trocknen Leere sirupdick. Die durch A. daraus erhaltene dunkelrote in W. sl. M. ist außerordentlich zerfließlich, sodaß sie weder zwischen Papier noch auf Ton getrocknet und deshalb nicht analysiert werden kann. [Vgl. z. B. das Ag-Salz der Säure.] MIOLATI u. BELLUCCI (III, 228).

D. *Lithiumplatonitritjodid*. Li<sub>2</sub>Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>J<sub>2</sub>, 6H<sub>2</sub>O. — Aus der aus der Ba-Verb. und Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhaltenen stark konz. dunkelrotgelben Lsg. Abpressen. — Gelbe glänzende lange Säulen, die, da die Lsg. zur Efflorescenz neigt, an den Gefäßrändern blumenkohlartige, aus radial angeordneten Prismen bestehende Massen bilden. An der Luft zerfließlich. Verliert bei 100° 5 Mol. H<sub>2</sub>O, wobei es schwarz wird und in LiNO<sub>2</sub> und PtJ<sub>2</sub> zu zerfallen scheint. Sl. in Wasser. NILSON (I; II, 12; III, 183).

NILSON.				
2Li	14	2.10	2.21	2.24
Pt	198	29.73	30.10	30.05
2NO <sub>2</sub>	92	13.81		
2J	254	38.14		38.41
H <sub>2</sub> O	18	2.70		
5H <sub>2</sub> O	90	13.52	13.16	13.04
<hr/>				
Li <sub>2</sub> Pt(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> J <sub>2</sub> , 6H <sub>2</sub> O	666	100.00		
Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Pt	308	46.25	47.54	47.77

**III. Platin, Lithium und Kohlenstoff. A. Lithiumplatincyamide.** a) *Lithiumplatocyamid.*  $\text{Li}_2\text{Pt}(\text{CN})_4 \cdot 3(?)\text{H}_2\text{O}$ . — Aus  $\text{BaPt}(\text{CN})_4$  und  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ . C. A. MARTIUS (*Ueber die Cyanverbb. der Platinmetalle, Dissert., Göttingen 1860, 45*). — Milchweiß mit blauem Flächenschiller, gut kristallisierend. MARTIUS. Hellgrünliche nach (100) tafelförmige oder prismatische Kristalle ohne metallischen Schimmer, von himmelblauer Fluorescenz, namentlich auf Bruchflächen senkrecht zur Prismenachse. Monoklin.  $a:b:c = 0.9313:1:0.5325$ .  $\beta$  (vorn oben) =  $99^\circ 48\frac{1}{4}'$ . Beobachtet außer a, b, m, r und  $\rho$  noch  $\alpha$  [121].  $(110):(110) = 94^\circ 55\frac{1}{4}'$ ,  $(110):(10\bar{1}) = 73^\circ 53\frac{3}{4}'$ ,  $(101):(10\bar{1}) = 59^\circ 10'$ ,  $(100):(121) = 62^\circ 40\frac{1}{2}'$ ,  $(110):(121) = 39^\circ 4\frac{1}{4}'$ ,  $(10\bar{1}):(121) = 113^\circ 1'$ ,  $(10\bar{1}):(12\bar{1}) = 67^\circ 5\frac{1}{2}'$ . Geht leicht in eine farblose Modifikation über. Ferner scheint es noch eine gelbe zu geben. Optisch positiv. [Angaben über Dispersion und Doppelbrechung im Original.] H. BAUMHAUER (*Z. Kryst.* 49, (1911) 118). Rhombische Prismen mit Winkeln von  $108^\circ 50'$  und  $71^\circ 10'$ , deren Kanten an mehreren Kristallen durch schmale Flächen fortgenommen werden. F. FOETTERLE bei W. HAIDINGER (*Ber. Wien. Akad.* 8, (1852) 109). Morgenrote parallel zur und senkrecht auf die Achse polarisierende Körperfarbe, lasurblaue senkrecht auf die Kristallachse polarisierende Oberflächenfarbe. [Weitere Angaben im Original.] HAIDINGER. Spektroskopische Unters.: L. A. LEVY (*J. Chem. Soc.* 93, (1908) 1460). Fluoresziert unter der Einw. von Ra blaßrot. F. SODDY (*Nat.* 69, (1904) 523; *Z. Kryst.* 42, (1907) 320). Ein als  $\text{Li}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$  bezeichnetes weißes krist. Prod. wurde beim Abkühlen in fl. Luft deutlich rot, beim Erwärmen wieder weiß. J. DEWAR (*Proc. Roy. Inst.* 1895, 667). Bei häufigerem Wiederholen dieser Behandlung hörte die Rotfärbung auf, doch erschien dafür auch bei gewöhnlicher Temp. beständige Gelbfärbung. Das Präparat war sehr unrein und enthielt höchstens 5% eines Pt-Cyanids (gef. 9.56% Li, 1.82 Pt), das jedoch wohl nicht  $\text{Li}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$ , sondern  $\text{Li}_2\text{Pt}(\text{CN})_6$  war. J. E. REYNOLDS (*Proc. Roy. Soc. [A]* 82, (1909) 380).

b) *Lithiumplatincyamid des zwei- und dreiwertigen Platins. Lithiumplatocyamid.*  $2\text{Li}_2\text{Pt}(\text{CN})_4, \text{LiPt}(\text{CN})_4$ . — Man gibt zu dem Gemenge einer  $\text{Li}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$ -Lsg. mit etwas verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  20 Vol.  $\text{H}_2\text{O}_2$  und verdampft vorsichtig auf dem Wasserbad. — Kupferfarbig, viel röter als  $3\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4, \text{KPt}(\text{CN})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [s. 798]. Macht J aus KJ frei (gef. 43.6%, ber. 42.6). — Gef. 2.4% Li, 41 Pt [ber. Zahlen fehlen]. L. A. LEVY (*J. Chem. Soc.* 101, (1912) 1091).

c) *Lithiumplatincyamide des dreiwertigen Platins. Lithiumplatocyamide.*  $\alpha\text{LiPt}(\text{CN})_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . — Man verfährt wie bei der K-Verb. [s. 799] und kann in verd. Lsg. arbeiten, da  $\text{Li}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$  leichter oxydierbar ist als  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$ . — Farblos. Beim Entwässern nacheinander gelb und bräunlichrot. Aus KJ wird auf 1 T. Pt 1 T. J frei.  $\text{AgNO}_3$  fällt braunes  $\text{AgPt}(\text{CN})_4$ . — Gef. 1.4% Li, 34 Pt, woraus Li:Pt = 1:1. LEVY (*a. a. O.*, 1097).

$\beta$ )  $\text{Li}_2\text{Pt}(\text{CN})_5$ .  $\beta^1$ ) *Wasserfrei.* — Aus den wasserhaltigen Salzen durch vorsichtigen Erhitzen. — Weiß. J. E. REYNOLDS (*Proc. Roy. Soc. [A]* 82, (1909) 382).

$\beta^2$ ) *Mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .* — 1. Bei sorgfältigem Erhitzen von  $\beta^3$ . — 2. Neben  $\beta^3$  bei sehr schnellem Abkühlen von  $\beta^1$  in fl. Luft. — 3. Man gibt zu der farblosen wss. Lsg. von  $\beta^1$  eine kleine Menge eines indifferenten aber hoch hydrierten Salzes ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), verdampft zur Trockne und erhitzt den Rückstand gelinde. — Gelb. Nimmt nach (2) an feuchter Luft begierig noch 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  auf. Nach (3) beständig. REYNOLDS.

$\beta^3$ ) *Mit 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .* — Bei gewöhnlicher Temp. orangerot. Wird beim Abkühlen in fl. Luft prächtig rubinrot und behält diese Farbe auch bei langer Dauer der Abkühlung. Ll. in W. zu einer farblosen Lsg. REYNOLDS (*a. a. O.*, 381).

$\beta^4$ ) Mit 3 Mol.  $H_2O$ . — 1. Man übergießt  $Li_2Pt(CN)_4$  mit der äq. Menge  $HNO_3$  der D. 1.3, läßt einige Minuten wirken, preßt zwischen Fließpapier, löst in möglichst wenig W. und krist. einige Male um. P. WESELSKY (*Ber. Wien. Akad.* [II] 20, (1856) 282; *J. prakt. Chem.* 69, (1856) 282). — 2. Man verdunstet die Lsg. von  $Li_2Pt(CN)_5, 2H_2O$  vorsichtig bei  $40^\circ$  bis  $50^\circ$  bis zur Kristallisation, kühlt schnell auf  $15^\circ$  ab, sammelt und trocknet schnell durch Abpressen. REYNOLDS (*a. a. O.*, 382). — Goldgelbe metallglänzende, im durchfallenden Lichte grüne Nadeln. WESELSKY. Farblose lange nadelartige Kristalle mit geringer lilafarbiger Fluoreszenz. REYNOLDS. — Behält bei  $100^\circ$  die ursprüngliche Farbe, wird bei  $150^\circ$  zeisiggrün, bei höherer Temp. gelb. WESELSKY. Geht leicht in  $\beta^3$  über, sowohl beim Erhitzen als auch beim Abkühlen in fl. Luft. REYNOLDS. — Sil. in W. (1 T. in 1 T.); ll. in A. und in gleichen Teilen A. und Ae. Unl. in Ae. Beim Erwärmen reduzieren A. und A.-Ae.-Gemische zu  $Li_2Pt(CN)_4$ .  $HNO_3$  und  $H_2SO_4$  zers. WESELSKY.

		WESELSKY.			
2Li	13	3.296	2.982	3.117	
Pt	197.4	50.050	50.88	51.48	
5CN	130	32.963			
3H <sub>2</sub> O	54	13.691			
<hr/>					
$Li_2Pt(CN)_5, 3H_2O$	394.4	100.000			

$\beta^5$ ) Mit 5 Mol.  $H_2O$ . — Grasgrüne feine Kristalle. Abkühlen in fl. Luft ändert die Farbe nicht, nur bei langer Dauer wird sie etwas blasser. [S. aber  $\beta^3$ .] REYNOLDS (*a. a. O.*, 380).

B. *Hydroxylamincyanhydrat-Lithiumplatocyanid*.  $NH_2OH.HCN, LiPt(CN)_{37}, 3H_2O$ . — Aus dem Gemenge äq. Lsgg. von  $2NH_2OH.HCN, Pt(CN)_{27}, 2H_2O$  und  $Li_2Pt(CN)_4$ . — Purpurrote, prächtig smaragdgrün-metallisch reflektierende prismatische hygroskopische Kristalle. Wird beim Trocknen im Luftbad olivengrün, dann orangefarbig und bei  $120^\circ$  schwefelgelb; danach an feuchter Luft sofort dunkelkirschrot, zuletzt dunkelgrün. Konz.  $H_2SO_4$  entzieht das  $H_2O$  und färbt ebenfalls orange und zuletzt gelb. — Gef. 1.85% Li, 49.85 Pt, 13.86  $H_2O$  (ber. 1.76, 49.79, 13.62). R. SCHOLZ (*Ber. Wien. Akad.* [II] 82, (1880) 1240).

C. *Lithiumplatinichlorid-Pyridin*.  $LiPtCl_5, C_5H_5N, xH_2O$ . — S. die Verb.  $[Pt(C_5H_5N)Cl_5]Li, xH_2O$  bei den Monamminplatinisalzen (Platiaken), S. 739.

D. *Lithiumplatinibromidcyanid*.  $Li_2PtBr_2(CN)_4, xH_2O$ . — *Bzw. Bromplatinidcyanlithium*.  $Li_2(CN)_4.PtBr_2$ . — Aus  $BaPtBr_2(CN)_4, 5H_2O$  und  $Li_2SO_4$ . — Gelbrote sehr große quadratische und rechtwinklige Tafeln. Von sämtlichen Salzen des Typus  $R_2PtX_2(CN)_4$  das zerfließlichste. [Nähere Angaben fehlen.] N. O. HOLST (*Lunds Årsskr.* [II] 10, (1873) VI, 38).

IV. Platin, Lithium und die übrigen Alkalimetalle. A. *Kaliumlithiumplatocyanid*.  $KLiPt(CN)_4, 3(2)H_2O$ . — Gelblichgrüne Kristalle mit blauem Flächenschiller. SCHRÖTTER. Rhombische Säulen. a:b:c = 0.71507:1:0.44410. H. BAUMHAUER (*Z. Kryst.* 47, (1910) 14 [II]). a:b:c = 0.4417:1:0.7166. A. POCHETTINO (*Atti dei Linc. Rend.* [5] 14, (1905) I, 506). Rhombisch bipyramidal. a:b:c = 0.7173:1:0.3186. m{110}, a{100}, b{010}, am Ende r{101}, schmal c{001}. W. J. GRAILICH (*Kryst. opt. Unterss., Wien und Olmütz 1858*, 114); W. J. GRAILICH u. V. VON LANG (*Ber. Wien. Akad.* 27, (1857) 17); nach P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig 1906*, I, 359). (110):(10) =  $71^\circ 8'$ , (011):(01) =  $47^\circ 53\frac{1}{2}'$ , (110):(01) =  $76^\circ 20\frac{1}{2}'$ , BAUMHAUER (II); (101):(10) =  $47^\circ 54'$ , (101):(110) =  $70^\circ 45'$ . Ohne deutliche Spaltbarkeit. Positive

Doppelbrechung. Ebene der optischen Achsen  $a\{100\}$ .  $c$  = erste Mittellinie.  $2E$  = etwa  $60^\circ$ ,  $\rho = v$ . GRAILICH. Bei seiner ausführlichen Unters. der Absorption und Brechung des Lichtes fand BAUMHAUER (II) dieselben Daten wie GRAILICH, nur bestimmte er  $2E =$  etwa  $19^\circ$  und berechnete dafür aus  $\alpha = 1.62368$ ,  $\beta = 1.62783$ ,  $\gamma = 2.29164$  (für He gelb)  $19^\circ 30' 40''$ . S. a. SCHABUS (*Best. der Kristallgestalten*, Wien 1855, 43). Ausführliche Angaben über die Oberflächenfarben bei HAIDINGER (*Ber. Wien. Akad.* 8, (1852) 109). Während das Salz gewöhnlich in orangefarbenen Kristallen des rhombischen Systems erscheint, bilden sich aus wss. Lsg. beim Auskristallisieren zwischen zwei (sonst zur Demonstration der Newton'schen Ringe dienenden) Glasplatten verschiedene Modifikationen: 1. orangefarbige (Stammkristalle), 2. gelbe, 3. hellgrüne und 4. farblose Kristalle. Sie unterscheiden sich deutlich in bezug auf Absorption und Reflexion des senkrecht zur Vertikalachse bzw. zur Längsrichtung der Kristalle polarisierten Strahles, sind aber für einen parallel zu jener Richtung polarisierten sämtlich farblos. [Brechungsexponenten im Original.] W. KÖNIG (*Wied. Ann.* 19, (1883) 491); nach H. BAUMHAUER (*Z. Kryst.* 44, (1908) 24 [I]), dessen Bemerkungen hierzu zu vergleichen sind. Die orangeroten Kristalle sind nur stabil, wenn sie sich beim Eintrocknen aus wss. Lsg. bilden. Läßt man u. Mk. einen Tropfen der Lsg. auf dem Objektglas verdunsten und betupft dann den Rückstand der orangeroten Kristalle mit wenig W., so entstehen vielfach die vorher weniger stabilen hellgelblichen Kristalle und zehren ihrerseits die roten auf. BAUMHAUER (I). Gibt unter dem Einfluß von Ra-Strahlen sogleich nach Entfernung des Ra eine sehr lebhaft orangegrüne Lumineszenz mit merklicher Polarisation, durch Röntgenstrahlen schwache ohne merkbare Polarisation, durch violette Strahlen keine Fluoreszenz. [Einzelheiten im Original.] POCHETTINO.

B. *Rubidiumlithiumplatocyanid*.  $\text{RbLiPt}(\text{CN})_4$ . —  $a:b:c = 0.71473:1:0.44767$ .  $m\{110\}$ ,  $b\{010\}$ , und  $q\{011\}$ .  $(110):(1\bar{1}0) = *71^\circ 6\frac{1}{2}'$ ,  $(011):(0\bar{1}1) = *48^\circ 14'$ ,  $(110):(010) = 54^\circ 28\frac{1}{4}'$ ,  $(110):(011) = 76^\circ 15\frac{1}{2}'$ . Isomorph mit der Verb. A. Gelbe Körperfärbung mit prächtig grüner Fluoreszenz und violetter Oberflächenschimmer. Sehr dünne Kristalle, im parallel zur Achse  $c$  schwingenden Licht intensiv goldgelb, im dazu senkrechten hellgelb. Von durchfallendem Sonnenlicht werden die blauen und violetten Strahlen völlig, die grünen zum Teil absorbiert. — Bildet aus wss. Lsg. leicht verschiedene Modifikationen: Beim Eintrocknen eines Tropfens u. Mk. entstehen zunächst randlich farblose Tafeln oder lang gestreckte Prismen der labilsten Modifikation  $\gamma$ , dann hellgelbe Täfelchen der sich optisch dem monoklinen System nähernden Modifikation  $\beta$ ; beide werden schließlich von der kräftig gelben stabilen Modifikation  $\alpha$  aufgezehrt. Betupft man den Rückstand des Tropfens wieder mit W., so findet der umgekehrte Vorgang statt, indem sich  $\beta$  und  $\gamma$  bilden. Diese Modifikationen sind chemisch wohl nur durch verschiedenen Gehalt an  $\text{H}_2\text{O}$  verschieden. BAUMHAUER (II, 17; C.-B. 1909 II, 1990). — Spektroskopisch untersucht von L. A. LEVY (*J. Chem. Soc.* 93, (1908) 1460).

## Platin und Natrium.

**I. Platinnatrium.** — Pt ist unl. in Na, C. T. HEYCOCK u. F. H. NEVILLE (*J. Chem. Soc.* 55, 666; *C.-B.* 1889 II, 1043); wird durch Alkalimetalldämpfe sehr stark angegriffen, J. DEWAR u. A. SCOTT (*Chem. N.* 40, (1879) 294), durch die Dämpfe von Na auch in N-Atm. schon bei beginnender Hellrotglut, viel stärker noch bei stärkster Gelbglut. V. MEYER (*Ber.* 13, (1880) 392). — Na dringt bei höherer Temp. sehr leicht in Pt ein, worauf das so behandelte Pt nach Einw. von Fll., die das Na lösen, stark aufgelockert zurückbleibt. Ein 7 cm langes, 2 cm breites, etwa 8 g schweres, in geschm. Na im bedeckten eisernen Gefäß einige Minuten auf Rotglut erhitztes Blech läßt bei Einw. von A. nach dem Erkalten 0.8 g Pt als Pulver fallen und sieht dann wie platinirt aus. F. HABER u. M. SACK (*Z. Elektrochem.* 8, (1902) 250); M. SACK (*Z. anorg. Chem.* 34, (1903) 313). Eine Pt-Na-Legierung bildet sich bei der Elektrolyse von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  an den Platinkathoden. BRESTER (*Arch. néerl.* 1, (1866) 296; *Arch. phys. nat.* [2] 28, (1867) 62). — Ueber die Schmp. von Pt-Na-Legierungen s. G. TAMMANN (*Z. physik. Chem.* 3, (1889) 448).

**II. Platin, Natrium und Sauerstoff. Natriumplatinoxyde. A. Natriumplatinit.** — Man zers.  $\text{PtCl}_2$  durch überschüssiges NaOH, wobei sich ein Teil des PtO löst, und fällt die farblose Lsg. durch  $\text{HNO}_3$ . — Weiß; sehr voluminös. Wird an der Sonne bläulichgrau, in der Wärme dunkelschwarz. Gibt beim Erhitzen 15% O ab. Vor dem Trocknen in überschüssiger  $\text{HNO}_3$  zu einer farblosen Lsg. löslich. VAUQUELIN.

**B. Natriumplatinate.** a) *Ohne Formelangabe.* — Das aus wenig  $\text{PtCl}_4$  und viel NaOH bei höheren Temp. gebildete Natriumplatinit kristallisiert beim Erhitzen des das Gemenge enthaltenden Platintiegels auf die Temp. der Verflüchtigung des Alkalis nicht. Nach Verflüchtigung des NaOH wird es in dem geschm. NaCl zers., es entwickeln sich Gasblasen, der Nd. wird dichter (doch nicht deutlich kristallinisch), und endlich hinterbleibt Platinschwamm. Zur Darst. von krist. erhitzt man 15 g eines Gemisches gleicher Teile von NaCl und NaOH im Platintiegel 2 Stunden auf den Schmp. des Cu. Ausbeute mehrere dg, sehr viel günstiger bei Zugabe von Platinschwamm. Die Zus. ist, je nachdem man rührt oder stehen läßt, verschieden: im ersteren Fall braungelbe schwach auf polarisiertes Licht wirkende mkr. in HCl ll. Blättchen  $[\alpha]$ , im zweiten rotbraune viel voluminösere in HCl wl. Kristalle  $[\beta]$ . Entwässerung erfolgt bei  $(\alpha)$  langsam zwischen 200° und 300°, bei  $(\beta)$  viel schwerer (es verliert in 2 Stunden bei 350° nur 0.67%). Bei Dunkelrotglut werden beide zers. und hinterlassen NaOH und Platin. — Gef.  $(\alpha)$  2.33%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 87.02  $\text{PtO}_2$ ,  $(\beta)$  5.34  $\text{Na}_2\text{O}$ , 86.69  $\text{PtO}_2$ . G. ROUSSEAU (*Compt. rend.* 109, (1889) 145).

b)  $\text{Na}_2\text{O}, 5\text{PtO}_2, 9\text{H}_2\text{O}$ . *Natriummetaplatinat.* — Man dialysiert eine klare alkal. reagierende Lsg. des einfachen (nicht kondensierten [vgl. bei  $\text{K}_2\text{O}, \text{PtO}_2, 3\text{H}_2\text{O}$  (s. 759)])  $\text{Na}_2\text{O}, \text{PtO}_2, 3\text{H}_2\text{O}$  [Verb. a]) einige Tage, verdampft die auf der Membran erhaltene kolloide Lsg. über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und trocknet in der Leere. Die Polymerisationsbedingungen lassen sich jedoch nicht so regeln, daß sich nicht bisweilen im Beginne der Rk. etwas  $\text{Na}_2\text{O}, 3\text{PtO}_2, 6\text{H}_2\text{O}$  abscheidet. — Rote, in W. unl. Schuppen. M. BLONDEL (*Ann. Chim. Phys.* [8] 6, (1905) 91).

BLONDEL.

$\text{Na}_2\text{O}$	4.58	4.45	4.80
Pt	71.70	72.36	71.32
O	11.80		
$\text{H}_2\text{O}$	11.92		

---

$\text{Na}_2\text{O}, 5\text{PtO}_2, 9\text{H}_2\text{O}$  100.00

c)  $\text{Na}_2\text{O}, 3\text{PtO}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ . — 1. Bewahrt man eine klare alkal. reagierende Lsg. von d) einige Tage auf, so nimmt sie ein kolloides Aussehen an und läßt die Verb. ausfallen. B. s. a. unter b) und d). BLONDEL. — 2. Man erhitzt  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6$  mit ungefähr dem gleichen Gew. NaOH, dampft ein, behandelt die Schmelze mit k. W., wobei sich das NaCl und ein Teil der Verb. löst, fällt letztere von neuem durch vorsichtiges Neutralisieren mit verd. HCl aus, wäscht

sorgfältig, am besten an der Saugpumpe, mit k. W. und preßt zwischen Papier. H. G. SÖDERBAUM (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 42, (1885) X, 26). — 3. Man läßt das klare Gemisch von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ - und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. im Sonnenlicht oder bei  $100^\circ$  einige Tage stehen. F. W. DÖBEREINER (*Pogg.* 28, (1833) 180; *Ann.* 8, (1833) 189, 191). — Pulvriger, BLONDEL, rötlichgelber, teils pulvriger, teils kristallinischer Nd., DÖBEREINER, der dichter und mehr okergelb ist, wenn man (3) möglichst konz. Lsgg. anwendet, bis zur Trockne einkochen läßt und mit W. auswäscht. FR. WEISS u. FR. DÖBEREINER (*Ann.* 14, (1835) 21). — Glühen treibt  $\text{H}_2\text{O}$ , dann O aus und hinterläßt einen schwarzen Rückstand, aus dem sich das NaOH durch W. ausziehen läßt. Das zurückbleibende schwarze Pulver scheint ein Gemenge von Pt und  $\text{PtO}_2$  zu sein; wenigstens löst HCl daraus  $\text{PtCl}_4$  heraus. — Ll. und vollständig in verd.  $\text{HNO}_3$  zu einer dunkelgelben Fl., die mit  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. einen gelben, in  $\text{HNO}_3$  l. Nd. erzeugt. DÖBEREINER. Verd. Sauerstoffsäuren entziehen das  $\text{Na}_2\text{O}$ , ohne  $\text{PtO}_2$  zu lösen; dem dichterem okergelben entzieht selbst konz.  $\text{HNO}_3$  nur das  $\text{Na}_2\text{O}$ . WEISS u. DÖBEREINER. Ameisensäure verwandelt in der Wärme unter lebhafter Entw. von  $\text{CO}_2$  und B. von Natriumformiat in Platinmohr. W. wss. Oxalsäure löst unter B. von  $\text{CO}_2$  zu einer dunkeln Fl., die beim Erkalten grün, dann dunkelblau wird und kupferrote Nadeln von Platooxalat absetzt. Essigsäure entzieht das gesamte  $\text{Na}_2\text{O}$  mit wenig  $\text{PtO}_2$  und hinterläßt okergelbes  $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . DÖBEREINER.

			BLONDEL. nach (1)	WEISS u. DÖBEREINER. (3)
$\text{Na}_2\text{O}$	62	7.25	6.78	7.44
$3\text{PtO}_2$	690	80.20		79.99
$6\text{H}_2\text{O}$	108	12.55		12.50
$\text{Na}_2\text{O}, 3\text{PtO}_2, 6\text{H}_2\text{O}$	860	100.00		99.53
Pt		68.69	68.56	

SÖDERBAUM bringt keine Analysen.

d)  $\text{Na}_2\text{O}, \text{PtO}_2, 3\text{H}_2\text{O}$ . Einfach. Bzw.  $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$ . Natriumhexaoxyplatinat.

— Darst. und Eigenschaften (der  $\text{H}_2\text{O}$ -Verlust bei  $200^\circ$  beträgt  $2.50\%$ , die Leitfähigkeit wurde nicht gemessen, I. BELLUCCI (*Atti dei Linc. Rend.* [5] 12, (1904) II, 635; *Gazz. chim. ital.* 35, (1905) I, 163; *Z. anorg. Chem.* 44, (1905) 173) wie bei der K-Verb. [S. 759]. BELLUCCI; BLONDEL. — Die klare alkal. reagierende Lsg. nimmt beim Aufbewahren in einigen Tagen ein kolloides Aussehen an und läßt die pulverförmige swl. Verb. c) fallen. Auf dem Dialysator erhält man infolge der günstigeren Polymerisationsbedingungen nach einigen Tagen eine kolloide Lsg. mit  $\text{Na}_2\text{O}:\text{Pt} = 2:5$ , die beim Verdampfen die Verb. b) gibt. BLONDEL.

	Berechnet	BELLUCCI. Gefunden	
Na	13.44	13.52	13.47
Pt	56.80	55.98	56.29
$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Pt}$	98.25	97.66	97.82
			56.61

III. Platin, Natrium und Stickstoff. A. Natriumplatonitrit.  $\text{Na}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$ . —

1. Man läßt überschüssiges  $\text{NaNO}_2$  auf sd.  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ -Lsg. wirken. Aeußerst schwer von den Verunreinigungen von NaCl und Nitrit [im Original „Nitrat“] zu reinigen. M. VÉZES (*Ann. Chim. Phys.* [6] 29, (1893) 210). — 2. Man läßt das farblose Gemisch von wss.  $\text{Na}_2\text{PtCl}_4$  und  $\text{NaNO}_2$  neben KOH verdunsten, wobei sich zuerst NaCl, dann die Verb. abscheidet, und trocknet bei  $100^\circ$ . Dabei verliert das vorher neben  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in der Leere getrocknete Salz nicht an Gew. LANG (*Om några nya Platinoxydulföreningar, Dissert., Upsala* 1861, 43; *J. B.* 1861, 318). — 3. Aus der konz. aus  $\text{Ag}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$  und NaCl erhaltenen Lsg.

Man preßt ab. L. F. NILSON (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **33**, (1876) VII 25; *Nova Acta Upsal.* [3] **9**<sup>a</sup>, (1877) XV, 60; *J. prakt. Chem.* [2] **16**, (1877) 250). Stets mit etwas K von dem immer K enthaltenden  $\text{Ag}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$  her verunreinigt. VÉZES. — Schwach gelbe oktaedrische Kristalle, LANG; farblose glänzende durchsichtige lange sechsseitige rhombische oder monokline Säulen. NILSON. Rhombisch (oder monoklin?).  $a:b:c = 1.4442:1:0.6637$ .  $(110):(100) = 55^\circ 18'$ ;  $(101):(100) = 65^\circ 19'$ ;  $(101):(110) = 76^\circ 15'$ . Deutlich spaltbar nach  $\{100\}$ . H. TOPSÖE (*Krystallograf. Undersøgelser over en Række Dobbelt-Platintriter*, Kopenhagen 1879; *Danske Vidensk. Selsk. Forh.* 1879, 1; *Z. Kryst.* **4**, (1880) 478). Bezieht sich jedenfalls auf ein wasserhaltiges Salz, da die ursprünglich von NILSON dargestellten Kristalle sehr schnell verwitterten und die aus W. umkristallisierte Substanz nur in künstlich feucht gehaltener Luft gemessen werden konnte. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig 1908, II, 38). — Wird an der Luft bald an den Flächen matt. NILSON. S. a. weiter oben. Verliert bei  $100^\circ$  nicht an Gew. LANG; NILSON. — Ll. in W., LANG, in k. und w. W., NILSON, mit neutraler Reaktion. LANG. Cl und HCl entwickeln in der Lsg. lebhaft nitrose Dämpfe und färben die zuerst schwach gelbe Fl. grün. Gleichzeitig werden die beigemengten Verunreinigungen zum Teil ausgefällt. [Näheres im Original.] VÉZES.

	LANG.			NILSON.			
$\text{Na}_2\text{O}$	62	14.49	15.35	$2\text{Na}$	46	10.75	10.64
PtO	214	50.00	49.23	Pt	198	46.26	46.23
$2\text{N}_2\text{O}_3$	152	35.51		$4\text{NO}_2$	184	42.99	
$\text{Na}_2\text{Pt}(\text{N}_2\text{O}_4)_2$	428	100.00		$\text{Na}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$	428	100.00	
				$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Pt}$	340	79.44	79.10

B. *Natriumplatininitrat*. *Basisch*. — Fällt beim Versetzen von Platininitrat mit NaOH nach dem zuerst sich abscheidenden reinen  $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  aus. Wird beim Trocknen weiß. BERZELIUS.

IV. *Platin, Natrium und Schwefel*. A. *Natriumplatinsulfide*. a) *Von nicht angegebener Zusammensetzung*. — Durch  $\text{H}_2\text{S}$  gefälltes  $\text{PtS}_2$  löst sich in wss.  $\text{Na}_2\text{S}$  mit roter Farbe. [Aeltere Angabe.] — Schm. man  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  mit gleich viel S und trockenem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , so erhält man eine M., die sich unter Abscheidung eines Teils des  $\text{PtS}_2$  mit stark dunkelroter Farbe in W. löst. VAUQUELIN. — Erhitzt man 1 T. Platinerz mit 2 T.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und 3 T. S bis zu anfänglichem Weißglühen und zieht mit W. aus, so hinterbleibt  $\text{PtS}_2$  in langen morgenroten Nadeln. PERSOZ (*Ann. Chim. Phys.* **55**, (1833) 215).

b) *Natriumplatiosulfid*.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{PtS}$ . *Bzw. Natriumsulfoplatininit*.  $\text{Na}_2\text{PtS}_2$ . *Bzw. Natriumsulfoplatosat*. — Ist eines der Prodd., in die sich  $2\text{Na}_2\text{S}_2, 2\text{PtS}, \text{PtS}_2$  beim Behandeln mit sd. W. zers. Ist in dem wss. Auszug allerdings schon zers. [S. Verb. c.] R. SCHNEIDER (*J. prakt. Chem.* [2] **48**, (1893) 416 [III]).

	SCHNEIDER.			
Na	15.1	15.0	15.57	15.69
Pt	63.9	63.6	63.50	63.72
S	21.0	21.4	20.93	20.59
$\text{Na}_2\text{PtS}_2$	100.0	100.0	100.00	100.00

Die Zahlen stammen von der roten Lsg. SCHNEIDER.

c) *Natriumplatoplatinisulfide*. *Bzw. Natriumsulfoplatininitplatinat*.  $\alpha) 2\text{Na}_2\text{S}_2, 2\text{PtS}, \text{PtS}_2$ . *Bzw. Dinatriumplatiosulfoplatinat*.  $[(\text{Na}_2\text{S}_2)_2(\text{PtS}_2)]\text{PtS}_2$ . — Man schm. ein inniges Gemenge von 1 T. Platinschwamm, 6 T. trockenem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und 6 T. S im Porzellantiegel über dem Gebläse, erhält die M. 6 bis 8 Minuten bei heller Rotglut im Fluß, läßt die Schmelze erkalten und behandelt mit W. Dabei bleibt die Verb. ungel., während sich Natriumpolysulfid und etwas Natriumsulfoplatinat mit gelber Farbe lösen. R. SCHNEIDER (*Pogg.* **138**, 618;



*J. B.* 1869, 203 [I]. Besser und sicherer: Man schm. das innige Gemenge von 1 T. Platinschwamm, 8 bis 9 T. reinem trockenem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und 8 bis 9 T. S fünf Minuten bei mäßiger Hitze und dann 12 bis 15 Minuten über starkem Gebläsefeuer so zusammen, daß die k. M. mit W. einen rein dunkelgelben Auszug liefert. Bei mehr oder weniger starker Rotbraunfärbung enthält er neben Natriumpolysulfid II.  $\text{Na}_2\text{PtS}_3$ . SCHNEIDER (III, 413). Selbst bei schnellem Auswaschen mit luftfreiem W. und sofortigem Uebertragen in die Leere läßt sich eine teilweise Zers. nicht mit Sicherheit vermeiden. SCHNEIDER (III, 412).

Hellkupferrote dünne, wahrscheinlich rhombische Nadeln. — Luft oder lufthaltiges W. färbt durch die Einw. von O und  $\text{CO}_2$  sogleich braun, zuletzt schwarz. Das Prod. gibt dann an W.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ab und verliert so allmählich das gesamte Na. Hierbei wird kein  $\text{H}_2\text{S}$  gebildet; auch zieht  $\text{CS}_2$  aus dem Rückstande keinen S aus; aber es bleibt  $\text{PtS}_2$  (gef. 75.25% Pt, ber. 75.52) zurück:  $2\text{Na}_2\text{S}, 2\text{PtS}, \text{PtS}_2 + \text{O}_2 + 2\text{CO}_2 = 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + 3\text{PtS}_2$ . SCHNEIDER (I). Erleidet bei längerem Verweilen selbst unter luftfreiem W., ja unter der bei der Behandlung der Schmelze mit W. entstehenden ziemlich konz.  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lauge einen allmählichen Verlust an  $\text{Na}_2\text{S}$ , vielleicht gleichzeitig auch an Pt:  $\text{Na}_2\text{S} + \text{PtS} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{PtS}_2 + 2\text{NaOH}$ . Weniger zersetzend wirkt ein Gemisch von 4 bis 5 T. luftfreiem W. und 1 T. Alkohol. SCHNEIDER (III, 413). Kochen mit W. zers. (nach dem Auswaschen bei möglichstem Abschluß von Luft durch Dekantieren mit A. enthaltendem und dann mit reinem luftfreiem W.) in einen Rückstand von  $\beta$ ) und eine dunkel portweinrote Lsg., in der als wesentlichster Bestandteil die Verb. B. anzunehmen ist, SCHNEIDER (III, 414), aus der beim Ueber-sättigen mit HCl unter schwacher Entw. von  $\text{H}_2\text{S}$  schwarzes  $\text{PtS}_2$  ausfällt. An stark verd. HCl gibt die frisch dargestellte und unter W. schnell ausgewaschene Verb. ohne Entw. von  $\text{H}_2\text{S}$  sofort das gesamte Na als NaCl ab. Dabei werden die Kristalle zu rotbraunem  $2\text{H}_2\text{S}, 2\text{PtS}, \text{PtS}_2$ , das sich bei Luftzutritt in dunkelstahlgraue Pseudomorphosen von  $\text{PtS}_2$  verwandelt. Die frisch bereitete und schnell unter W. ausgewaschene Verb. tauscht in Berührung mit neutralen Ag-Salzen, mit  $\text{Ti}^-$ ,  $\text{Fe}^-$ ,  $\text{Mn}^-$ , Cd- oder Zn-Salzen (nicht mit neutralen Erdalkalisalzen) ihr Na gegen die anderen Metalle aus. — Sie enthält im Mittel auf 4 At. Na 2.96 At. Pt und 6.02 At. S (ber. 4, 3, 6). SCHNEIDER (I).

$\beta$ )  $\text{Na}_2\text{S}, \text{PtS}, 2\text{PtS}_2$ . Bzw. *Natriumplatodisulfoplatinat*.  $(\text{Na}_2\text{S}, \text{PtS})2\text{PtS}_2$ . — Man kocht  $\alpha$ ), das bei möglichst abgehaltener Luft durch Dekantieren mit A. enthaltendem und dann mit luftfreiem W. ausgewaschen ist, im Glaskolben mit luftfreiem W., läßt bei Luftabschluß erkalten, absetzen, dekantiert die dunkelrote Lsg., behandelt den Bodensatz noch zweimal auf dieselbe Weise, filtriert und wäscht schnell mit luftfreiem W. aus. — Hellkermesbraunes lockeres wolliges Pulver. U. Mk. Aggregat innig verfilzter nadel- und büschel-förmiger Kriställchen. — An der Luft schnell zers. unter allmählicher Dunkelschwarzbraunfärbung. Gibt nach dem Dunkelwerden an W.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ab unter Hinterlassung von  $\text{PtS}_2$ . Etwas HCl entzieht der in luftfreiem W. aufgeschwemmten Verb. das Na schnell völlig nach  $(\text{Na}_2\text{S}, \text{PtS})2\text{PtS}_2 + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + (\text{H}_2\text{PtS}_2)2\text{PtS}_2$  [S. 273]. SCHNEIDER (III, 418).

SCHNEIDER.

Na	5.6	5.35	5.71	5.08
Pt	71.0	71.26	71.29	72.02
S	23.4	23.38	23.00	22.89
$\text{Na}_2\text{Pt}_3\text{S}_6$	100.0	99.99	100.00	99.99

B. *Wasserstoffnatriumplatotsulfid*.  $2\text{H}_2\text{S}_2\text{Na}_2\text{S}_3\text{PtS}$ . *Bzw. Natriumhydro-sulfoplatinit*.  $\text{Na}_2\text{Pt}_3\text{H}_4\text{S}_6$ . *Bzw. Wasserstoffnatriumsulfoplatosat*.  $2\text{H}_2\text{PtS}_2\text{Na}_2\text{PtS}_2$  oder  $[(\text{H}_2\text{S})_2\text{Na}_2\text{S}]_3\text{PtS}$ . — Man versetzt die dunkelrote, bei der Darst. der Verb. A, c,  $\beta$ ) erhaltene möglichst konz. Lsg. mit dem gleichen bis doppelten Vol. abs. A. und wäscht bei möglichst abgehaltener Luft mit einem Gemenge von 1 T. W. und 2 T. abs. A., zuletzt mit reinem A. aus. — Hellkastanienbraune voluminöse Flocken. — Färbt sich an der Luft sehr schnell unter begieriger Aufnahme von O und  $\text{CO}_2$  dunkelschwarzbraun unter Zerfall in  $\text{PtS}_2$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Bringt man die Verb. nach dem Auswaschen schnell in die Leere, so trocknet sie zu einem schwarzen leicht zerreiblichen Pulver ein, das bei langsamem Erhitzen im offenen Tiegel unter Auftreten von  $\text{SO}_2$  schwach (bisweilen mit kleinen Flämmchen) verglimmt und nach starkem Glühen als Rückstand Platinschwamm und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  hinterläßt. — L. in W. zu einer trüben braunen Fl., aus der A. wieder die Verb. ausfällt. Das frisch bereitete und in W. aufgeschwemmte gibt an verd. HCl das Na leicht und völlig ab; wohl nach  $2\text{H}_2\text{PtS}_2\text{Na}_2\text{PtS}_2 + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + 3\text{H}_2\text{PtS}_2$ . SCHNEIDER (III, 422).

SCHNEIDER.			
Na	5.57	5.23	5.73
Pt	70.66	71.14	70.33
H	0.48		
S	23.29	23.11	23.38
<div style="display: flex; justify-content: space-between; width: 100%;"> <span style="text-align: right; padding-right: 10px;"><math>\text{Na}_2\text{Pt}_3\text{H}_4\text{S}_6</math></span> <span>100.00</span> </div>			

C. *Natriumplatinsulfite*. a) *Natriumplatotsulfite*.  $\alpha$ )  $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{PtSO}_3\text{H}_2\text{O}$ . — Man läßt die Lsg. von  $\beta$ ) in gerade hinreichenden Mengen verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder HCl verdunsten, wobei sich die Verb. unter Entw. von  $\text{SO}_2$  abscheidet, wäscht mit wenig W. und trocknet bei  $100^\circ$ . — Gelbliches Pulver. Zll. in W. zu einer schwach sauren, durch NaCl nicht fällbaren und sich im übrigen wie die Lsg. von  $\beta$ ) verhaltenden Flüssigkeit. A. LITTON u. G. H. E. SCHNEIDERMANN (*Ann.* 42, (1842) 316). Diese Angaben werden von BIRNBAUM (*Ann.* 139, 169; *J. B.* 1866, 270) bestätigt.

LITTON u. SCHNEIDERMANN.			
$\text{Na}_2\text{O}$	62	14.78	15.17
PtO	214	50.66	50.13
$2\text{SO}_2$	128	30.30	30.22
$\text{H}_2\text{O}$	18	4.26	
<div style="display: flex; justify-content: space-between; width: 100%;"> <span style="text-align: right; padding-right: 10px;"><math>\text{Na}_2\text{Pt}(\text{SO}_3)_2\text{H}_2\text{O}</math></span> <span>422</span> <span style="margin-left: 20px;">100.00</span> </div>			

$\beta$ )  $3\text{Na}_2\text{SO}_3\text{PtSO}_3$ .  $\beta^1$ ) *Wasserfrei*. — Darst. s. unter  $\beta^2$ ).

LITTON u. SCHNEIDERMANN.				LANG.
			nach (1) und (2)	(1, $\alpha$ )
$3\text{Na}_2\text{O}$	186	28.48	28.14	27.43
PtO	214	32.56	31.87	31.14
$4\text{SO}_2$	256	38.96	39.24	
<div style="display: flex; justify-content: space-between; width: 100%;"> <span style="text-align: right; padding-right: 10px;"><math>\text{Na}_6\text{Pt}(\text{SO}_3)_4</math></span> <span>656</span> <span style="margin-left: 20px;">100.00</span> <span style="margin-left: 20px;">99.25</span> </div>				

„Nach (1) und (2) bzw. 1,  $\alpha$ )“ gibt die Nummern der Darstt. unter  $\beta^2$ ) an.

$\beta^2$ ) *Mit  $1\frac{1}{2}$  (oder 7?) Mol.  $\text{H}_2\text{O}$* . — Mit  $1\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  nach LANG (*Om några nya Platinacydulföreningar*, *Dissert.*, Upsala 1861, 27), P. T. CLEVE (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 10, (1871) IX, 43), E. VON MEYER (*J. prakt. Chem.* [2] 18, (1878) 316), C. RUDELIUS (*Lunds Årssk.* [II] 22, (1886/87) IV, 34). Nach BIRNBAUM mit 7 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . [S. a.  $\beta^3$ .] — 1. Man fällt Platotsulfid, LITTON u. SCHNEIDERMANN, Kaliumplatotsulfid, LANG, BIRNBAUM, mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und trocknet bei  $200^\circ$ , LITTON u. SCHNEIDERMANN, LANG [Analyse ( $\alpha$ )], über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . LANG [Analyse ( $\beta$ )]; BIRNBAUM. — 2. Man leitet  $\text{SO}_2$  bis zur völligen Sättigung durch wss.

$H_2PtCl_6$ , fügt  $Na_2CO_3$  zu, wäscht den weißen voluminösen Nd. mit W. und trocknet bei  $200^\circ$ . LITTON u. SCHNEDERMANN. — 3. Beim Kochen von cis- $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$  mit  $Na_2SO_3$ . Man trocknet bei  $100^\circ$ . CLEVE. — 4. Man löst Dichlorknallplatin,  $Pt_4H_{22}O_{12}N_4Cl_2$ , in W. unter Einleiten von  $SO_2$ , setzt  $Na_2CO_3$  zur Lsg., läßt verdunsten und trocknet bei  $100^\circ$ . VON MEYER. — 5. Aus trans- $[\alpha-][Pt((C_3H_7n)_2S)_2Cl_2]$  und 2 Mol.  $Na_2SO_3$ . RUDELIUS.

Nach (1) und (2) in trockenem Zustande weißes amorphes Pulver, in feuchtem mit einem Stich ins Gelbliche. LITTON u. SCHNEDERMANN. Nach (1) und (3) mkr. verfilzte Nadeln. BIRNBAUM; CLEVE. Nach (5) Brei feiner Nadeln. RUDELIUS. — Verliert nach dem Trocknen über  $H_2SO_4$  bei  $100^\circ$  12.9%  $H_2O$  (ber. für  $5\frac{1}{2}$  Mol. 12.66), bei  $180^\circ$  noch weitere 3.7% (ber. für  $1\frac{1}{2}$  Mol. 3.45). BIRNBAUM. Das bei  $100^\circ$  getrocknete verliert bei  $200^\circ$  3.9 bis 4.28%  $H_2O$  (ber. für  $1\frac{1}{2}$  Mol. 3.91%), wird über  $240^\circ$  dunkler, zers. sich aber erst bei anhaltendem Glühen vollständig, wobei Pt,  $Na_2SO_4$  und  $Na_2SO_3$  [?] hinterbleiben. LANG. — Swl. in k. W., etwas mehr l. in h., sodaß die h. Lsg. sich beim Erkalten trübt. Die neutral reagierende Lsg. trocknet beim Verdunsten zu einem weißen Firniß ein. Unl. in A. und in NaCl-Lsg. LITTON u. SCHNEDERMANN.  $H_2S$  und  $(NH_4)_2S$  fallen nur bei Zusatz einer Säure, die langsam in der Kälte, sogleich in der Wärme, eine braunrote Färbung der Fl. und Absatz von  $PtS_2$  veranlaßt. NaCl fällt weiße Flocken. Aehnlich, aber schwächer, wirken  $NH_4Cl$ ,  $BaCl_2$  und  $AgNO_3$ . — Cl zers. die wss. Lsg. Säuren lösen unter Entw. von  $SO_2$  [selbst ziemlich konz. HCl zers. erst beim Erhitzen, LANG]. Aus der Lsg. in HCl fällt  $NH_3$  grünes  $[Pt(NH_3)_4]PtCl_4$ . Die dunkle Lsg. in  $H_2SO_4$  enthält  $Na_2SO_4$  und Platosulfat, das bei hinreichender Konz. Pt absetzt. Die Lsg. in wss. KCN hinterläßt beim Abdampfen Kristalle von  $K_2Pt(CN)_4$ . In sd. wss.  $(NH_4)_2S$  oder  $K_2S$  löst sich das Salz allmählich, worauf bei Säurezusatz  $PtS_2$  ausfällt. Sd. KOH oder NaOH zers. nicht. LITTON u. SCHNEDERMANN.

		LANG.	CLEVE.	VON MEYER.	RUDELIUS.		
		nach (1, $\beta$ )	(3)	(4)	(5)		
12Na	276	20.21	20.35	19.85	19.96	19.92	19.81
2Pt	396	28.99	28.81	29.27	28.75	28.49	28.48
8S	256	18.74		18.80			19.79
24O	384	28.11					
3H <sub>2</sub> O	54	3.95					

$2[Na_6Pt(SO_3)_4] \cdot 3H_2O$  1366 100.00

BIRNBAUM.  
nach (1) (Mittel)

6Na	138	17.64	17.42
Pt	198	25.25	25.36
4SO <sub>3</sub>	320	41.00	41.20
7H <sub>2</sub> O	126	16.11	16.60

$Na_6Pt(SO_3)_4 \cdot 7H_2O$  782 100.00 100.58

$\beta^3$ ) Mit 2 Mol.  $H_2O$ . — Man gibt zur Lsg. (je 1 Mol.) von 2 g neutralem Natriumdithiodiglykolatoplatat,  $[Pt(OCO.CH_2.COONa)_2] \cdot 15H_2O$  [s. 611], in 6 ccm W. in kleinen Anteilen krist.  $Na_2SO_3$ , schüttelt kräftig, filtriert und trocknet an der Luft. — Weißer feinkörnig kristallinischer Nd. Unl. in W. — Gef. 18.90% Na, 27.09 Pt (ber. 19.02, 26.90). ST. TYDÉN (*Di-Thiodiglykolatoplatosydra* . . . , *Dissert., Lund 1911, 55*).

b) *Natriumplatinitrisulfat*. *Basisch*.  $\text{Na}_4\text{PtO}(\text{SO}_3)_3, 2\text{H}_2\text{O}$ . — Wie  $\text{K}_2\text{PtO}(\text{SO}_3)_2, \text{H}_2\text{O}$  [s. 766]. Nur muß man durch Schlämmen von dem sich allmählich bildenden viel leichteren Natriumplatosulfat trennen. Man trocknet neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — Braun, schwer, kristallinisch-körnig. Verliert erst bei  $150^\circ$  das gesamte  $\text{H}_2\text{O}$ . Verhält sich sonst wie das K-Salz. BIRNBAUM.

BIRNBAUM.

(Mittel)

4Na	92	15.81	16.12
Pt	198	34.02	33.40
O	16	2.73	
3SO <sub>3</sub>	240	41.24	41.55
2H <sub>2</sub> O	36	6.20	6.15
<hr/>			
$\text{Na}_4\text{PtO}(\text{SO}_3)_3, 2\text{H}_2\text{O}$	582	100.00	

D. *Natriumplatinitrisulfat*. a) *Mit dreiwertigem Platin*.  $\text{Na}_2\text{SO}_4, \text{Pt}_2(\text{SO}_4)_3, 8\text{H}_2\text{O}$ . *Bzw. Natriumplatinitrisulfat*. [*Natriumplatinitrisulfat*.] — Man mischt konz. Lsgg. von  $\text{Pt}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4, 11.5\text{H}_2\text{O}$  [s. 276] und NaOH und verdampft. — Orangerote Prismen. Monoklin prismatisch.  $a:b:c = 1.1127:1:0.6898$ .  $\beta = 94^\circ 31'$ . Prismen von  $m\{110\}$  mit  $q\{011\}$ ,  $r\{101\}$ ,  $\rho\{10\bar{1}\}$ .  $(110):(1\bar{1}0) = *84^\circ 4'$ ;  $(011):(0\bar{1}1) = 69^\circ 2'$ ;  $(011):(110) = *62^\circ 20'$ ;  $(011):(110) = *67^\circ 50'$ ;  $(011):(101) = 44^\circ 46'$ . [Nach P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig 1908, II, 560).] Verwittert in der trocknen Leere nicht. Verliert bei  $100^\circ$  langsam  $\text{H}_2\text{O}$  unter Umwandlung in ein unkristallisierbares Prod. Sll. in W. — Gef. 6.49%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 39.84 Pt, 33.86  $\text{SO}_3$ , 4.87 O (ber. 6.43, 40.39, 33.23, 4.99). M. BLONDEL (*Ann. Chim. Phys.* [8] 6, (1905) 121).

b) *Natriumplatinitrisulfat*. *Basisch*. — Wird wie das K-Salz [s. 767] erhalten. — Gef. 7.11%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 84.16  $\text{PtO}_2$ , 8.73  $\text{H}_2\text{O}$ . E. DAVY.

E. *Natriumplatosulfat*. a) *Zweifelhafte Verbindung*. —  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  löst sich in konz. wss.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  anfangs klar, bei weiterem Eintragen zur trüben alkal. Fl., die selbst bei Luftabschluß tief braun gefärbten, etwa 3% Pt enthaltenden S abscheidet. — Die braune Lsg. trocknet neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zur schwarzen, mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Kristallen gemengten M. ein, die sich mit tief brauner Farbe wieder in W. löst. Die Lsg. entwickelt mit HCl Schwefeldioxyd und scheidet  $\text{PtS}_2$  ab. P. SCHOTTLÄNDER (*Ann.* 140, 200; *J. B.* 1866, 268).

b)  $3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, \text{PtS}_2\text{O}_3, 10\text{H}_2\text{O}$ . — P. JOCHUM (*Ueb. d. Einw. des unterschweflig-sauren Na auf Metallsalze*, Dissert., Berlin 1885, 37) meint, daß die von ihm nach (2) erhaltene Verb., deren Analyse zu  $7\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, 2\text{PtS}_2\text{O}_3, 18\text{H}_2\text{O}$  führt, wohl dieselbe wie b) ist, zumal sie nicht völlig rein erhalten werden konnte und an den Kristallkanten Spuren von Zers. zeigte. — 1. Aus der leicht erhaltlichen gelben Lsg. von  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  in konz. wss.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  fällen 2 bis 3 Vol. abs. A. ein schweres gelbes, bald zur schwefelgelben Kristallmasse erstarrendes Oel, das durch wiederholtes Lösen in wenig W. und nicht ganz vollständiges Fällen gereinigt, mit abs. A. gewaschen und neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet wird. SCHOTTLÄNDER. — 2. Man verfährt wie bei d), läßt aber nach Zusatz von A. über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verdunsten. JOCHUM. — Gelbliche, stellenweise bräunliche Kristallmasse. SCHOTTLÄNDER. Orangefarbene Nadeln. Zers. sich, nur schon bei  $100^\circ$ , wie d) und gleicht in den übrigen Eigenschaften dieser Verb. völlig. JOCHUM. Aeußerst ll. in W. NaOH verändert die Lsg. selbst beim Kochen nicht.  $\text{H}_2\text{S}$  fällt weder aus der neutralen, noch aus der k. salzsauren Lsg.  $\text{PtS}_2$ . HCl verändert in der Kälte sehr langsam, fällt beim Erhitzen so gleich  $\text{PtS}_2$  unter Entw. von  $\text{SO}_2$ . SCHOTTLÄNDER.

			SCHOTTLÄNDER.	JOCHUM.
6Na	138	14.32	15.50	15.66
Pt	198	20.54	20.31	18.93
8S	256	26.55	27.06	28.63
12O	192	19.92		
10H <sub>2</sub> O	180	18.67	17.66	
<hr/>				
Na <sub>6</sub> Pt(S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> , 10H <sub>2</sub> O	964	100.00		

7Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2PtS<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 18H<sub>2</sub>O  $\frac{2}{3}$  verlangt 15.71% Na, 19.20 Pt, 27.94 S, 20.95 O, 16.30 H<sub>2</sub>O.  
JOCHUM.

c) 4Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PtS<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10H<sub>2</sub>O. — Man verfährt wie SCHOTTLÄNDER bei b), läßt aber unter abs. A. krist. — Eigenschaften wie bei b). JOCHUM (*Dissert.*, 38).

d) 6Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PtS<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 19H<sub>2</sub>O. — Man versetzt eine möglichst mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> neutralisierte H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>-Lsg. mit dem gleichen Vol. konz. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lsg., fällt mit A. und krist. unter abs. A. um. — Gelbe Nadeln. Äußerst beständig. Bei 120° zers. unter Zurücklassen von Pt und PtS, während H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub> und S entweichen. Ll. in W. zu einer hellgelben Lsg., die sich beim Kochen dunkel färbt, dabei jedoch klar bleibt und erst nach längerer Zeit PtS<sub>2</sub> absetzt. Säuren zers. die Lsg. unter quantitativer Abscheidung des Pt als PtS. JOCHUM (*Dissert.*, 35).

c)			d)		
	JOCHUM.			JOCHUM.	
Na	16.39	16.33	Na	17.25	16.69
Pt	17.54	17.14	Pt	12.37	12.55
S	28.52	28.60	S	28.00	27.78
O	21.39		O	21.00	
H <sub>2</sub> O	16.16	16.08	H <sub>2</sub> O	21.37	
<hr/>			<hr/>		
Na <sub>6</sub> Pt(S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> , 10H <sub>2</sub> O	100.00		Na <sub>12</sub> Pt(S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>7</sub> , 19H <sub>2</sub> O	99.99	

F. *Natriumplatosulfit-Ammoniak*. Na<sub>2</sub>Pt(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 2NH<sub>3</sub>, 4 (bzw. 5)H<sub>2</sub>O. — S. cis- und trans-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>3</sub>)] mit Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> bei den Diamminplatosalzen (Platiaken) [S. 535 u. 527].

G. *Natriumplatoamidosulfonat*. Na<sub>2</sub>Pt(SO<sub>3</sub>.NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>.xH<sub>2</sub>O. — Bzw. *Natriumtetrasulfaminoplatin*. — Aus der Lsg. von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Pt(SO<sub>3</sub>.NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, 6H<sub>2</sub>O nach dem Versetzen mit der ber. Menge Na<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> und Abfiltrieren von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. — Farblose Tafeln oder dicke Prismen. Ll. in W. [Analysen fehlen.] L. RAMBERG u. ST. KALLENBERG (*Ber.* 45, (1912) 1512).

V. *Platin, Natrium und Halogene*. V<sup>a</sup>. *Platin, Natrium und Fluor*. *Natriumplatinfluorid*. — Dunkelbraun, gummiartig. Zerfällt mit W. in l. saures und zurück bleibendes basisches Salz. BERZELIUS.

V<sup>b</sup>. *Platin, Natrium und Chlor*. A. *Natriumplatinchloride*.

a) *Natriumplatochlorid*. Bzw. *Natriumchloroplatin*. Na<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>. α) *Wasserfrei*. — B. s. unter β). — Dunkelbraun. Nimmt im Eudiometer langsam 4 Mol. NH<sub>3</sub> (gef. 3.854 u. 3.661) auf, indem es sich graugrün färbt, behält davon in der Leere 3 Mol. (gef. 3.116 u. 3.131) und nimmt dann wieder 1 Mol. (gef. 1.189 u. 0.865) auf. W. PETERS (*Ber.* 42, (1909) 4829; *Z. anorg. Chem.* 77, (1912) 168 [I]).

β) *Mit 4 Mol. H<sub>2</sub>O*. — 1. Darst. wie beim K-Salz [S. 768]. MAGNUS. — 2. Man neutralisiert die Lsg. von PtCl<sub>2</sub> in HCl fast vollständig mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, verdampft, zieht den Rückstand mit A. aus und läßt bei gelinder Wärme verdunsten. Mit etwas NaCl verunreinigt. LANG. — 3. Man sättigt unreine H<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, verdampft zur Trockne, löst den Rückstand

in W. und läßt kristallisieren, wobei sich zunächst  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6$  und nach dessen vollständigem Ausfallen die Verb. abscheidet, die man durch Pressen trocknet. L. F. NILSON (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **33**, (1876) VII, 13; *Nova Acta Upsal.* [3] **9**<sup>a</sup>, (1877) XV, 21; *J. prakt. Chem.* [2] **15**, (1877) 267). — Nach (1) rot, nicht kristallisierbar, MAGNUS; nach (2) prismatische Kristalle, LANG; nach (3) dunkelrote schief vierseitige kleine Prismen mit schiefen Endflächen. Zerfließt an feuchter Luft ein wenig; verwittert an trockner, wobei die Farbe in Rosa übergeht. Schm. bei  $100^\circ$  und gibt langsam das  $\text{H}_2\text{O}$  ab. NILSON. Gibt bei  $150^\circ$  die 4 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  ab, wobei das dunkelrote dunkelbraun wird. PETERS (I). Ll. in W., NILSON, und in Alkohol. MAGNUS.

NILSON.				
2NaCl	117	25.55	25.43	25.45
Pt	198	43.23	42.63	42.94
2Cl	71	15.50	17.47	16.90
4H <sub>2</sub> O	72	15.72	14.47	14.71
<hr/>				
2NaCl, PtCl <sub>4</sub> , 4H <sub>2</sub> O	458	100.00	100.00	100.00

b) *Natriumplatnichlorid.* Bzw. *Natriumchloroplatinat.*  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6$ .

α) *Wasserfrei.* — B. s. unter β). — Wärmetönung der B. aus  $\text{PtCl}_4$  und NaCl für das feste Salz + 13.9 Cal., L. PIGEON (*Compt. rend.* **110**, (1890) 80), für die Lsg. + 25.29 Cal. PIGEON (*Compt. rend.* **112**, (1891) 793; *Bull. soc. chim.* [3] **6**, (1891) 548). — Pomeranzengelbes Pulver. Bläht sich bei stärkerem Erhitzen auf. Zers. sich bei heftigem völlig in Pt und NaCl. VAUQUELIN. — Addiert [Näheres im Original] schnell 6 Mol.  $\text{NH}_3$  (gef. 5.996 u. 5.873), wobei es hellgelb wird, behält davon in der Leere 5 Mol. (gef. 5.004 u. 4.963) und nimmt dann in  $\text{NH}_3$  von neuem 1 Mol. (gef. 1.105 u. 0.952) auf. PETERS (I). Von  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  bzw.  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  werden unter Hellrotfärbung schnell addiert 11.88 bzw. 6.390 und 5.736 Mol., in der Leere behalten 6.027 bzw. 4.894 und 5.105 Mol., dann von neuem aufgenommen 5.992 bzw. Spuren und 0.992 Mol. W. PETERS (*Z. anorg. Chem.* **89**, (1914) 197 bzw. 203). — Ebenso ll. wie β). THOMSEN (I, 438). Lösungswärme + 8540 cal. THOMSEN (I, 453; II, 39). Weniger l. in A. jeder Konz. als β). ROHLAND (II, 308). L. in A. unter Entw. von Wärme viel leichter als β). Völlig bei  $150^\circ$  bzw. teilweise auf dem Wasserbade entwässertes β) gibt mit abs. A. eine 48.3 bzw. 32.8 % des Salzes enthaltende Lsg., die beim Zufügen einiger Tropfen W. unter B. von β) erstarrt. Aus einer w. Lsg. in 99.2% ig. A. scheidet sich beim Erkalten ein Gemenge von α) und β) aus. Die gesättigte Lsg. in 50% ig. A. enthält 17.85 % Salz. PRECHT (I, 515).

β) *Mit 6 Mol. H<sub>2</sub>O.* — 1. Bildet sich stets bei Zers. von  $\text{NaClO}_3$  durch Erhitzen in einem Platingefäß. J. S. STAS (*Chem. N.* **72**, (1895) 285). — 2. Man bringt Pt-Abfälle mit dem dreifachen Gew. an metallischem Pb in einem kleinen aus gedrücktem Eisenblech bestehenden Schmelztiegel in Fluß, zerstört den geschm. äußerst spröden König im eisernen Mörser zu einem ganz feinen zarten Pulver, digeriert dieses zur möglichsten Entfernung des Pb mit  $\text{HNO}_3$ , löst den gehörig mit W. ausgesüßten feinen grauschwarzen Rückstand in wenig w. Königswasser (sehr schnell) auf, dampft vorsichtig ein, löst in W., versetzt das Filtrat mit wenig überschüssigem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in der Kälte und filtriert von  $\text{PbCO}_3$  ab. R. BÖTTGER (*Ann.* **128**, (1863) 246). — 3. Krist. bei Zimmer-Temp. aus der wss. Lsg. der Bestandteile aus. P. ROHLAND (*Z. anorg. Chem.* **16**, (1898) 306 [II]). Durch Eindampfen von NaCl mit der ber. Menge  $\text{PtCl}_4$ . ROHLAND (*Z. anorg. Chem.* **15**, (1897) 415 [I]). — 4. Durch Versetzen von wss.  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  mit NaCl und Abdampfen. VAUQUELIN. —

5. Fällt aus der wss. Lsg. des Trockenrückstands von unreiner  $\text{H}_2\text{PtCl}_4$ - und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. vor Abscheidung von a) aus. NILSON. — 6. Läßt sich am leichtesten rein erhalten durch Lösen des trocknen Salzes in h. A., wobei das etwa vorhandene überschüssige NaCl ungel. zurückbleibt. H. PRECHT (*Z. anal. Chem.* 18, (1879) 514). — Wärmetönung der B. aus  $\text{PtCl}_4, 2\text{NaCl}, 6\text{H}_2\text{O}$  92890 cal., J. THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 15, (1877) 452 [I]), für die Lsg. nach  $\text{Na}_2\text{PtCl}_4$  (Lsg.) +  $2\text{Cl}$  (Gas) 43030 cal. THOMSEN (I, 442). Die Kristallisationswärme beträgt +19170 cal., THOMSEN (I, 439), im Mittel für jedes Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  3195 cal., im einzelnen für die ersten beiden Mol. je 4320, für das dritte und vierte je 2540, für die letzten beiden je 2725 cal. THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 18, (1878) 49, 39 [II]).

Orangefarbig, PETERS (I, 174); morgenrote Säulen und Tafeln, VAUQUELIN; homogene, ROHLAND (I), lebhaft polarisierende triklinische Nadeln. ROHLAND (II). Triklinoedrisch. H. TOPSÖE (*Arch. phys. nat.* [2] 45, (1872) 223; *J. B.* 1873, 76). Triklin pinakoidal.  $a:b:c = 0.9625:1:0.8444$ .  $\alpha = 101^\circ 56'$ ;  $\beta = 128^\circ 2'$ ;  $\gamma = 72^\circ 6'$ .  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $z\{0\bar{1}1\}$ ,  $\varrho\{\bar{1}01\}$ ,  $\omega\{\bar{1}11\}$ . Verschiedener Habitus, oft tafelig nach b.  $(010):(110) = 60^\circ 28'$ ;  $(010):(100) = 103^\circ 30'$ ;  $(100):(001) = 53^\circ 36'$ ;  $(001):(\bar{1}01) = 57^\circ 24'$ ;  $(001):(010) = 88^\circ 40'$ ;  $(001):(011) = 34^\circ 51'$ ;  $(001):(0\bar{1}1) = 35^\circ 44'$ ;  $(001):(110) = 56^\circ 49'$ ;  $(001):(\bar{1}11) = 62^\circ 2'$ ;  $(\bar{1}11):(\bar{1}01) = 45^\circ 28'$ ;  $(\bar{1}01):(010) = 74^\circ 15'$ ;  $(110):(011) = 43^\circ 39'$ ;  $(110):(\bar{1}01) = 97^\circ 29'$ ;  $(110):(0\bar{1}1) = 80^\circ 35'$ ;  $(100):(011) = 69^\circ 46'$ ;  $(100):(0\bar{1}1) = 51^\circ 14'$ . Neu ber. von GOSSNER nach C. DE MARNIGNAC (*Rech. sur les formes cristall. de quelques composés chim.*, Genf 1855, 27; *Mém. soc. phys. Genève* 14, (1855) 223; *Compt. rend.* 42, (1856) 288). S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig 1906, I, 542). D. 2.500, Mol.-Vol. 226.0. TOPSÖE. — Verliert auf dem Wasserbad unter  $100^\circ$  den größten Teil des  $\text{H}_2\text{O}$ , PRECHT (I, 515), das gesamte beim vorsichtigen Erhitzen, VAUQUELIN, bei  $100^\circ$ , MARNIGNAC, bei  $150^\circ$ , PETERS, bei  $150^\circ$  bis  $160^\circ$ , THOMSEN (I, 438), und hinterläßt  $\alpha$ ) als pomeranzengelbes Pulver. VAUQUELIN. — Sil. in Wasser. MUSSIN-PUSCHKIN (*Crell. Ann.* 1800, I, 91). L. in sd. W. fast in jedem Verhältnis. Die bei  $15^\circ$  gesättigte Lsg. (D. 1.368) enthält 39.77 g des wasserfreien Salzes. PRECHT (I, 514). Lösungswärme — 10634 cal., THOMSEN (I, 453; II, 39), für die Prodd. mit x Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  nach THOMSEN (II, 39):

x	1	2	3	4	5
cal.	+4220	-100	-2640	-5180	-7905

Sil. in Alkohol, MUSSIN-PUSCHKIN, in wasserfreiem leichter l. als in wasserhaltigem. H. PRECHT (*Chem. Ztg.* 20, 209; *C.-B.* 1896 I, 1027). Die Löslichkeit in A. verschiedener Konz. wurde in Form von Kurven angegeben von M. PELIGOT (*Monit. scient.* [4] 6, (1892) I, 873). Aus der gesättigten wss. Lsg. fällt das Salz bei Zusatz von A. aus. PRECHT (I, 514). A. zers. in l.  $\text{PtCl}_4$  und wl. NaCl. ROHLAND (I, 416). Leichter l. in abs. A. als in 95% ig. (zu einer 11.90- und 6.34-% ig. Lsg.). Die Löslichkeit steigt mit der Wärme bedeutend. Die bei  $55^\circ$  gesättigte Lsg. in 90% ig. A. enthält 27.15% (21.8% mehr als bei  $15^\circ$ ). Die bei  $15^\circ$  gesättigte Lsg. wird durch Zusatz von Ae. gefällt. In einem Gemisch von gleichen Teilen A. und Ae. lösen sich 2.43%. PRECHT (I, 515). Unl. in [alkoholfreiem, PRECHT] Aether. ROHLAND (I, 415). — Brechungsvermögen (bezogen auf  $w = 1$ ) 0.267. E. DORNER (*Compt. rend.* 110, 140; *C.-B.* 1890 I, 508). Lichtbrechungskoeffizient  $\mu$  einer Lsg. der Konz. 29.123 (mit  $D_{15}^{1.28259}$ ) für Li 1.38749, Na 1.39085; Mol.-Refraktion für  $\text{Na} \frac{\mu-1}{D} M$  (wo  $M = \text{Mol.-Gew.}$ ) 106.5. Danach liegt in der Verb. die Atom-Refraktion des Pt zwischen den Werten 21.0 und 16.1. [Näheres im Original.] N. KURNAKOFF (*J. prakt. Chem.* [2] 52, (1895) 515).

Elektrische Leitfähigkeit einer 0.01 Mol. in 1 l enthaltenden Lsg. 1.830. L. PIGEON (*Ann. Chim. Phys.* [7] 2, (1894) 499). Diffusion in wss. Lsg. und in Gelatine: B. L. VANZETTI (*Atti dei Linc. Rend.* [5] 16, (1907) II, 655; *C.-B.* 1908 I, 437). — Befindet sich auf Grund von Diffusionsverss. [Näheres im Original] in der wss. Lsg. als Doppelsalz, FR. RÜDORFF (*Ber.* 21, (1888) 3048); ist in ihr (1 Mol. auf 4 l W.) zu 0.26 T. in die Bestandteile zers., wie aus der Gefrierpunktserniedrigung 54.2 von 1 Mol. in 100 g erhellt (die Summe der Erniedrigungen der Bestandteile beträgt 96.3). F. M. RAOULT (*Compt. rend.* 99, (1884) 914; *C.-B.* 1885, 97). —  $\text{NH}_4\text{Cl}$  fällt aus der wss. Lsg.  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ , während  $\text{NaCl}$  gelöst bleibt.  $\text{KOH}$  und  $\text{NaOH}$  geben einen im Ueberschuß des Alkalis wieder l. Nd. MUSSIN-PUSCHKIN. Ueberschüssiges fein verteiltes Co reduziert zu schwarzem Pt. [Näheres im Original.] PIGEON (*a. a. O.*, 466).  $\text{AgNO}_3$  in ber. Menge fällt quantitativ  $\text{Ag}_2\text{PtCl}_6$  (gef. 12.7 cem verbrauchtes Ag, ber. 12.5). W. OSTWALD (*Z. physik. Chem.* 3, (1889) 597).

			BERZELIUS.	VAUQUELIN.	MARIGNAC.
2NaCl	117	20.75			} 55.71
Pt	198	35.06			
4Cl	142	25.07			
6H <sub>2</sub> O	108	19.12	19.25	20	18.91
2NaCl, PtCl <sub>4</sub> , 6H <sub>2</sub> O		565	100.00		

B. *Natriumplatinioxychloride. Bzw. Natriumoxochlorplatinat.* a) *Von fraglicher Zusammensetzung.* — Fügt man zu wss., keine freie HCl enthaltendem  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  so viel  $\text{NaOH}$ , daß die Fl. noch nicht alkal. reagiert und läßt freiwillig verdunsten, so bilden sich braungelbe und perlglänzende graue luftbeständige, Lackmus nicht rötende, in W. mit dunkelbrauner Farbe ll. Blättchen, die beim gelinden Erwärmen unter Gelbfärbung 15%  $\text{H}_2\text{C}$  verlieren und beim Glühen außer  $\text{NaCl}$  20% Pt hinterlassen. VAUQUELIN. — Tropft man zu einer verd. 100° w. Lsg. von  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6$  (aus  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  und  $\text{NaOH}$  dargestellt)  $\text{NaOH}$ , so wird sie nach anfänglicher Alkalinität stets gleich wieder stark sauer, während sich gleichzeitig unter Ersatz von HCl immer stärker polymerisierte Prodd. bilden. Man kann so etwa 5 Mol.  $\text{NaOH}$  auf 1 Mol.  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  zufügen, ohne daß die saure Rk. der Fl. aufhört. Bei der Dialyse geht viel  $\text{NaCl}$  fort. Auf dem Dialysator bleiben kondensierte, Pt, Na und Cl enthaltende Prodd. von jedesmal wechselnder Zus. M. BLONDEL (*Ann. Chim. Phys.* [8] 6, (1905) 105).

b)  $\text{Na}_2\text{Pt}(\text{OH})_2\text{Cl}_4$ . *Natriumdihydroxotetrachlorplatinat. In Lösung.* — Mischt man Lsgg. von  $\text{PtCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NaOH}$  derart, daß die Fl. in 32 l 1 Aeq. der Verb. enthält, so läßt sich durch Leitfähigkeitsmessungen [Zahlen im Original] das Vorhandensein der Verb. in der Lsg. nachweisen. A. MIOLATI (*Z. anorg. Chem.* 22, (1900) 458).

c)  $\text{Na}_2\text{Pt}(\text{OH})\text{Cl}_5$ . *Natriumhydroxopentachlorplatinat. In Lösung.* — Man mischt  $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})\text{Cl}_5$ -Lsg. mit n/10.  $\text{NaOH}$ , sodaß in 32 l 1 Aeq. der Verb. enthalten ist. — Die Leitfähigkeit  $\mu$  beträgt in reziproken Ohm bei 25° [Mittelwerte]:

v	32	64	128	256	512	1024
$\mu$	93.2	97.5	101.3	104.5	109.4	117.0

Daraus folgt  $\mu_{1024} - \mu_{32} = 23.8$ , sodaß die Lsg. das Neutralsalz einer zwei-basischen Säure enthält. A. MIOLATI u. I. BELLUCCI (*Atti dei Linc. Rend.* [5] 9, (1900) II, 97; *Gazz. chim. ital.* 30, (1900) II, 573; *Z. anorg. Chem.* 26, (1901) 215 [III]).

C. *Stickstoffhaltige Verbindungen.* a) *Natriumplatinchloride mit Ammoniak.*  $\alphaNatriumchloroplatinat-Ammoniak. — S. unter A, a) [S. 827].$

$\beta$ ) *Natriumchloroplatinat-Ammoniak.* — S. unter A, b,  $\alpha$ ) [S. 828].



b) *Natriumchloroplatinat mit Methylaminen.* — S. unter A, b,  $\alpha$ ) [S. 828].

c) *Ammoniumchlorid-Natriumplatiosulfitchlorid.*  $2\text{NH}_4\text{Cl}, \text{NaPt}(\text{SO}_3)_2\text{Cl}, \text{H}_2\text{O}$ . — Man neutralisiert  $2\text{NH}_4\text{Cl}, \text{Pt}(\text{HSO}_3)_2\text{Cl}$  [S. 314] mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , läßt ohne Erwärmen bis zur Sirupdicke eindunsten, preßt die sehr zerfließliche Kristallmasse zwischen Papier ab, krist. um und trocknet über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — Orangefarbige feine glänzende Nadeln. Wasserfrei bei  $100^\circ$ . — Gef.  $4.8^\circ$ , Na, 42.1 Pt, 3.9  $\text{H}_2\text{O}$  (ber. 4.98, 42.90, 3.90). K. BIRNBAUM (*Ann.* 159, 117; *J. B.* 1871, 347).

V<sup>c</sup>. Platin, Natrium und Brom. A. *Natriumplatinibromid.* Bzw. *Natriumbromoplatinat.*  $\text{Na}_2\text{PtBr}_6$ .  $\alpha$ ) *Wasserfrei.* — Bildungswärme aus Pt,  $\text{Br}_2$ ,  $2\text{NaBr}$  46790 cal. J. THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 15, (1877) 452 [I]). — Aus  $\beta$ ) bei  $150^\circ$ . — Rotviolett. Addiert im Eudiometer ziemlich langsam 6 Mol.  $\text{NH}_3$  (gef. 6.134 u. 5.911) und wird dabei hellgelb, behält davon in der Leere unter Braungelbfärbung 5 Mol. (gef. 5.146 u. 4.789) und nimmt in  $\text{NH}_3$  dann von neuem 1 Mol. (gef. 1.181 u. 1.152) auf. PETERS (I, 178). — Zieht aus der Luft W. an. THOMSEN (I, 300). Die Wärmetönung bei der Aufnahme von 6 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  beträgt 18540 cal., THOMSEN (I, 452), im Mittel für jedes Mol. 3090 cal. J. THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 18, (1878) 49). Lösungswärme + 9990 cal. THOMSEN (I, 444).

$\beta$ ) *Mit 6 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .* — Darst. wie beim K-Salz [S. 783]. VON BONSDORFF (*Pogg.* 19, (1830) 243; 33, (1834) 61). Man mischt konz.  $\text{PtCl}_4$ -Lsg. mit 6 Mol.  $\text{HBr}$ , kocht, konz., gibt etwas W. und 2 Mol.  $\text{NaBr}$  zu, dampft zur Trockne ein und krist. aus W. um. THOMSEN (I, 300). — Dunkelrote Säulen. VON BONSDORFF. Dunkelkirschröte Kristalle. H. TOPSÖE (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* 1868, 127 [I]). Triklin pinakoidal.  $a:b:c = 0.9:0.6:1:0.8553$ .  $\alpha = 101^\circ 9' 1/2$ ;  $\beta = 126^\circ 53' 1/2$ ;  $\gamma = 73^\circ 50' 1/2$ . Sechseckige Prismen von  $a\{100\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $b\{010\}$ , mit  $q\{011\}$ ,  $\chi\{0\bar{1}1\}$ ,  $\varrho\{101\}$ .  $(011):(0\bar{1}1) = *70^\circ 45' 1/2$ ;  $(100):(110) = *43^\circ 7' 1/2$ ;  $(100):(0\bar{1}1) = *52^\circ 59'$ ;  $(100):(011) = *69^\circ 39'$ ;  $(100):(0\bar{1}0) = *78^\circ 8'$ . Isomorph mit der Cl-Verb. H. TOPSÖE (*Ber. Wien. Akad.* [II] 69, (1874) 276). S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig 1906, I, 543). D. 3.323. TOPSÖE (I; *Arch. phys. nat.* [2] 45, (1872) 223; *J. B.* 1873, 76 [III]). Mol. Vol. 250.2. TOPSÖE (III). — Luftbeständig. VON BONSDORFF. Die Flächen der Kristalle werden an feuchter Luft etwas matt. TOPSÖE (I). Verliert die 6 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $150^\circ$  und geht dabei von Rot in Rotviolett über. PETERS (I). Ll. in W. und Alkohol. VON BONSDORFF. Lösungswärme — 8550 cal. THOMSEN (I, 444). — Gef. 25.55%  $\text{NaBr}$ , 23.70 Pt, 37.11 Br, 13.64  $\text{H}_2\text{O}$  (ber. 24.76, 23.80, 38.46, 12.98). VON BONSDORFF.

B. *Natriumplatinioxybromid.*  $\text{Na}_2\text{Pt}(\text{OH})_2\text{Br}_4$ . *Natriumdihydroxotetra-bromoplatinat.* — Die durch ganz schwache Erwärmung sehr schnell erhaltene klare dunkelrote Lsg. von  $\text{PtBr}_4$  in 2 Aeq. Na entsprechendem  $n/10.\text{NaOH}$  hat bei  $25^\circ$  die Molarleitfähigkeit:

$\nu$	32	64	128	256	512	1024
$\mu$	105.3	109.2	114.9	118.5	122.9	125.6

Da  $\mu_{1024} - \mu_{32} = 20.3$  ist, so ist in der Lsg. das neutrale Salz einer zwei-basischen Säure vorhanden. MIOLATI u. BELLUCCI (III, 228).

V<sup>d</sup>. Platin, Natrium und Jod. A. *Natriumplatinijodid.* Bzw. *Natriumjodoplatinat.*  $\text{Na}_2\text{PtJ}_6, 6\text{H}_2\text{O}$ . — 1. Man löst  $\text{PtJ}_4$  in wss.  $\text{NaJ}$ . LASSAIGNE. Bildungswärme  $\text{PtJ}_4 + \text{NaJ}$ -Lsg. (überschüssig) =  $\text{Na}_2\text{PtJ}_6$ -Lsg. + 7.3 Cal. L. PIGEON (*Ann. Chim. Phys.* [7] 2, (1894) 495). — 2. Man versetzt wss.  $\text{H}_2\text{PtBr}_6$  mit überschüssigem  $\text{NaJ}$  und verdunstet bei ge-

wöhnlicher Temp. neben  $H_2SO_4$ . H. TOPSÖE (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* 1869, 85; *Arch. phys. nat.* [2] 38, 297; *J. B.* 1870, 383 [II]). — Bleigraue gestreifte Nadeln. LASSAIGNE. Braune metallglänzende große Säulen. Wahrscheinlich monoklin. Kombination von  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $\omega\{11\bar{1}\}$ , häufig Zwillinge nach a.  $(111):(010) = 55^\circ 40'$ ;  $(111):(100) = 79^\circ 27'$ . TOPSÖE (II). Vgl. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig 1906*, I, 537). D. 3.707; *Mol. Vol.* 300.4. TOPSÖE (III). — Die Kristallflächen werden an der Luft matt. TOPSÖE (II). Zerfließlich, LASSAIGNE, nicht. TOPSÖE (II). Sil. in W., LASSAIGNE, TOPSÖE (II), und in Alkohol. LASSAIGNE.

			TOPSÖE. (Mittel)
2Na	46	4.13	4.34
Pt	198	17.78	17.63
6J	762	68.40	67.86
6H <sub>2</sub> O	108	9.69	
<hr/>			
Na <sub>2</sub> PtJ <sub>6</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1114	100.00	

B. *Natriumplatonitritjodid*.  $Na_2Pt(NO_2)_2J_2 \cdot 4H_2O$ . — Aus der aus der Ba-Verb. und  $Na_2SO_4$  erhaltenen sehr konz. dunkelrotgelben Lsg. Abpressen. — Citronengelbe große glänzende Säulen. L. F. NILSON (*Nova Acta Upsal.* [3] 10, (1879) XVI, 11 [I]; *J. prakt. Chem.* [2] 21, (1880) 182). Triklin pinakoidal.  $a:b:c = 0.9049:1:0.7126$ .  $\alpha = 102^\circ 9'$ ;  $\beta = 111^\circ 23.5'$ ;  $\gamma = 80^\circ 31.5'$ . Prismen von  $p\{1\bar{1}0\}$  und  $m\{110\}$ , an den Enden  $r\{101\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $r'\{10\bar{1}\}$ ,  $q'\{0\bar{1}1\}$ ,  $o\{12\bar{1}\}$ ,  $x\{11\bar{2}\}$ .  $(110):(1\bar{1}0) = *81^\circ 21.5'$ ;  $(011):(1\bar{1}0) = *56^\circ 31.5'$ ;  $(011):(110) = *52^\circ 4'$ ;  $(011):(1\bar{1}0) = *75^\circ 37.5'$ ;  $(110):(0\bar{1}1) = *91^\circ 17.5'$ ;  $(110):(101) = 49^\circ 27'$ ;  $(1\bar{1}0):(101) = 58^\circ 56'$ ;  $(0\bar{1}1):(101) = 41^\circ 28'$ ;  $(011):(101) = 45^\circ 23'$ ;  $(011):(0\bar{1}1) = 67^\circ 12'$ ;  $(121):(110) = 71^\circ 50'$ ;  $(1\bar{2}1):(0\bar{1}1) = 40^\circ 53'$ ;  $(1\bar{1}2):(101) = 29^\circ 45'$ ;  $(1\bar{1}2):(0\bar{1}1) = 28^\circ 51'$ . Vollkommen spaltbar nach p. Die Ebene der optischen Achsen bildet etwa  $10^\circ$  mit  $\{110\}$ , etwa  $70^\circ$  mit  $\{1\bar{1}0\}$ ; erste Mittellinie nach links und auch nach hinten geneigt; Achsenwinkel sehr groß. Eine Schwingungsrichtung auf  $\{110\}$  von links oben nach rechts unten ist um etwa  $30^\circ$  gegen die Kante m-p geneigt. Schwacher Dichroismus. P. GROTH mit VAN T'HOFF (bei NILSON (I, 39); auch *Z. Kryst.* 4, (1880) 495). S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig 1908*, II, 43). Luftbeständig. Verliert das  $H_2O$  bei  $100^\circ$  völlig. Sil. in Wasser. NILSON.

			NILSON.	
2Na	46	6.95	6.90	6.98
Pt	198	29.91	29.98	29.50
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	92	13.98		
2J	254	38.37		
4H <sub>2</sub> O	72	10.88	10.94	11.01
<hr/>				
Na <sub>2</sub> Pt(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> J <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	662	100.00		
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Pt	340	51.36	51.28	51.03

VI. Platin, Natrium und Phosphor. A. *Trinatriumplato-phosphit*.  $Na_3PtOPO_3$ . (?) — S.  $[Pt_3P(ONa)_3O]_2$  bei den Monaminplatosalzen (Platiaken), S. 645.

B. *Natriumplatiniphosphat*. — [Formelangebe fehlt.] — Darst. entsprechend der  $NH_4$ -Verb. [S. 332]. WM. H. WAHL (*J. Franklin Inst.* [3] 100, (1890) 71; *Chem. N.* 62, (1890) 33, 40).

VII. Platin, Natrium und Bor. — Mit dem von E. DAVY (*Schw.* 31, (1821) 353) dargestellten Platinoxid [S. 249] gibt Borax ein schwarzes Glas, das sich später durch Reduktion des Pt entfärbt.

**VIII. Platin, Natrium und Kohlenstoff.** A. *Natriumplatinoxalate*. a) *Natriumplatooxalat*.  $\text{Na}_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .  $\alpha^1Helle Modifikation. — Hat die Formel  $\alpha^1$ ), nicht  $\alpha^2$ ). A. WERNER (*Z. anorg. Chem.* **12**, (1896) 50). —  $\alpha^1$ ) *Mit 4 Mol. H<sub>2</sub>O*. — Man gibt zur h. konz. Lsg. von  $\beta$ ) bzw. b) einen Tropfen NaOH, erhitzt, wenn nötig, einen Augenblick, wodurch die Lsg. sofort gelb gefärbt und durch einen fein verteilten Nd. von Pt braunschwarz getrübt wird unter Umständen auch einzelne metallglänzende Platinfitterchen ausfallen läßt, filtriert und läßt erkalten. WERNER; A. WERNER mit E. GREBE (*Z. anorg. Chem.* **21**, (1899) 382); E. GREBE (*Ueber eine eigentümliche Klasse von Verb. der Platoso- und Platinoxalsäure, Dissert., Zürich (München) 1898*, 13). — Hellgelbe Nadeln. Die h. Lsg. erstarrt beim Abkühlen plötzlich zu einem Brei hochroter, äußerst unbeständiger Nadeln, die sich in der Lsg. in kurzer Zeit in die hellgelben Nadeln verwandeln. Diese Folge von Erscheinungen läßt sich mit derselben Lsg. beliebig oft wiederholen. WERNER (*a. a. O.*, 52); WERNER mit GREBE; GREBE. Auch beim schnellen Trocknen auf Ton oder zwischen Papier gehen die roten Nadeln in wenigen Augenblicken in die gelbe Modifikation über. Ein wasserreicheres Hydrat scheinen sie nicht zu sein. — Cl verwandelt die wss. Aufschwemmung der gelben Verb. in wenigen Augenblicken in ein rotbraunes Salz, das man durch Umkristallisieren aus h. W. in schönen kupferglänzenden, von  $\beta$ ) bzw. b) kaum zu unterscheidenden, vielleicht etwas helleren Nadeln erhält. Bei Einw. des Cl in der Hitze entsteht eine Additions-Verb. mit  $\text{Na}_2\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  [s. 836], bei erschöpfender Chlorierung reines  $\text{Na}_2\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ . Verd. Chlorwasser erzeugt in der wss. gesättigten Lsg. mit jedem Tropfen eine indigoblaue, nach kurzer Zeit unter Abscheidung eines Nd. (nach dem Umkristallisieren kupferrote, sehr wenig Cl enthaltende Nadeln) verschwindende Färbung. Ein Tropfen Bromwasser verwandelt das in W. aufgeschwemmte Salz in einen grünlich-grauen scheinbar amorphen Nd. ohne Metallschimmer, der aber aus seiner w. konz. blauen wss. Lsg. in kupferfarbigen grünstichigen verfilzten Nadeln krist. WERNER.$

$\alpha^2$ ) *Mit 5 Mol. H<sub>2</sub>O*. — Darst. s. bei  $\beta$ ). — Goldgelbe lange Prismen oder Nadeln. D. 2.92. 1 T. löst sich in etwa 70 T. W. von 11°. H. G. SÖDERBAUM (*Studier öfver Platooxalylföreningar, Dissert., Upsala 1888; Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **42**, (1885) X, 30).

$\alpha^1$ )	GREBE.		$\alpha^2$ )	Berechnet	SÖDERBAUM. Gefunden
Na	9.42	9.54	Na	9.07	9.13
Pt	39.77	40.5	Pt	38.46	38.14
$\text{C}_2\text{O}_4$	36.06	35.90	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Pt}$	66.47	66.37
$\text{H}_2\text{O}$	14.75	14.4	C	9.47	9.47
$\text{Na}_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	100.00	100.34	$\text{H}_2\text{O}$	17.75	18.57

$\beta$ ) *Dunkle Modifikation* [?]. *Mit 4 Mol. H<sub>2</sub>O*. — Ist b). WERNER. — 1. Das von DÖBEREINER (*Pogg.* **28**, (1833) 182; *Ann.* **8**, (1833) 189) als Platooxalat [s. 335] beschriebene Prod. ist diese Verb. Man wäscht mit wss. und zuletzt wasserfreiem A. und preßt zwischen Papier ab. Aus der Mutterlauge scheiden sich Kristalle mit größerem Na-Gehalt ab. A. SOUCHAY u. E. LENSSSEN (*Ann.* **105**, (1858) 256; *J. prakt. Chem.* **74**, (1858) 170). — 2. Man behandelt die fein verteilte Aufschwemmung von etwa 2 T.  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{PtO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in wenig W. mit einer ziemlich konz. w. Lsg. von ungefähr 3 T.  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , dampft die unter lebhafter Entw. von  $\text{CO}_2$  entstehende schwarzbraune bis dunkelblaue Lsg. zur Kristallisation ein und reinigt durch Umkristallisieren, indem man den Nd. auf dem Filter mehrmals mit sd. W. übergießt und die drei dabei nacheinander erhaltenen Filtrate ( $\alpha$ ) ein hellgelbes,  $\beta$ ) grünliches bis blaues,  $\gamma$ ) klar rotbraunes) einzeln auffängt.  $\gamma$ ) gibt die reine

Verb.  $\alpha$ ) liefert das helle isomere Salz,  $\beta$ ) ein Gemenge des hellen und dunklen Isomeren. SÖDERBAUM (*a. a. O.*, 27). — Kupferrote Nadeln. SOUCHAY u. LENSSEN; SÖDERBAUM. D. 2.89. SÖDERBAUM. Wl. in k., besser l. in h. W., SOUCHAY u. LENSSEN, l. in etwa 152 T. W. von  $11^\circ$ , zu einer [grünlichen, SOUCHAY u. LENSSEN] rotbraunen Fl. Nur die Lsg. eines Gemenges der dunklen und hellen Modifikation ist grün.  $\text{AgNO}_3$  bildet  $\text{Ag}_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  [s. dieses]. SÖDERBAUM.

SOUCHAY u. LENSSEN. SÖDERBAUM.

	Berechnet	Gefunden	
		(1)	(2)
$\text{Na}_2\text{O}$	12.60	12.0	
$\text{PtO}$	43.49	44.44	
C	9.82		10.12
$\text{H}_2\text{O}$	14.72		14.10

b) *Natriumplatoplatiniooxalat*.  $4\text{Na}_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ . — Konstitution nach GREBE (*Dissert.*, 34) auf S. 336. — Man leitet in die h. wss. Lsg. von a,  $\alpha^1$ ) einige Blasen Cl ein, kühlt ab und wäscht den Nd. so lange mit W., bis er mit  $\text{AgNO}_3$  keine Trübung mehr gibt. — Im durchfallenden Lichte hellbraune, im auffallenden wie Kupferbronze schimmernde prismatische filzartig zusammengeballte Blättchen. An der Luft beständig. Verpufft beim Erhitzen. L. in h. W. zu einer hellbraunen Fl., aus der es beim Erkalten wieder ausfällt. — Gef. 7.9% Na, 40.8 Pt, 37.0  $\text{C}_2\text{O}_4$ , 14.0  $\text{H}_2\text{O}$ , Summe 99.7 (ber. 7.68, 40.52, 36.75, 15.05). WERNER mit GREBE (*a. a. O.*, 386); GREBE.

B. *Natriumplatincyanide*. a) *Natriumplatocyanide*.  $\alpha) \text{Na}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$ . *Natriumcyanplatinit*.  $\alpha^1)$  Wasserfrei. — Aus  $\alpha^2)$  durch kurzes Erhitzen auf  $120^\circ$  bis  $150^\circ$ . — Von der Form der Verb.  $\alpha^2)$ , aber weiß mit einem Stich ins Gelbliche und undurchsichtig. Stark hygroskopisch. Nimmt leicht bei 24-stündigem Stehen über W. unter einer Glocke das  $\text{H}_2\text{O}$  vollständig wieder auf, erhält aber den Kristallglanz, den  $\alpha^2)$  hatte, nicht wieder. TH. WILM (*J. russ. phys. Ges.* 25, (1893) 507; *Z. anorg. Chem.* 4, (1893) 298). — Nach den mit  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$  und  $\text{KNaPt}(\text{CN})_4$  erhaltenen Werten nimmt es im Eudiometer 3 Mol.  $\text{NH}_3$  auf. W. PETERS (*Z. anorg. Chem.* 77, (1912) 148 *Ann.*). — Gef. 13.10% Na, 56.53 Pt (ber. 13.23, 56.75). QUADRAT.

$\alpha^2)$  Mit 3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . — 1. Man versetzt konz.  $\text{BaPt}(\text{CN})_4$ -Lsg. mit überschüssigem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , fällt nach dem Filtrieren mit der zehnfachen Menge A.-Ae., filtriert und verdunstet. A. SCHAFARICK (*Ber. Wien. Akad.* [II] 17, (1855) 57; *J. prakt. Chem.* 66, (1855) 393). — 2. Man fällt konz.  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$ -Lsg. durch  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  und sättigt das Filtrat mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . C. A. MARTIUS (*Ueber die Cyanverbb. der Platinmetalle, Dissert., Göttingen 1860; Ann.* 117, (1861) 374). — 3. Scheidet sich aus der Mutterlauge von  $\text{KNaPt}(\text{CN})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  aus. A. SCHERTEL (*Ber.* 29, (1896) 205). — 4. Man kocht  $\text{CuPt}(\text{CN})_4$  im Ueberschuß mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , filtriert und dampft ab. B. QUADRAT (*Ber. Wien. Akad.* [II] 3, (1849) 10; *Ann.* 70, (1849) 302). Man führt den bei der Darst. von  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  in der Mutterlauge verbleibenden Teil des Salzes in das wl. Cuprisalz über, kocht den gut ausgewaschenen Nd. mit NaOH in möglichst geringem Ueberschuß und krist. ein- bis zweimal um. WILM.

Farblose, SCHAFARICK, MARTIUS, WILM, QUADRAT, SCHERTEL, große, SCHAFARICK, lange, WILM, lebhaft glasglänzende, SCHAFARICK, glänzende, WILM, durchsichtige, QUADRAT, WILM, Prismen, SCHAFARICK, Säulen oder Nadeln. WILM. Monoklin prismatisch.  $a:b:c = 1.775:1:?. \beta = 95^\circ 34'$ . GRAILICH (*Kryst. opt. Unters., Wien u. Olmütz 1858, 103*). S. A. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig 1906, I, 358*). Vgl. a. die kristallographischen Angaben bei QUADRAT.  $a:b:c = 0.8516:1:0.4713$ . A. POCHETTINO (*Atti dei Linc. Rend.* [5] 14, (1905) I, 509). Triklin.

$a:b:c = 1.7010:1:0.8092$ .  $\alpha = 94^\circ 56\frac{3}{4}'$ ,  $\beta = 92^\circ 18'$ ,  $\gamma = 89^\circ 1\frac{1}{2}'$ .  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $\mu\{1\bar{1}0\}$ ,  $r\{101\}$ ,  $s\{201\}$ ,  $e\{\bar{1}01\}$ ,  $\sigma\{201\}$ .  $(001):(110) = 84^\circ 34'$ ,  $(100):(010) = 89^\circ 22'$ ,  $(100):(101) = 62^\circ 48\frac{1}{2}'$ ,  $(100):(\bar{1}01) = 25^\circ 51'$ ,  $(100):(201) = 45^\circ 21\frac{1}{2}'$ ,  $(100):(201) = 47^\circ 41'$ ,  $(010):(\bar{1}10) = 30^\circ 11\frac{3}{4}'$ ,  $(0\bar{1}0):(\bar{1}\bar{1}0) = 30^\circ 33'$ . Häufige Zwillingsbildung. Optisch negativ. Die Doppelbrechung sinkt mit abnehmender Wellenlänge des Lichts. [Zahlreiche Einzelheiten im Original.] Fluoresziert im gewöhnlichen Lichte nicht. Es gibt anscheinend eine zweite stark violett fluoreszierende Modifikation (Nädelchen). H. BAUMHAUER (*Z. Kryst.* 49, (1911) 113). Spektroskopische Unters.: L. A. LEVY (*J. Chem. Soc.* 93, (1908) 1460). Fluoresziert nicht, WILM; erst beim Erwärmen gelbgrün. E. HAGENBACH (*Pogg. Jubelbd.* 1874, 311). Gibt unter der Einw. von Ra citronengelbe, F. SODDY (*Nat.* 69, (1904) 523; *Z. Kryst.* 42, (1907) 320), sogleich nach Entfernung des Ra sehr lebhaft gelblichgrüne zum Teil deutlich polarisierte Lumineszenz. [Einzelheiten im Original.] POCHETTINO. — Luftbeständig. Gibt über  $H_2SO_4$  einen Teil des  $H_2O$  ab. Bei  $120^\circ$  bis  $150^\circ$  wasserfrei. WILM. — L. in W. und Alkohol. QUADRAT. Molarleitfähigkeit  $\mu_1$  ( $\mu_2$  die einer  $NaHPt(CN)_4$  enthaltenden Lsg.) bei der Verd.  $v$  (1 auf 1 g-Aeq.) nach P. WALDEN (*Z. physik. Chem.* 2, (1887) 74):

$v$	32	64	128	256	512	1024
$\mu_1$	103.4	109.0	113.1	116.6	119.4	122.0
$\mu_2$	453.8	469.5	484.1	490.5	492.7	490.6

— Cl verändert nicht. WILM.  $HgNO_3$  gibt sehr oft einen hochroten Nd. QUADRAT.

			SCHAFARIK. nach (1)	SCHERTTEL. (3)	WILM. (4)
2Na	46	11.44	11.58	11.61	11.68
Pt	198	49.25	48.62	48.22	48.67
4CN	104	25.88			
3H <sub>2</sub> O	54	13.43	13.85	13.51	13.65*)

$Na_2Pt(CN)_4 \cdot 3H_2O$  402 100.00

\*) Mittelwert.

$\beta$ )  $Na_{12}Pt_5(CN)_{22} \cdot 28H_2O$ . [?] — Ist wohl dieselbe Verb. wie  $\alpha$ ). SCHAFARIK. — Man kocht in W. verteiltes überschüssiges  $Cu_6Pt_5(CN)_{22}$  mit  $Na_2CO_3$ -Lsg., filtriert, dampft ab und trocknet an der Luft. — Farblose große „mit Natriumkarbonat isomorphe“ Kristalle. Verliert bis  $100^\circ$  21 Mol.  $H_2O$  (gef. 19.35%), wobei es undurchsichtig weiß wird, und bei  $120^\circ$  noch 7 Mol. (gef. 2.21%). L. in W. — Gef. 14.76% Na, 53.72 Pt, 31.52 CN (ber. 15.18, 53.68, 31.14). B. QUADRAT (*Ann.* 63, (1847) 170).

$\beta$ ) Natriumcyanid-Platintricyanid. Natriumplatycyanid.  $NaPt(CN)_4 \cdot xH_2O$ .  $\alpha$ ) Allein. — Man behandelt stark konz. mit  $H_2SO_4$  angesäuerte  $Na_2Pt(CN)_4$ -Lsg. mit Perhydrol (konz.  $H_2O_2$ ). — Purpurfarbige nadelartige Kristalle. W. färbt, bevor es löst, weiß. Aus KJ wird J (1 T. auf 1 T. Pt) frei gemacht. — Gef. 4.9% Na, 38 Pt; Na:Pt=1:1. L. A. LEVY (*J. Chem. Soc.* 101, (1912) 1097).

$\beta$ ) Mit Natriumplatocyanid.  $2Na_2Pt(CN)_4 \cdot NaPt(CN)_4$ . — Man behandelt mäßig verd., mit wenig  $H_2SO_4$  angesäuerte  $Na_2Pt(CN)_4$ -Lsg. mit 20 Vol.  $H_2O_2$  und verdampft vorsichtig auf dem Wasserbad. — Kupferroter kristallinischer Rückstand. Macht J (gef. 41.9%, ber. 42.6) aus KJ frei. — Gef. 37.7% Pt, 7.3 Na [ber. Zahlen fehlen]. LEVY (*a. a. O.*, 1092).

C. Natriumplatocyanid-Ammoniak.  $Na_2Pt(CN)_4 \cdot 3NH_3$ . — S. unter B, a,  $\alpha$ ) [S. 834].

D. *Ammoniumnatriumplatocyanid*.  $(\text{NH}_4)\text{NaPt}(\text{CN})_4$ . — Das frisch auf Papier aufgetragene ist farblos und fluoresziert nicht. Beim Erwärmen tritt nacheinander blaue, goldgelbe, orangefarbige und hellgelbe Fluoreszenz auf. HAGENBACH.

E. *Natriumplatonitritoxalat*.  $\text{Na}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . — Man löst 12 g  $\text{BaPt}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NO}_2)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  [S. 847] schnell in etwa 200 ccm sd. W., fügt 20 ccm  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lsg. (1 Mol. in 1 l) zu, läßt erkalten, filtriert vom Nd. (gef. 4.69 g  $\text{BaSO}_4$ , ber. 4.67) ab, verdunstet schnell auf 10 ccm, läßt erkalten und kristallisieren. Trocknen in der Kälte zwischen Papier. Ausbeute 6 g. Den Rest (2.8 g) der Verb. gewinnt man aus der Mutterlauge durch langsames Verdunsten. — Dunkelgelbe tafelförmige Kristalle. M. VÈZES (*Bull. soc. chim.* [3] 29, (1903) 83). Triklin pinakoidal.  $a:b:c = 0.6815:1:0.9407$ .  $\alpha = 89^\circ 48' 2/3$ ,  $\beta = 90^\circ 41' 3/4$ ,  $\gamma = 97^\circ 6' 1/3$ . Kurze gelbe Prismen mit  $c\{001\}$ ,  $s\{301\}$ ,  $\rho\{10\bar{1}\}$ , am Ende  $q\{011\}$ ,  $\tau\{03\bar{1}\}$ , oder die einfache Kombination  $\{001\}$ ,  $\{10\bar{1}\}$ ,  $\{011\}$ .  $(001):(\bar{3}01) = 75^\circ 53'$ ,  $(301):(10\bar{1}) = 49^\circ 23'$ ,  $(001):(011) = 43^\circ 31'$ ,  $(011):(03\bar{1}) = 65^\circ 57'$ ,  $(10\bar{1}):(011) = 69^\circ 33'$ ,  $(011):(301) = 74^\circ 53'$ ,  $(10\bar{1}):(03\bar{1}) = 73^\circ 17'$ ,  $(301):(03\bar{1}) = 91^\circ 48'$ . Vollkommene Spaltbarkeit nach  $s\{301\}$ . H. DUFET (*Bull. soc. franç. minér.* 26, (1903) 51; *Z. Kryst.* 41, (1906) 174); auch bei VÈZES. — Luftbeständig. Verliert bei  $100^\circ$  allmählich  $\text{H}_2\text{O}$ , schnell erst bei  $150^\circ$  oder  $200^\circ$ . Das dabei erhaltene graugelbe Pulver zers. sich bei etwa  $270^\circ$  heftig unter B. von Pt,  $\text{NaNO}_2$  und  $\text{CO}_2$ . Sll. in W., in 4 T. k., in 1 T. sd. Die Lsgg. sind sehr beständig. VÈZES.

			VÈZES.
2Na	46.1	10.50	10.47
Pt	194.8	44.37	44.59
2N	28.1	6.85	
2C	24.0	5.47	
8O	128.0	29.21	
H <sub>2</sub> O	18.0	4.10	4.23
<hr/>			
$\text{Na}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	439.0	100.00	
$2\text{NaNO}_2 + \text{Pt}$	333.0	75.85	76.45
$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Pt}$	337.0	76.77	76.89

F. *Natriumplatinirhodanid*.  $\text{Na}_2\text{Pt}(\text{SCN})_6$ . — Nach G. B. BUCKTON (*Chem. Soc. Quart. J.* 7, (1854) 22; *J. prakt. Chem.* 64, (1855) 70) wasserfrei; nach E. BILLOWS (*Riv. miner. crist. ital.* 39, (1909) 21; *Z. Kryst.* 50, (1912) 510) mit 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . — Aus  $\text{PbPt}(\text{SCN})_6$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . — Granatrote große Blättchen. BUCKTON. Mkr. mit dem K-Salz [S. 803] anscheinend isomorphe Kristalle (dargestellt von A. MINOZZI). BILLOWS. L. in W. und Alkohol. BUCKTON.

G. *Natriumplatinichlorid-Pyridin*.  $\text{NaPtCl}_5 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Cl}_5]\text{Na}$  bei den Monamminplatinisalzen (Platiaken), S. 739.

H. *Natriumplatinichloridoxalat*.  $\text{Na}_2\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . — Bzw. *Natriumdichloroplatinioxalat*. — Man erhitzt in W. aufgeschwemmtes Natriumplatoxalat auf freier Flamme unter Einleiten von Cl so lange, bis die Lsg. hellgelb ist und konz. auf dem Wasserbade unter stetem Einleiten von Cl bis zur Kristallisation. Bisweilen versagt die Methode ohne sichtlichen Grund. — Hellgelbe große Kristalle. An der Luft unbeständig; bedeckt sich oberflächlich nach kurzer Zeit mit einer braunen Kruste. Beim Erhitzen des trocknen Salzes leicht Verpuffung. Sll. in W. — Gef. 7.60% Na, 30.77 Pt, 11.30 Cl, 28.17  $\text{C}_2\text{O}_4$ , 23.43  $\text{H}_2\text{O}$ , Summe 100.27 (ber. 7.40, 30.70, 11.20, 27.90, 22.80). WERNER mit GREBE (*a. a. O.*, 384); GREBE (*Dissert.*, 26).



im Spektrum beginnt ein wenig vor E und hat kurz vor F ein erstes und etwa bei  $H_1$  ein zweites Maximum. Beim Erwärmen tritt nach und nach grünliche, goldgelbe und endlich hellgelbe Fluoreszenz auf. E. HAGENBACH (*Pogg. Jubelbd.* 1874, 311). — Verwittert im Gegensatz zur K-Verb. [s. 796] selbst bei anhaltendem Liegen an der Luft nicht. Verliert das  $H_2O$  gegen  $120^\circ$  völlig. Beim Erwärmen der Lsg. mit genügend reinem KCN erhält man reines  $K_2Pt(CN)_4 \cdot 3H_2O$ . WILM.

		SCHERTEL. nach (1)	MARTIUS. (2)	WILM.
K	9.43	9.52		
Na	5.54			
Pt	46.92	46.76		46.54
C	11.58	11.40		
N	13.50			
$H_2O$	13.03	13.50	12.6	13.34
$KNaPt(CN)_4 \cdot 3H_2O$		100.00		

Gef. 38.49%  $KNaSO_4$  (ber. 38.06). WILM (*a. a. O.*, 958).

B. *Kaliumnatriumplatocyanid mit Ammoniak bzw. mit Methylaminen.* — S. unter A, b, a) [S. 837].

## Platin und Baryum.

### I. Platin und Baryum allein, mit Sauerstoff, mit Stickstoff und mit Schwefel,

A. *Platinbaryum.* — Pt schm. mit der gleichen Menge Ba vor dem Knallgasgebläse zu einer bronzefarbenen Legierung zusammen, die in 24 Stunden zu einem rötlichen Pulver zerfällt. CLARKE (*Gilb.* 62, (1819) 372). — Wendet man bei der Darst. von Ba durch Elektrolyse von geschm.  $BaCl_2$  [*ds. Handb.* II, 2, 7] einen Platindraht als Kathode an, so wird eine gelbe spröde Ba-Pt-Legierung gebildet, die W. langsam unter Abscheidung von pulvrigem Pt zersetzt. MATTHIESSEN (*Chem. Soc. Quart. J.* 8, 294; *J. B.* 1855, 323).

B. *Baryumplatinate.* a) *Von fraglicher Zusammensetzung.* —  $Ba(NO_3)_2$  greift Platingefäße beim Schmelzen an. [Aeltere Angabe.] [So wirkt wohl nicht das  $Ba(NO_3)_2$  an sich, sondern das aus diesem, ebenso wie aus  $BaCl_2$ , beim Schmelzen gebildete  $BaO$ , zusammen mit  $N_2O_5$  bzw. Cl. Die Einw. ist heftiger als bei den beiden anderen Erdalkalioxyden. W. LOEWENSTEIN.] — Eine Verb. von  $BaO$  mit  $PtO_2$  fällt beim Ueber-sättigen eines Platinisalzes mit  $Ba(OH)_2$  als hellgelbes, beim Glühen in ein Gemenge von  $BaO$  und Pt zerfallendes Pulver aus. BERZELIUS (*Lehrb.*). — Versetzt man die Lsg. von  $H_2PtCl_6$  mit nicht überschüssigem  $Ba(OH)_2$ , so bleibt sie in der Kälte vollständig klar, scheidet aber beim Erwärmen verschieden gefärbte flockige oder kristallinische Ndd., wahrscheinlich lose Verb. von  $BaO \cdot PtO_2$  mit  $PtO_2 \cdot xH_2O$ , ab, deren verschiedene Zus. und Aussehen von der Menge des  $Ba(OH)_2$  und der Konz. abhängt. Bei so viel  $Ba(OH)_2$ , daß die Fl. zwar in der Kälte alkal., nach dem Kochen aber neutral oder sauer reagiert, erhält man rötlichgelbe flockige amorphe Ndd. von sehr wechselnder Zus., bei stark überschüssigem  $Ba(OH)_2$  die Verb. c,  $\beta$ ) [s. diese]. H. TOPSÖE (*Tidsskr. Fys. Kem.* 7, (1868) 321; *Ber.* 3, 462; *J. B.* 1870, 386).

b) *Basisch.*  $3BaO, PtO_2$ . — 1. Bildet sich, wenn man gleiche Teile  $BaCl_2$  oder  $BaBr_2$  und  $Ba(OH)_2$  im bedeckten Platintiegel einige Stunden auf  $1100^\circ$  erhitzt. — 2. Man macht etwa 10 g  $BaO$  in einem Platintiegel mit W. zu einer fl. Paste an, fügt 1 g  $PtCl_4$  zu, trocknet vorsichtig, versetzt mit so viel  $BaCl_2$  oder  $BaBr_2$ , daß die Menge  $BaO$  50% bis 60% des gesamten Gew. ausmacht, und erhitzt, am günstigsten in der Nähe des Cu-Schmp., 3 bis 4 Stunden. Bei der Temp. des Bunsenbrenners zeigt das amorphe Platinat nur eine schwache Neigung zur Kristallisation. — Prismen mit hexagonaler Basis und schiefer Auslöschung im parallelen Licht. Zers. sich beim Erhitzen auf Orangerotglut in einem neutralen oder schwach alkal. Bade von  $BaCl_2$  schnell unter B. von krist. Pt. Unl. in verd. Essigsäure; ll. in HCl. G. ROUSSEAU (*Compt. rend.* 109, (1889) 145).



	Berechnet	ROUSSEAU. Gefunden	
BaO	50.07	49.63	50.70
Pt	43.18	42.33	

c) *Normal.* BaPtO<sub>8</sub>. α) *Wasserfrei* (?). — Wird wohl nach Darst. (2) bei b) erhalten, solange die Menge des BaO unter 30% des Gesamt-Gew. bleibt. Eine Analyse war wegen zu geringer Ausbeute nicht möglich. ROUSSEAU.

β) *Mit 1 Mol. H<sub>2</sub>O.* — S. unter γ).

γ) *Mit 4 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Man versetzt H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>-Lsg. mit so starkem Ueberschuß an Ba(OH)<sub>2</sub>, daß die Fl. auch nach dem Kochen stark alkal. bleibt, und kocht. TOPSÖE. Die Ndd. enthalten Cl. [Näheres s. unter II, B, a), S. 841.] E. JOHANNSEN (*Ann.* 155, (1870) 204). — Aus verd. Lsgg. gelblichweißer voluminöser Nd. aus seidenglänzenden Schuppen, aus konz. strohgelbe dichte Fällung aus mkr. stern- oder federförmig angeordneten Kristallgruppen. — Bei 100° unverändert; wird bei 300° bis 400° unter Verlust von 3 Mol. H<sub>2</sub>O (gef. etwa 10%, ber. 11.87) schwarzbraun und ist dann in verd. HNO<sub>3</sub> unl. geworden, bleibt aber selbst nach schwachem Glühen in verd. HCl mit gelber Farbe ll. — Die unveränderte Verb. ist äußerst wl. in W., Ba(OH)<sub>2</sub> oder NaOH; ll. in Säuren. Essigsäure greift in der Kälte nicht an, zers. beim Erhitzen in Ba(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> und PtO<sub>2</sub>xH<sub>2</sub>O. TOPSÖE.

	Berechnet	TOPSÖE. Gefunden.	
BaO	33.64	32.43	33.1
Pt	43.52	42.88	43.25

Die angegebenen gef. Zahlen sind Grenzwerte mehrerer Analysen.

C. *Baryumplatonitrit.* BaPt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>.3H<sub>2</sub>O. — Man zers. die [konz., L. F. NILSON (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 33, (1876) VII, 26 [I]; *Nova Acta Upsal.* [3] 9<sup>a</sup>, (1877) XV, 66 [II]; *J. prakt. Chem.* [2] 16, (1877) 255)] Lsg. von Ag<sub>2</sub>Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub> durch BaCl<sub>2</sub>, verdunstet in gelinder Wärme und trocknet an der Luft, J. LANG (*Om några nya Platinaoxydul-föreningar, Dissert., Upsala* 1861, 44; *J. B.* 1861, 319), durch Abpressen. NILSON. — Farblose, LANG, NILSON, wasserhelle diamantglänzende, NILSON, Oktaeder, LANG, tafelf- oder säulenförmige Kristalle von der Form des Sr-Salzes und damit isomorph. NILSON. Triklin pinakoidal (pseudomonoklin). a : b : c = 0.5722 : 1 : 1.7172. α = 91° 12'; β = 90° 0'; γ = 90° 0'. Dicktafelig nach c{001}, als Randflächen groß o{111}, ω{111}, b{010}, kleiner s{559}, x{229}. (111):(001) = \*74° 25'; (111):(001) = \*73° 19'; (111):(111) = \*57° 0'; (111):(010) = 61° 12'; (111):(010) = 61° 48'; (111):(111) = 66° 33'; (111):(111) = 112° 29'; (559):(001) = \*2° 58'; (559):(111) = 71° 47'; (229):(001) = 37° 19'; (111):(229) = 93° 47'; (229):(559) = 50° 34'. Spaltbar nach c, o und ω sehr vollkommen. H. TOPSÖE (*Krystallograf. Undersögelser over en Raekke Dobbelt-Platonitriter, Kopenhagen* 1879; *Danske Vidensk. Selsk. Forh.* 1879, 1; *Z. Kryst.* 4, (1880) 480). S. a. HOWE bei NILSON (II, 41) und P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* 1908, II, 47). — Völlig luftbeständig. NILSON. Verliert, nach dem Trocknen an der Luft, über KOH in der Leere nicht an Gew., LANG, bei 100° die 3 Mol H<sub>2</sub>O. LANG; NILSON. Wl. [schwerer l. als in h., NILSON], doch leichter l. als das K-Salz, in k. W.; ll., LANG, sll., NILSON, in h. W.

			NILSON.		LANG.
Ba	137	23.91	24.04	23.86	
Pt	198	34.56	34.33	34.49	
4NO <sub>2</sub>	184	32.11			
3H <sub>2</sub> O	54	9.42			9.04 9.29
BaPt(NO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> .3H <sub>2</sub> O	573	100.00			
BaCO <sub>3</sub> + Pt	395	68.93	68.85	68.78	

Gef. 26.72% BaO, 37.54 PtO (ber. 26.73, 37.33). LANG.

D. *Doppelsulfate*. a) *Sulfat von Baryum und dreiwertigem Platin*. *Baryumplatysulfat*.  $\text{BaSO}_4, \text{Pt}_2(\text{SO}_4)_3, 8\text{H}_2\text{O}$ . — Darst. wie beim Na-Salz [S. 826]. — Orangefarbige ziemlich große, kristallographisch nicht bestimmbare Kristalle. Verwittert über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter Verlust von 4 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (gef. 6.91%, ber. 6.83). Aeüßerst l. in W. — Gef. 14.53% BaO, 36.57 Pt, 4.51 O, 30.29  $\text{SO}_3$  (ber. 14.51, 36.90, 4.55, 30.37). M. BLONDEL (*Ann. Chim. Phys.* [8] 6, (1905) 122).

b) *Baryumplatinisulfat*. [?] —  $\text{BaCl}_2$  erzeugt in  $\text{Pt}(\text{SO}_4)_2$ -Lsg. einen braunen geschmacklosen Nd., der beim Glühen nur W. abgibt, nicht durch Alkalien zers. wird und unl. in W., sd.  $\text{HCl}$  oder  $\text{HNO}_3$ . l. in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Königswasser ist. E. DAVY. — Mischet man  $\text{BaCl}_2$  mit  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  und fügt  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hinzu, so fällt mit dem  $\text{BaSO}_4$  auch das  $\text{Pt}^{\text{III}}$  quantitativ aus. BERZELIUS (*Ann. Chim. Phys.* 14, (1820) 376).

E. *Baryumplatosulfat-Ammoniak*.  $\text{BaPt}(\text{SO}_3)_2, 2\text{NH}_3, 1$  bzw.  $3\text{H}_2\text{O}$ . — S. cis- und trans- $\text{BaSO}_3, [\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{SO}_3)]$  bei den Diamminplatosalzen (Platiaken), S. 536 u. 527.

II. *Platin, Baryum und Halogene*. A. *Baryumplatinchloride*. a) *Baryumplatochlorid*. *Baryumchloroplatinat*.  $\text{BaPtCl}_4, 3\text{H}_2\text{O}$ . — Man sättigt unreines  $\text{H}_2\text{PtCl}_4$  mit der ber. Menge  $\text{BaCO}_3$  (eher zu wenig als zu viel), kristallisiert um und preßt ab. NILSON (I, 14; *Nova Acta Upsal.* [3] 9<sup>a</sup>, (1877) XV, 26; *J. prakt. Chem.* [2] 15, (1877) 271). Läßt man  $\text{H}_2\text{PtCl}_4$ -Lsg., die mit  $\text{BaCO}_3$  gesättigt ist, freiwillig verdunsten, so krist. zuerst  $\text{BaCl}_2$  und dann aus der stark konz. Fl. die Verb. J. LANG (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 18, (1861) 228; *J. B.* 1862, 230). — Lange, NILSON, schiefe vierseitige, NILSON, LANG, gewöhnlich zugespitzte, seltener abgestumpfte, NILSON, Prismen, von dunklerer Farbe als das K-Salz. LANG. — Luftbeständig. Verliert bei  $100^\circ$  2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (gef. 7.50%, ber. 6.78, NILSON; gef. 7.09%, ber. 6.77, LANG), ohne dabei zu zerfallen, NILSON, bei  $150^\circ$  das letzte Mol. (gef. 3.66%, ber. 3.39). LANG. Sll. in W., NILSON, LANG, doch anscheinend schwerer l. als  $\text{BaPtCl}_6, 6\text{H}_2\text{O}$ .  $\text{NH}_3$  gibt grünes  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{PtCl}_4$  [S. 442]. LANG.

			NILSON.	LANG.
Ba	137	25.80	} 39.33	25.68
2Cl	71	13.37		
Pt	198	37.29	} 37.00	36.90
2Cl	71	13.37		
3H <sub>2</sub> O	54	10.17		10.44
<hr/>				
$\text{BaCl}_2, \text{PtCl}_2, 3\text{H}_2\text{O}$	531	100.00		100.08

b) *Baryumplatinchlorid*. *Baryumchloroplatinat*.  $\text{BaPtCl}_6$ . α) *Wasserfrei*. — B. aus γ) s. bei diesem. — Strohgelb. Addiert im Eudiometer 6 Mol.  $\text{NH}_3$  (gef. 5.870 u. 6.186) und wird grüngelb, behält davon in der Leere 5 Mol. (gef. 4.863 u. 4.992) und nimmt dann in  $\text{NH}_3$  von neuem 1 Mol. (gef. 1.109 u. 1.051) auf. W. PETERS (*Ber.* 42, (1909) 4829; *Z. anorg. Chem.* 77, (1912) 177). — Abs. A. zers. Durch Auswaschen mit ihm werden 94.8% ungel.  $\text{BaCl}_2$  erhalten. H. PRECHT (*Z. anal. Chem.* 18, (1879) 515).

β) *Mit 1 Mol. H<sub>2</sub>O*. — S. unter γ).

γ) *Mit 6 Mol. H<sub>2</sub>O*. — VON BONSDORFF (*Pogg.* 17, (1829) 250) und H. TOPSÖE (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* 1868, 142; *J. B.* 1868, 273; *Ber. Wien. Akad.* [II] 69, (1874) 275 [I]; *Arch. phys. nat.* [2] 45, (1872) 223; *C.-B.* 1873, 76 [II]) gaben 4 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  an. Doch zeigte S. M. JÖRGENSEN (*ds. Handb.*, 6. Aufl., III, 1176), daß nach Abzug der in VON BONSDORFF's bzw. TOPSÖE's Prodd. enthaltenen Mengen  $\text{BaCl}_2$  [3.79 bzw. (für das von TOPSÖE gemessene, von JÖRGENSEN analysierte Prod.) 1.36 und (für das von TOPSÖE (*Privatmitteilung* [III]) bei JÖRGENSEN selbst analysierte Prod.) 2.63%] die für ein Salz mit 6 Mol.

H<sub>2</sub>O ber. Werte erhalten werden. — Man läßt ein Gemisch von H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> mit überschüssigem BaCl<sub>2</sub> freiwillig verdunsten, zieht die Kristalle mit wenig k. W. aus, wobei BaCl<sub>2</sub> zurückbleibt, läßt verdunsten und wiederholt Ausziehen und Verdunsten. VON BONSDORFF. Das Prod. enthält stets Beimengungen von BaCl<sub>2</sub>, da die Verb. sich beim Umkrystallisieren teilweise zers. TOPSÖE (III). Beim Eindampfen der Lsg. ber. Mengen der Bestandteile bildet sich die Verb. erst oberhalb 80°. Bei Zimmer-Temp. krist. BaCl<sub>2</sub> aus. P. ROHLAND (*Z. anorg. Chem.* 15, (1897) 415 [I]; 16, (1898) 306). — Hellgelb, BERZELIUS, gelb. ROHLAND. Pome orangefarbene rhombische Säulen mit Winkeln von 107° und 73°. VON BONSDORFF. Orangefarbige Prismen. PETERS. Das Verhalten im polarisierten Lichte zeigt die Homogenität der Kristalle. LÜDECKE bei ROHLAND (I). Monoklin prismatisch. a : b : c = 0.9645 : 1 : 1.4949, β = 102° 15'. Tafeln nach c {001}, am Rande hauptsächlich a {100}, dann o {111}, q {011}, selten s {102}. (100) : (001) = \*77° 45'; (102) : (001) = 33° 3'; (011) : (100) = 83° 7'; (111) : (100) = \*52° 53'; (111) : (001) = \*72° 19'; (111) : (111) = 82° 49'; (011) : (001) = 55° 36½'. Sehr vollkommen spaltbar nach c. Ebene der optischen Achsen b {101}; erste Mittellinie um etwa 45° gegen die c-Achse geneigt. TOPSÖE (I). S. a P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* 1906, I, 556). D. 2.868, Mol.-Vol. 216.0. TOPSÖE (II). — Luftbeständig. Verwittert bei 70° [unter Verlust von 5 Mol. H<sub>2</sub>O, JÖRGENSEN] zu einem undurchsichtigen Pulver, das erst bei stärkerer Hitze [im trocknen Luftstrom schon unter 100°, JÖRGENSEN] den Rest des H<sub>2</sub>O verliert. VON BONSDORFF. Gibt das gesamte H<sub>2</sub>O bei 150° bis 160° ab. PETERS. Beim Glühen hinterbleibt Pt und BaCl<sub>2</sub>. VON BONSDORFF. — Zers. sich beim Umkrystallisieren aus W. teilweise. TOPSÖE (III). Unl. in Ae. Methyl- und Aethylalkohol zers. in die Bestandteile. Nach der Zers. bleibt das PtCl<sub>4</sub> in beiden Alkoholen, das BaCl<sub>2</sub> aber nur im Methylalkohol völlig gel. ROHLAND (I, 416).

			VON BONSDORFF.	TOPSÖE.	JÖRGENSEN.
BaCl <sub>2</sub>	208	31.71	31.52	31.80	31.72
Pt	198	30.18	30.01	30.28	30.20
4Cl	142	21.65			
5H <sub>2</sub> O	90	13.72	14.51		13.87
H <sub>2</sub> O	18	2.74			2.79

BaCl<sub>2</sub>, PtCl<sub>4</sub>, 6H<sub>2</sub>O 656 100.00

δ) Mit 8 Mol. H<sub>2</sub>O. — 1. Man läßt H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> auf BaO wirken, filtriert, engt auf dem Wasserbade ein, fällt mit abs. A., filtriert, wäscht und krist. aus W. um. W. KWASNIK (*Arch. Pharm.* 229, (1891) 579). — 2. Aus Lsgg. mit überschüssigem BaCl<sub>2</sub> durch freiwilliges Verdunsten neben konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. PRECHT. — Hellorangefärbig. KWASNIK. Gut ausgebildete Kristalle. Zerfällt in wss. Lsg. teilweise, fast völlig beim Kochen mit abs. A. in sich lösendes PtCl<sub>4</sub> und ungel. BaCl<sub>2</sub>. PRECHT. — Gef. 28.73% Pt (ber. 28.24). KWASNIK.

B. *Barymplatinoxychloride*. a) *Von fraglicher Zusammensetzung*. — Die Lsg. von Pt in Königswasser verhält sich gegen BaO im Dunkeln und im Licht wie gegen CaO und liefert eine der HERSCHEL'schen ganz ähnliche Verb. FR. WEISS u. FR. DÖRR-EINER (*Ann.* 14, (1835) 17, 251). Der durch überschüssiges Ba(OH)<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> beim Kochen erzeugte Nd. enthält 33.18 bis 34.26% BaO, 42.71 bis 43.68 Pt, 4.75 bis 6.44 Cl und 10.92 bis 11.58 H<sub>2</sub>O, E. JOHANNSEN (*Ann.* 155, (1870) 204), also, mit Ausnahme des Cl, fast dieselben Mengen, wie sie TOPSÖE für BaPtO<sub>3</sub>, 4 (bzw. 3) H<sub>2</sub>O angibt. S. M. JÖRGENSEN (*ds. Handb., 6. Aufl., III, 1175*). Bei überschüssigem H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> sind in ihm 27.28% BaO, 48.64 Pt, 9.15 Cl, 9.05 H<sub>2</sub>O. JOHANNSEN. In einem ähnlich dargestellten Prod. fand TOPSÖE im Mittel 28.34% BaO, 49.1 Pt, 2.43 bei 100° entweichendes H<sub>2</sub>O. JOHANNSEN.

b) BaPt(OH)<sub>5</sub>Cl<sub>x</sub>H<sub>2</sub>O. *Baryummonochlorplatinat*. α) Mit 1/4 Mol. H<sub>2</sub>O. — Diese Formel gibt A. MIOLATI (*Z. anorg. Chem.* 33, (1903) 253) der Verb. nach der von ihrem Entdecker JOHANNSEN festgestellten Zus. Ba<sub>4</sub>Pt<sub>4</sub>O<sub>10</sub>Cl<sub>4</sub>, 11H<sub>2</sub>O. — Aus überschüssigem wss. Ba(OH)<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> im Sonnenlicht [a] oder, aber weit langsamer,

im diffusen Tageslicht [b]. — Rein gelber Nd. [a] oder größtenteils harte an den Gefäßwänden haftende Kristallwarzen [b]. JOHANNSEN.

	Berechnet	JOHANNSEN.	
		Gefunden (Mittel)	
		(a)	(b)
BaO	33.27	33.07	34.11
Pt	43.03	43.05	42.50
Cl	7.71	7.47	7.63
H <sub>2</sub> O	10.76	11.01	10.68

β) Mit 1 Mol. H<sub>2</sub>O. — Darst. wie bei der Ca-Verb. A. MIOLATI mit I. BELLUCCI (*Atti dei Linc. Rend.* [5] 11, (1902) II, 247; *Gazz. chim. ital.* 33, (1903) I, 140; *Z. anorg. Chem.* 33, (1903) 260).

	Berechnet	MIOLATI mit BELLUCCI.		
		Gefunden		
Ba	29.19		29.10	29.68
Pt	41.39	41.20	41.44	41.28
Cl	7.53	7.37	7.52	7.50
H <sub>2</sub> O	3.83			3.26

c) Ba<sub>5</sub>Pt<sub>5</sub>O<sub>12</sub>Cl<sub>6</sub>·13H<sub>2</sub>O. — Aus H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> und einer zur quantitativen Abscheidung des Pt nicht genügenden Menge Ba(OH)<sub>2</sub>. — Dunkelgelbe Flocken [α] oder Kristalle [β]. JOHANNSEN.

	Berechnet	JOHANNSEN.	
		Gefunden (Mittel)	
		(α)	(β)
BaO	33.07		33.45
Pt	42.85	42.70	42.43
Cl	9.19	8.93	9.05
H <sub>2</sub> O	10.11	10.00	10.68

d) BaPt(OH)Cl<sub>5</sub>·4H<sub>2</sub>O. *Baryumpentachlorplatinat*. — Man neutralisiert konz. Pentachlorplatinssäure-Lsg. durch eine gesättigte Ba(OH)<sub>2</sub>-Lsg. genau (mit Hilfe von Phenolphthalein), stellt einige Tage in den Exsikkator und trocknet zwischen Fliëßpapier. — Orangegelbe lange Prismen. A. MIOLATI u. I. BELLUCCI (*Atti dei Linc. Rend.* [5] 9, (1900) II, 97; *Gazz. chim. ital.* 30, (1900) II, 573; *Z. anorg. Chem.* 26, (1901) 216).

	Berechnet	MIOLATI u. BELLUCCI.		
		Gefunden		
Ba	22.96			22.6
Pt	32.55	32.1	32.3	32.2
Cl	29.61		29.7	
H <sub>2</sub> O	12.04			12.4

C. *Baryumplatinchloride mit Ammoniak*. a) *Baryumchloroplatinat-Ammoniak*. BaPtCl<sub>4</sub>·4NH<sub>3</sub>. — S. die Verb. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]BaCl<sub>4</sub> auf S. 440, ferner unter II, A, a) auf S. 840.

b) *Baryumchloroplatinat-Ammoniak*. BaPtCl<sub>6</sub>, 5 bzw. 6NH<sub>3</sub>. — S. unter II, A, b) auf S. 840.

D. *Ammoniumbaryumplatosulfchlorid*. (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Ba<sub>2</sub>Pt<sub>3</sub>(SO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>10</sub>·3H<sub>2</sub>O. — K. BIRNBAUM (*Ann.* 159, 118; *J. B.* 1871, 348) gibt die Formel 6NH<sub>4</sub>Cl·BaCl<sub>2</sub>·Cl·Pt·SO<sub>3</sub>·Ba·SO<sub>2</sub>·Pt·SO<sub>2</sub>·Pt·Cl·3H<sub>2</sub>O, S. M. JÖRGENSEN (*ds. Handb.*, 6. Aufl., III, 1178) die Formel 6NH<sub>4</sub>Cl·Ba[Pt·SO<sub>3</sub>·Cl]<sub>2</sub>·Ba·SO<sub>3</sub>·Pt·Cl·3H<sub>2</sub>O. — Neutralisiert man 2NH<sub>4</sub>Cl·Pt(HSO<sub>3</sub>)Cl mit Ba(OH)<sub>2</sub>, so entsteht ein beim Mischen der Fl. größtenteils wieder verschwindender Nd. Die neutrale Lsg. scheidet beim langsamen Verdunsten allmählich BaSO<sub>3</sub> ab, das jedoch auch Pt und BaSO<sub>4</sub> enthält. Zuletzt entsteht die Verb., die über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet wird. — Rotgelbe zu Warzen vereinigte kleine Blättchen. Bei 100° wasserfrei. BIRNBAUM.

		BIRNBAUM.		
6NH <sub>4</sub>	108	6.64		
2Ba	274	16.86	16.67	16.65
3Pt	594	36.56	36.2	36.1
3SO <sub>3</sub>	240	14.77		14.9
10Cl	355	21.85		21.2
3H <sub>2</sub> O	54	3.32	3.8	3.9

(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Ba<sub>2</sub>Pt<sub>3</sub>(SO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>10</sub>·3H<sub>2</sub>O 1625 100.00

E. *Baryumplatinibromid*. *Baryumbromoplatinat*. BaPtBr<sub>6</sub>·10H<sub>2</sub>O. — Man neutralisiert H<sub>2</sub>PtBr<sub>6</sub> mit BaCO<sub>3</sub> und verdunstet über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. H. TOPSÖE (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* 1868, 130; *J. B.* 1868, 275 [I]). — Rote Säulen. VON BONSDORFF (*Pogg.* 19, (1830) 343). Rotbraune, wahrscheinlich monokline Tafeln. TOPSÖE (I). D. 3.713, Mol.-Vol. 267.8. H. TOPSÖE (*Arch. phys. nat.* [2] 45, 223; *C.-B.* 1873, 77). An trockner Luft beständig, VON BONSDORFF, TOPSÖE (I), an feuchter zerfließlich. Bei 120° wasserfrei. TOPSÖE (I).

		TOPSÖE (Mittel).		
Ba	137	13.77	13.81	
Pt	198	19.90	19.98	
6Br	480	48.24	48.37	
10H <sub>2</sub> O	180	18.09	17.83	
BaPtBr <sub>6</sub> ·10H <sub>2</sub> O	995	100.00	99.99	

F. *Baryumtetrabromoplatinat*. BaPt(OH)<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>(?) — Konnte weder bei Einw. von Ba(OH)<sub>2</sub> noch von BaCO<sub>3</sub> auf wss. PtBr<sub>4</sub>-Lsg. erhalten werden. [Vgl. jedoch die entsprechenden Salze des Tl, Ag und Hg.] A. MIOLATI u. I. BELLUCCI (*Z. anorg. Chem.* 26, (1901) 228).

G. *Baryumplatinijodid*. *Baryumjodoplatinat*. — Dem Na-Salz [S. 831] ähnlich; etwas weniger zerfließlich. LASSAIGNE.

H. *Baryumplatonitridjodid*. BaPt(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>J<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O. — Darst. wie beim Ca-Salz. L. F. NILSON (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 34, (1877) V, 3; *Ber.* 10, (1877) 930; *Nova Acta Upsal.* [3] 10, (1879) XVI, 17 [III]; *J. prakt. Chem.* [2] 21, (1880) 187). — Bernsteinengelbe glänzende Säulen. NILSON. Monoklin prismatisch. a : b : c = 0.8456 : 1 : 0.5435. β = 112° 41'. Tafelig nach einem Flächenpaar von m{110}; b{010}, r{101}, o{121}, q{011}, x{341}, selten a{100}. (110) : (110) = \*76° 10'; (121) : (121) = \*92° 30'; (121) : (110) = \*53° 24'; (101) : (110) = 54° 24'; (011) : (011) = 53° 28'; (011) : (101) = 36° 22'; (011) : (110) = 57° 12'; (121) : (101) = 78° 58'; (341) : (110) = 24° 26'. Unvollkommen spaltbar nach m. Ebene der optischen Achsen senkrecht zu {010}. Erste Mittellinie Symmetrieachse. 2E = etwa 75°. Schwingungen auf b parallel der zweiten Mittellinie (96° im stumpfen Winkel β gegen die c-Achse) heller und grünlicher als die der ersten. P. GROTH mit HOWE (bei NILSON (III, 41); auch *Z. Kryst.* 4, (1880) 497). S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* 1908, II, 48). — Luftbeständig. Gibt bei 100° 1 Mol. H<sub>2</sub>O ab und wird orangegeb. Sll. in W. zu rein bernsteingelber, auf dem Wasserbad orangegeb, beim Erkalten wieder bernsteingelb werdender Lsg. NILSON.

		NILSON.		
Ba	137	18.19	17.69	
Pt	198	26.30	26.06	
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	92	12.22		
2J	254	33.73		53.84
H <sub>2</sub> O	18	2.39		
3H <sub>2</sub> O	54	7.17	7.15	7.20
BaPt(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> J <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	753	100.00		
BaSO <sub>4</sub> + Pt	431	57.24	56.56	

III. Platin, Baryum und Kohlenstoff. A. *Baryumplatooxalat*. BaPt(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O. a) *Helle Modifikation*. Mit 2 Mol. H<sub>2</sub>O. — Aus hellem Na<sub>2</sub>Pt(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>H)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O und Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. — Orangerote mkr. bei 100° beständige Kristalle. H. G. SÖDERBAUM (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 42, (1885) X, 33).

b) *Dunkle Modifikation*. Mit 3 Mol. H<sub>2</sub>O. — Aus dunklem Na<sub>2</sub>Pt(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O und Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. — Dunkelgrüner bis grünbrauner amorpher Nd., der bei 100° nicht an Gew. verliert. SÖDERBAUM (*a. a. O.*, 32).

		SÖDERBAUM.				SÖDERBAUM.	
a)	Berechnet	Gefunden		b)	Berechnet	Gefunden	
Ba	25.18	24.95		Ba	24.38	24.53	
Pt	35.84	35.60		Pt	34.69	34.44	

B. *Baryumplatocyanide*. a) BaPt(CN)<sub>4</sub>. *Baryumcyanoplatin*. α) *Wasserfrei*. — B., Farbe und Fluoreszenz s. unter γ). — Addiert im Eudiometer schnell 4 + 2 Mol. NH<sub>3</sub> (gef. bei 19° 3.893, bei 0° im ganzen 6.070 bzw. bei 15.5° 4.149, bei -13° im ganzen 6.123), wobei es weiß wird, behält in der Leere 1 Mol. (gef. 1.071 bzw. 1.085) unter Hellgelbfärbung und nimmt dann wieder 3 + 2 Mol. (gef. bei 16° 2.958 bzw. 2.896, bei -13° im ganzen 5.098) auf. W. PETERS (*Z. anorg. Chem.* 77, (1912) 170 [I]). Addiert schnell, indem es sich orange färbt, 3.908 bzw. 4.201 Mol. CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>; von (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH 3.999 Mol. W. PETERS (*Z. anorg. Chem.* 89, (1914) 197, 203). — Gef. 31.25% Ba, 44.70 Pt (ber. 31.30 44.98). QUADRAT.

β) *Mit 2 Mol. H<sub>2</sub>O*. — S. unter γ).

γ) *Mit 4 Mol. H<sub>2</sub>O*. — [S. a. b.)] — 1. Man elektrolysiert [Apparatur im Original] 750 ccm reine Ba(CN)<sub>2</sub>-Lsg. (dargestellt durch Lösen von Ba(OH)<sub>2</sub> in HCN) zwischen Platinelektroden (5 × 10 × 0.1 cm) mit Wechselstrom (20 Amp. bei etwa 5 Volt), kühlt, wenn die Fl. etwa 50° w. geworden ist, durch ein äußeres Gefäß mit W., unterbricht nach 8 Stunden und läßt abkühlen (Ausbeute etwa 100 g Salz, bei 24stündiger Elektrolyse ist die Stromausbeute viel kleiner: 150 g Salz), verd. den Inhalt des Apparats mit dem Waschwasser zusammen in einem großen Gefäß auf 2 l, erwärmt auf dem Wasserbade, leitet CO<sub>2</sub> hindurch, filtriert, wäscht den Nd. mehrmals mit sd. W., dampft die Gesamtmenge der filtrierten Fl. auf etwa 1/2 l ein und läßt abkühlen. Die Verb. scheidet sich fast völlig ab. Aus dem zur Trockne verdampften Rückstand der Mutterlauge zieht man das BaPt(CN)<sub>4</sub> durch Methylalkohol aus. Die Lsg. gibt durch Eindampfen eine neue Menge Salz. [Zur Darst. von großen Mengen vgl. das Original.] A. BROCHET u. J. PETIT (*Compt. rend.* 138, (1904) 1097; *Bull. soc. chim.* [3] 31, (1904) 741, 1265; *Z. Elektrochem.* 10, (1904) 923). — 2. Durch Auflösen von PtS<sub>2</sub> in einer Lsg. von Ba(CN)<sub>2</sub> [wie bei der Darst. von K<sub>2</sub>Pt(CN)<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O (S. 794)]. A. SCHEITEL (*Ber.* 29, (1896) 205). — 3. Man reibt 2 T. PtCl<sub>5</sub> mit 3 T. BaCO<sub>3</sub> und W. zu einem innigen Gemenge, fügt etwa 10 T. W. zu, leitet HCN ein, bis kein CO<sub>2</sub> mehr entweicht, filtriert durch einen Heißwassertrichter, läßt erkalten und krist. viermal um. Aus der Mutterlauge erhält man bei weiterem Eindampfen zunächst noch Kristalle der Verb., dann BaCl<sub>2</sub>. P. WESELSKY (*Ber. Wien. Akad.* [II] 20, (1856) 283; *J. prakt. Chem.* 69, (1856) 277). — 4. Man fügt zur Lsg. von 20 g Pt enthaltendem H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> in 500 ccm W. 250 g Ba(OH)<sub>2</sub> in 1 l w. W., leitet unter Erwärmen SO<sub>2</sub> ein, bis deutliche saure Rk. eingetreten ist, läßt über Nacht stehen, macht durch Ba(OH)<sub>2</sub> alkal. (ist die über dem gebildeten Nd. stehende Fl. gelb statt farblos, so muß wieder SO<sub>2</sub> und Ba(OH)<sub>2</sub> zugegeben werden), filtriert, wäscht aus, digeriert mit Ba(CN)<sub>2</sub>-Lsg. (dargestellt durch Lösen von 90 g Ba(OH)<sub>2</sub> in 1 l W. und Zusetzen von 9 g in W. gel. KCN), erhitzt 1 Stde. auf dem Wasserbad, leitet unter Fortsetzung des Erhitzens CO<sub>2</sub> ein, läßt abkühlen, filtriert, dampft ein und läßt abkühlen. Die Mutterlauge

gibt noch Kristalle. Ausbeute 49 bis 50 g. P. BERGSÖE (*Z. anorg. Chem.* 19, (1899) 319). — 5. Man gibt (besser als nach (4)) die ber. Menge  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  und  $\text{HCN}$  zu einer Lsg. von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , leitet unter Erwärmen  $\text{SO}_2$  ein, bis die Fl. farblos ist, filtriert und dampft ein. BERGSÖE. — 6. Man kocht  $\text{Pt}(\text{CN})_2$  mit  $\text{Ba}(\text{CN})_2$ -Lsg. C. A. MARTIUS (*Ueber die Cyanverb. der Platinmetalle, Dissert., Göttingen* 1860, 47). — 7. Man sättigt  $\text{H}_2\text{Pt}(\text{CN})_2$  mit  $\text{BaCO}_3$ . A. SCHAFAŘIK (*Ber. Wien. Akad.* [II] 17, (1855) 57; *J. prakt. Chem.* 66, (1855) 398). — 8. Man vermischt eine kalt gesättigte Lsg. von 100 T.  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$  vorsichtig mit 23 T. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und dann mit der zehnfachen Menge von 80%ig. A. und etwas Ae., filtriert nach einigen Stunden vom  $\text{K}_2\text{SO}_4$  ab, dampft das Filtrat auf den dritten Teil ein, vermischt mit W. und sättigt sd. mit  $\text{BaCO}_3$ . SCHAFAŘIK. — 9. Man kocht  $\text{CuPt}(\text{CN})_4$  mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , filtriert vom  $\text{CuO}$  ab, fällt  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  durch  $\text{CO}_2$ , filtriert und dampft ab. B. QUADRAT (*Ber. Wien. Akad.* [II] 3, (1849) 10; *Ann.* 70, (1849) 304).

Hellgelb. PETERS (I). Citrongelbe Prismen mit dunkellasureblauer Oberflächenfarbe. SCHAFAŘIK. Tief citrongelbe durchsichtige, auf den Prismenflächen violettblau schillernde, in der Achsenrichtung mit hell gelbgrüner Farbe durchsichtige sechsseitige hemiprismatische Prismen. QUADRAT. Gelbe Körperfarbe, lasurblaue Oberflächenfarbe. HÄLDINGER (*Naturw. Abhandl.* 1847, I, 114). Bei gleichen kristallographischen [s. die Angaben von LEWIS im Original] Eigenschaften ist die eine Modifikation goldgelb [ $\alpha$ ], die andere glänzend grün [ $\beta$ ]. Die erstere scheidet sich aus schwach sauren Lsgg., die zweite aus etwas  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  oder  $\text{Ba}(\text{CN})_2$  enthaltenden ab. Beide lassen sich in einander umwandeln. L. A. LEVY (*Proc. Cambridge Phil. Soc.* 14, 378; *C.-B.* 1908, I, 1382; *Proc. Chem. Soc.* 24, (1908) 178; *J. Chem. Soc.* 93, (1908) 1447 [III]). Monoklin prismatisch. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* 1906, I, 405).  $a:b:c = 0.86928:1:0.47928$ .  $\beta = 103^\circ 54'$ . H. BAUMHAUER (*Z. Kryst.* 43, (1907) 364 [I]; 44, (1908) 38 [II]).  $a:b:c = 0.8698:1:0.4794$ . A. POCCHETTINO (*Atti dei Linc. Rend.* [5] 14, (1905) I, 508).  $a:b:c = 0.8677:1:0.4788$ ;  $\beta = 103^\circ 42'$ . MURMANN u. ROTTER (*Ber. Wien. Akad.* [II] 34, (1859) 184). [Nach GROTH.] Außer den von älteren Forschern beobachteten Formen  $b\{010\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $q\{011\}$  noch  $r\{112\}$ ,  $t\{40.44.55\}$ .  $(110):(\bar{1}10) = 80^\circ 19'$ ,  $(011):0\bar{1}1 = 49^\circ 54'$ ,  $(011):(\bar{1}10) = 63^\circ 59\frac{1}{2}'$ ,  $(011):(\bar{1}10) = 83^\circ 58\frac{1}{4}'$ ,  $(011):(\bar{1}00) = 77^\circ 25'$ ,  $(011):(\bar{1}12) = 18^\circ 56\frac{1}{4}'$ ,  $(112):(\bar{1}00) = 88^\circ 1'$ ,  $(112):010 = 76^\circ 36'$ ,  $(\bar{1}12):(\bar{1}\bar{1}2) = 27^\circ 9\frac{1}{2}'$ ,  $(\bar{1}12):(\bar{1}10) = 79^\circ 45\frac{1}{3}'$ ,  $(\bar{1}\bar{1}2):(\bar{1}10) = 82^\circ 55'$ ,  $(40.44.55):(\bar{1}00) = 81^\circ 9'$ ,  $(40.44.55):010 = 69^\circ 15\frac{3}{4}'$ ,  $(40.44.55):(\bar{1}10) = 69^\circ 44\frac{1}{2}'$ . BAUMHAUER (I). Ältere kristallographische Angaben bei MURMANN u. ROTTER: *J. Schabus (Ber. Wien. Akad.* 4, (1850) 569); MARTIUS. Die Daten von SÉNARMONT bei A. DESCLOIZEAUX (*Ann. Min.* [5] 11, (1857) 324) und von DESCLOIZEAUX s. bei b). Positive Doppelbrechung. Ebene der optischen Achsen  $b$ ; die erste Mittellinie bildet mit der  $c$ -Achse im spitzen Winkel  $\beta = 1^\circ 20'$ .  $2E = 35^\circ 13'$  Rot,  $31^\circ 16'$  Gelb,  $27^\circ 16'$  Grün. Gelbe Körperfarbe, am tiefsten für Schwingungen parallel der ersten Mittellinie. Oberflächenfarbe auf  $m$  blau und violett. MURMANN u. ROTTER. Ausführliche Unters. der Brechungsexponenten bei BAUMHAUER (II). Optisches auch bei HÄLDINGER (*a. a. O.*, 145); SCHABUS; W. KÖNIG (*Wied. Ann.* 19, (1883) 495). Spektroskopische Unters. des grünen und gelben bei L. A. LEVY (III, 1460). — D. 3.054, SCHABUS, der gelben Form 2.076, der grünen 2.085. LEVY.

Auf  $q$  hell smaragdgrüne Fluoreszenz. MURMANN u. ROTTER. Fluoresziert grüngelb. Drei verschiedene Proben zeigten, wahrscheinlich wegen verschiedenen Wassergehalts, verschiedene Fluoreszenzspektren. E. HAGENBACH (*Pogg.* 146, (1872) 402 [I]). Nach *Pogg. Jubelbd.* 1874, 311 [II] war eine der untersuchten Proben  $\text{Na}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$ . Das gelbe fluoresziert sehr schwach, das grüne stark. LEVY. Zeigt im Spektrum keine Unterbrechung der Lichtintensität. Die Fluoreszenz beginnt schwach bei 349 (78) und wird deutlich bei 391 (85), Maximum bei 749 (147), Ende bei 1210 (228). Wird beim Erwärmen mehr rotgelb und zeigt stärkere Fluoreszenz von goldgelber Farbe. Sie beginnt bei 292 (68) mit rotgelber Tönung,

hat ihr Maximum bei 499 (103) und ihr Ende bei 1063 (202). Das Spektrum des entwässerten Salzes hat zwei durch ein schwach ausgeprägtes Minimum getrennte Maxima. Zeigt beim Lichte der GEISSLER'schen U-Röhre vor und nach dem Erwärmen eine starke Fluoreszenz. Die klare Lsg. fluoresziert nicht. Eine andere Probe fluoreszierte schwächer als die eben beschriebene und zeigte in Grenzen und Maximum auch Unterschiede. [Weitere Einzelheiten, so Angabe der Fluoreszenzspektren, s. im Original.] HAGENBACH (I). Hellgelbes fluoresziert stärker und auch im Spektrum etwas früher als braungelbes. Das Fluoreszenzspektrum hat zwei durch ein Minimum getrennte Maxima, deren zweites bedeutend stärker ist. Beim Erwärmen erhält man zuerst eine orangefelbe und dann eine sehr starke goldgelbe Fluoreszenz. Die Maxima des Fluoreszenzspektrums des entwässerten Salzes liegen ziemlich gleich wie beim wasserhaltigen Salze. Doch sind bei der orangefelben Fluoreszenz beide Maxima ziemlich gleich stark; bei der goldgelben ist das erste bedeutend stärker. HAGENBACH (II). Lichtstrahlen der Wellenlängen 0.000462, 0.000446 und 0.000430 mm bringen grüne Fluoreszenz hervor, während solche von 0.000454, 0.000438 und 0.000420 mm keine Fluoreszenz bewirken. Eine ununterbrochene grüne Fluoreszenz beginnt erst mit etwa 0.000410 mm. J. MÜLLER (*Pogg.* 104, (1858) 649). Die Fluoreszenz wurde auch untersucht von W. J. GRAILICH (*Kryst.-opt. Unterss., Wien u. Olmütz* 1858, 104); KÖNIG (*Wied. Ann.* 19, (1883) 491); RAMMELSBERG bei GROTH. Gibt unter dem Einfluß von Ra-Strahlen oder Röntgenstrahlen sogleich nach Entfernung des Ra sehr lebhaft grüne deutlich polarisierte Lumineszenz. Auch violette Strahlen erzeugen Fluoreszenz mit merklicher Polarisirung. POCHETTINO. Fluoresziert schwach unter dem Einfluß von Ra. Zur Ertheilung der für Schirme notwendigen Fluoreszenz krist. man aus Cyanid-Lsgg., z. B.  $\text{Ba}(\text{CN})_2$ -Lsg., wobei man durch Störung der Kristallisation kleine grüne Kristalle mit starker Fluoreszenz erhält, die sie beim Umkristallisieren beibehalten. BROCHET u. PETIT. Die Stärke der durch Ra erzeugten Phosphoreszenz beträgt (die von Kaliumuranyl-sulfat bei unmittelbarer Bestrahlung erzeugte = 1.00 gesetzt) bei unmittelbarer Bestrahlung 1.99, bei durch schwarzes Papier abgeschwächter 0.05. Doch schwankt die Stärke mit der Dicke der Schicht. (Im vorliegenden Fall bezogen auf einen sog. phosphoreszierenden Schirm.) H. BECQUEREL (*Compt. rend.* 129, (1899) 912; *C.-B.* 1900 I, 162). Wird bei ständiger Einw. von Ra braun oder rot und verliert seine Leuchtkraft. [Näheres im Original.] G. T. BEILBY (*Proc. Roy. Soc.* 74, 506; *C.-B.* 1905 II, 9). Die Lumineszenz nimmt bei einem Bombardement von  $5 \times 10^7$   $\alpha$ -Teilchen auf 1 qcm und 1 Sekunde in 8 Minuten auf ihren halben Wert ab. Die Kristalle der Verb. bekommen unter der Wrkg. der  $\alpha$ -Teilchen eine rotbraune Farbe, werden aber beim Erwärmen unter gleichzeitiger Erneuerung der Phosphoreszenzfähigkeit wieder gelb. [Einw. von  $\beta$ -Strahlen siehe im Original.] E. MARSDEN (*Proc. Roy. Soc.* [A] 83, 548; *C.-B.* 1910 II, 130). Ein gewöhnlicher  $\text{BaPt}(\text{CN})_4$ -Schirm wird nur durch die  $\beta$ -Strahlung des Poloniums, nicht durch dessen  $\alpha$ -Strahlung erregt. F. GIESEL (*Ber.* 36, (1903) 729). Zur Beobachtung scintillirender durch  $\beta$ -Strahlen hervorgerufener Fluoreszenz ist  $\text{BaPt}(\text{CN})_4$  am geeignetsten. E. REGNER (*Ber. d. physik. Ges.* 6, 351; *C.-B.* 1908 II, 8). Ueber die Leuchtkraft s. a. BANNOW (*Phot. Wochenbl.* 1896, 94; *Jahrb. Phot.* 11, (1897) 94).

Die grüne Form ist die stabilere; sie läßt sich wiederholt aus reinem W. umkristallisieren, ohne in die gelbe überzugehen. LEVY. — Bei  $140^\circ$  orangefarbig mit einem Stich ins Braune, dann grünlich, zuletzt weiß. QUADRAT. Wird bei  $100^\circ$  dunkelgelb unter Verlust von 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (gef. 7.32, 7.36 u. 7.17%), bei  $150^\circ$  wasserfrei und weiß. SCHAFARÍK. Die Verb. mit nur noch 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  ist ziegelrot und fluoresziert nicht; die wasserfreie ist weiß und fluoresziert schwach. LEVY (III, 1458). Gibt die 4 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $210^\circ$  ab und ist dann schwach grün. PETERS (I). Ueber die [auf der Aufnahme und Abgabe von  $\text{H}_2\text{O}$  beruhenden] Färbungen der auf Papier aufgetragenen Verb. beim Erwärmen s. J. SCHORAS (*Ber.* 3, (1870) 13). — L. in h. W. besser als in kaltem. QUADRAT. Sll. in sd., nur in 33 T. k. Wasser. SCHAFARÍK. — Nach Diffusionsvers. befindet sich die Verb. in wss. Lsg. als Doppelsalz.



FR. RÜDORFF (*Ber.* 21, (1888) 3048). Wasserfreies Scandiumsulfat (1 T.) gibt mit der Lsg. (4 T.) nach dem Filtrieren, Einengen auf dem Wasserbad und tagelangem Stehen im Exsikkator  $\text{Sc}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]_3$ , 18 bzw. 21  $\text{H}_2\text{O}$  [*ds. Handb.*, VI]. N. A. ORLOW (*Chem. Ztg.* 36, (1912) 1407).

		BROCHET u. PETIT.				QUADRAT. (9)
		nach (1, $\alpha$ ) 27.1	(1, $\beta$ ) 26.9	(1, $\gamma$ ) 26.9	(1, $\delta$ ) 27.1	
Ba	138	26.95	26.9	26.9	27.1	15.3
Pt	198	38.67	38.1	39.1		
4CN	104	20.32				
4 $\text{H}_2\text{O}$	72	14.06				
$\text{BaPt}(\text{CN})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	512	100.00				

## SCHAFARIK.

	nach (7)		(9)		Gefunden		LEVY.	
	26.78	26.24	26.9	26.8	26.9	27	26.8	26.9
Ba	26.78	26.24	26.9	26.8	26.9	27	26.8	26.9
Pt	38.68	37.84						
$\text{H}_2\text{O}$	14.33 14.23	14.62 14.36 14.41						

(1,  $\alpha$ ) erstes fluoreszierendes, (1,  $\beta$ ) umkristallisiertes fluoreszierendes, (1,  $\gamma$ ) nicht fluoreszierendes, (1,  $\delta$ ) fluoreszierendes Handels-Prod. BROCHET u. PETIT.

b)  $\text{Ba}_6\text{Pt}_5(\text{CN})_{22} \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ . [?] — Die Verb. ist dieselbe wie a). SCHAFARIK; A. BROCHET u. J. PETIT (*Z. Elektrochem.* 10, (1904) 924). — Man kocht  $\text{CuPt}(\text{CN})_4$  mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  und W., filtriert vom  $\text{CuO}$  ab, fällt durch Einleiten von  $\text{CO}_2$  und folgendes Erwärmen das überschüssige  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , filtriert, verdampft und trocknet an der Luft. B. QUADRAT (*Ann.* 63, (1847) 172). — Blaßgelbe große luftbeständige Kristalle, QUADRAT, die an den Seitenflächen des Prismas ein herrliches Blau zurückwerfen und in einer bestimmten Richtung gegen das Licht von einem sehr schönen reichen zeisigrünen Schimmer erfüllt sind. QUADRAT; W. HÄNDIGER (*Haidingers Ber.* 1847, II, 98; *Haidingers naturw. Abhandl.* 1847, I, 143; *Pogg.* 70, (1847) 575; 71, (1847) 326). Rhombisches Prisma von  $100^\circ$  und  $80^\circ$ , begrenzt durch schiefe, nicht parallel stehende und senkrecht gestreifte Flächen. HÄNDIGER (*a. a. O.*); auch bei QUADRAT. Schiefes rhomboidales Prisma von  $99^\circ 42'$ . Ebene der optischen Achsen parallel  $g^1$ ; Bisectrix ungefähr parallel der vertikalen Kante m m. Sehr starke Dispersion der Achsen. SÉNARMONT bei A. DESCLOIZEAUX (*Ann. Min.* [5] 11, (1857) 324.  $2E = 35^\circ 13'$  Rot,  $31^\circ 16'$  Gelb,  $27^\circ 16'$  Grün. [Weitere Angaben im Original.] DESCLOIZEAUX (*Ann. Min.* [5] 14, (1858) 393). Verliert bei  $100^\circ$  12 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (gef. 14.72, ber. 14.82%). Wird beim Erhitzen weiß, dann bräunlich. L. in 33 T. W. von  $16^\circ$ , ll. in sd. Krist. beim Erkalten der wss. Lsg. wieder aus. — Gef. 34.5% Ba, 41.1 Pt, 24.4 CN (ber. 34.5, 41.4, 24.1). QUADRAT.

C. Baryumplatoocyanid mit Ammoniak bzw. mit Methylaminen.

a)  $\text{BaPt}(\text{CN})_4 \cdot 1,5$  bzw.  $6\text{NH}_3$ . — S. unter B, a) [S. 844].

b)  $\text{BaPt}(\text{CN})_4 \cdot 4\text{CH}_3\text{NH}_2$  und  $\text{BaPt}(\text{CN})_4 \cdot 4(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ . — S. unter B, a) [S. 844].

D. Baryumplatonitritoxalat.  $\text{BaPt}(\text{NO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . — Man löst 70 g reines  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  in etwa 1 l sd. W., verd. mit k. W. auf 5 l, gießt nach dem völligen Erkalten langsam und unter ständigem Schütteln 150 ccm k.  $\text{BaCl}_2$ -Lsg. mit 1 Mol. in 1 l zu, läßt einige Stunden stehen, trennt von der Mutterlauge (nicht zu spät, weil sich sonst Baryumoxalat bildet) durch Dekantieren, saugt ab, löst möglichst schnell in etwa 1 l sd. W., filtriert, läßt erkalten, sammelt schnell, saugt ab und preßt zwischen Filterpapier. Ausbeute 62 g (ber. 90). — Goldgelbe Kristalle, u. Mk. gewöhnlich ein sehr längliches Parallelogramm mit einem spitzen Winkel von etwa  $68^\circ$ . Wirkt auf das polarisierte Licht; Auslöschungsschiefe parallel einer der Seiten des Par-

allelogramms. Monoklin prismatisch.  $a : b : c = 0.7735 : 1 : 0.8345$ .  $\beta = 104^\circ 59'$ . Kurze Prismen von  $m\{110\}$ ,  $b\{010\}$  mit  $c\{001\}$  und  $o\{112\}$  sehr klein.  $(110) : (010) = *53^\circ 14'$ ;  $(110) : (001) = *78^\circ 3'$ ;  $(\bar{1}12) : (001) = 37^\circ 26'$ ;  $(\bar{1}12) : (010) = *68^\circ 10'$ . Dichroismus auf  $b$ : Schwingung nahezu parallel der  $c$ -Achse gelborange, senkrecht dazu grünlichgelb. H. DUFET (*Bull. soc. franç. minér.* 25, (1902) 125). S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst.* 1910, III, 187). — Luftbeständig. Wird bei 10 tägigem Erhitzen auf  $110^\circ$  bis  $120^\circ$  nicht völlig entwässert; bei  $200^\circ$  dagegen in einigen Stunden. Nach den Erscheinungen bei der Entwässerung (ausgesprochener Farbenwechsel) gibt es wahrscheinlich zwei Hydrate. [Näheres im Original.] Zers. sich bei  $275^\circ$  plötzlich, indem es völlig schwarz wird, zu Pt,  $BaC_2O_4$  und  $NO_2$ . L. im 10fachen Gew. sd., 40fachen k. W. Die Lsg. zers. sich in der Kälte langsam, beim Sieden sehr schnell unter B. eines Nd. von Baryumoxalathydrat. Dieser Nd. ist bei Ggw. eines Chlorids von einem Platodichloronitrit begleitet. Die Zers. wird durch Ggw. eines Ueberschusses von  $BaCl_2$  oder  $KCl$  erleichtert, eines Ueberschusses von  $K_2Pt(NO_2)_2C_2O_4$  erschwert. Im letzteren Falle erhält man ein gemischtes K-Ba-Salz. M. VÈZES (*Bull. soc. chim.* [3] 25, (1901) 160, 159).

			VÈZES.		
Ba	137.4	22.81	22.73	22.42	22.11
Pt	194.8	32.34	32.32		32.38
2N	28.1	4.67			
2C	24.0	3.98			
8O	128.0	21.24			
5H <sub>2</sub> O	90.1	14.96	14.62	15.07	14.77
<hr/>					
BaPt(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O	602.4	100.00			
3H <sub>2</sub> O	54.1	8.98	9.16		9.20
BaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + Pt	420.2	69.76		68.58	68.71
BaCO <sub>3</sub> + Pt	392.2	65.11	65.05	64.43	64.91
BaSO <sub>4</sub> + Pt	428.3	71.10			71.30

E. *Baryumplatinirhodanid*.  $BaPt(SCN)_6$ . a) *Allein*. — Man verdampft die Lsg. von 9 T.  $K_2Pt(SCN)_6$  und 4 T.  $BaCl_2$  bei mäßiger Wärme zur Trockne und behandelt den Rückstand mit h. Alkohol. G. B. BUCKTON (*Chem. Soc. Quart. J.* 7, (1854) 22; *J. prakt. Chem.* 64, (1855) 69). — Tief rote abgeplattete Prismen oder breite Blätter. BUCKTON. Rhombisch.  $b : c = 1 : 1.2108$ . Dünne Täfelchen von  $c\{001\}$  mit undeutlich ausgebildeten Randflächen; meßbar allein  $(011) : (001) = *50^\circ 27'$ . Ebene der optischen Achsen ist  $b\{010\}$ ; sehr großer Achsenwinkel. GRAILICH (*Krystallogr.-opt. Unterss., Wien u. Olmütz* 1858, 126). S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst.* 1908, II, 18). — Addiert, indem es dabei braun-gelb wird, im Eudiometer sehr schnell 12 Mol. (gef. 11.81)  $NH_3$ , behält in der Leere 6 Mol. (gef. 6.078) und nimmt in  $NH_3$  von neuem 6 Mol. (gef. 6.128) auf. W. PETERS (*Z. anorg. Chem.* 77, (1912) 180).

b) *Mit Ammoniak*. — S. unter a).

F. *Baryumplatosulfite-Anilin*. a)  $BaO, BaPt(SO_3)_2, 2C_6H_5NH_2$ . — S.  $BaO, BaSO_3, [Pt(C_6H_5NH_2)_2(SO_3)]$  bei den Diamminplatosalzen (Platiaken), S. 550.

b)  $BaPt(SO_3)_2, 2C_6H_5NH_2$ . — S.  $BaSO_3, [Pt(C_6H_5NH_2)_2(SO_3)]$  bei den Diamminplatosalzen (Platiaken), S. 550.

G. *Baryumplatinichloridcyanid*.  $BaPtCl_2(CN)_4, 5H_2O$ . — *Bzw. Chlorplatinidcyanbaryum*.  $Ba_2(CN)_4PtCl_2, 5H_2O$ . — 1. Man leitet Cl in w. konz.  $BaPt(CN)_4$ -Lsg., die etwas ungel.  $BaPt(CN)_4$  enthält, und läßt, wenn dieses verschwunden ist, verdunsten. Ein dabei bisweilen zuerst auftretender grüner amorpher Nd. wird durch weiteres Einleiten von Cl zum Verschwinden gebracht. — 2. Man leitet (weniger gut als nach (1)) Cl in die Lsg. von  $BaPtJ_2(CN)_4, xH_2O$ . Dabei scheidet sich das

J zwar leicht ab, wird aber am Ende der Rk. zu  $HJO_3$  oxydiert und muß als  $Ba(JO_3)_2$  abgeschieden werden, wodurch der gleichzeitig gebildete HCl die Lsg. sauer macht und so verunreinigt. — 3. Wendet man  $BaPtBr_2(CN)_4$  an, so läßt sich das Br nur schwer vollständig austreiben. — Blaußgelbe durchsichtige quadratische, der Br-Verb. [H, b] im allgemeinen ähnliche Kristalle. N. O. HOLST (*Lunds Årsskr.* [II] 10, (1873) VI, 21). Fast farblose, schwach violett fluoreszierende große wasserklare Tafeln. Tetragonal.  $a:c = 1:1.1492$ . Tafeln nach  $c\{001\}$ , begrenzt von  $o\{111\}$ , untergeordnet  $d\{201\}$ .  $(111):(001) = 51^\circ 19'$ ;  $(111):(1\bar{1}1) = 66^\circ 50'$ ,  $(001):(201) = 60^\circ 20'$ ,  $(201):(021) = 75^\circ 50'$ . Optisch einachsig, negativ. H. TOPSÖE (bei HOLST; auch *Ber. Wien. Akad.* [II] 73, (1876) 92). S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig 1906, I, 557). — Ll. in W. und A., auch abs. Knistert beim Befeuchten mit h. W., vielleicht weil das nur sehr lose gebundene  $H_2O$  dabei durch die Wärme ausgetrieben wird. HOLST.

			HOLST.			
Ba	137	22.87	23.40	23.27	23.30	23.16
Pt	197	32.89		33.05		
2Cl	71	11.85		11.81	12.75	
4CN	104	17.36				
5H <sub>2</sub> O	90	15.03	14.75			14.31 14.36
$BaPtCl_2(CN)_4, 5H_2O$	599	100.00				

H. *Baryumplatinbromidcyanide*. a) *Baryumplatoplatinibromidcyanid* (?). — *Bzw. Bromplatinidplatoctyanbarium*. — Bei unvollständiger Einw. von Br auf  $BaPt(CN)_4$  bildet sich ein Platoptatinisalz-Gemisch in blauen klar spiegelnden (im durchfallenden Licht gelbgrünen) prismatischen Kristallen. Ebenso aussehende Kristalle [s. unten die Analysen des umkrist. Prod.] erhält man aus einem Gemisch von Lsgg. gleicher Teile  $BaPt(CN)_4$  und  $BaPtBr_2(CN)_4$ . (Aus der Mutterlauge setzen sich noch andere teils gelbgrüne, aber nicht blauschillernde, teils rosettenförmig gruppierte Kristalle ab, deren Aeußeres zwar beim Umkristallisieren unverändert bleibt, die aber kaum chemische Verb. darstellen, während endlich der größte Teil des  $BaPtBr_2(CN)_4$  unverändert ausfällt.) Da eine Formel des Prod. nicht aufgestellt werden konnte, sind zum Vergleich die für  $BaPt(CN)_4, 4H_2O$  ber. Zahlen angeführt. Analog mit der von HADOW für das K-Doppelsalz aufgestellten Formel,  $5K_2Pt(CN)_4, K_2Pt(CN)_4Cl_2$ , kann die Verb. nicht zusammengesetzt sein, da sich danach 5.05% Br ber. würde. HOLST (*a. a. O.*, 17).

	Berechnet		HOLST.		
	für $BaPt(CN)_4, 4H_2O$		Gefunden		
Ba	137	26.86	26.97	26.44	26.64
Pt	197	38.63	38.07	38.12	38.58
Br				2.48	0.85
CN	104	20.39			
H <sub>2</sub> O	72	14.12		15.15	14.77

b) *Baryumplatinbromidcyanid*. *Baryumbromocyanoplatinat*.  $BaPtBr_2(CN)_4, 5H_2O$ . — *Bzw. Bromplatinidcyanbarium*. — Aus Br und  $BaPt(CN)_4$  in wss. Lösung. HOLST (*a. a. O.*, 15). — Citronengelbe glänzende luftbeständige Kristalle. HOLST. Große quadratische Tafeln. C. W. BLOMSTRAND (*Ber.* 2, (1869) 203; *Bull. soc. chim.* [2] 13, (1870) 144). Tetragonal.  $a:c = 1:1.1020$ .  $\{001\}$ ,  $\{111\}$ ,  $\{021\}$ . Gelbe vielseitige durchsichtige Tafeln. Die Randkanten bestehen meist nur aus der Pyramide erster Ordnung; die zweite ist stets nur sehr wenig entwickelt.  $(001):(111) = 52^\circ 3'$ ,  $(111):(1\bar{1}1) = 75^\circ 52.5'$ ,  $(111):(111) = 67^\circ 45'$ ,  $(001):(201) = 6^\circ 8'$ . Optisch einachsig. Negative Doppelbrechung. Völlig isomorph mit Verb.  $BaPtCl_2(CN)_4$ . TOPSÖE.

			HOLST.		
Ba	137	19.91			20.08
Pt	197	28.63			29.06
2Br	160	23.26			22.53
4CN	104	15.12			
5H <sub>2</sub> O	90	13.08		13.31 12.98	13.13
$BaPtBr_2(CN)_4, 5H_2O$	688	100.00			

*J. Baryumplatinjodidcyanid.*  $\text{BaPtJ}_2(\text{CN})_4, x\text{H}_2\text{O}$ . *Baryumjodocyanoplatinat.* — *Bzw. Jodplatinidcyanbaryum.*  $\text{Ba}(\text{CN})_4.\text{PtJ}_2, x\text{H}_2\text{O}$ . — Man gibt fein gepulvertes überschüssiges J zu w. konz.  $\text{BaPt}(\text{CN})_4$ -Lsg., filtriert vom überschüssigen J ab und läßt kristallisieren. — Dunkelblaue Kristalle. Sehr unbeständig; riecht stark nach J. Von der Mutterlauge ohne Zers. nicht zu trennen. Ll. — Gef. in 0.380 g des noch mit Mutterlauge behafteten Salzes 0.224 g Ba und 0.443 g J (ber. 0.415 g J). HOLST (a. a. O., 23).

**IV. Platin, Baryum und die Alkalimetalle.** *A. Kaliumbaryumplatocyanid.*  $\text{K}_2\text{BaPt}_2(\text{CN})_8, x\text{H}_2\text{O}$ . — Durch Zusammenkristallisieren der Bestandteile. SCHRÖTTER. — Monoklin. Dem  $\text{KNaPt}(\text{CN})_4$  ähnlich. SCHRÖTTER. Tief gelb. C. A. MARTIUS (*Ueb. die Cyanverbb. der Platinmetalle, Dissert., Göttingen* 1860; *Ann.* 117, (1861) 375). Monoklin prismatisch.  $a : b : c = 1.0856 : 1 : 0.4811$ .  $\beta = 129^\circ 42\frac{1}{2}'$ . Spitzpyramidale Kombination von  $m\{110\}$ ,  $o\{11\bar{1}\}$ , untergeordnet  $x\{22\bar{1}\}$ ,  $b\{010\}$ ;  $(110):(1\bar{1}0) = *79^\circ 28'$ ;  $(11\bar{1}):(1\bar{1}\bar{1}) = *50^\circ 6'$ ;  $(11\bar{1}):(110) = 63^\circ 53'$ ;  $(11\bar{1}):(1\bar{1}0) = 84^\circ 12'$ ;  $(22\bar{1}):(010) = 47^\circ 41'$ . GRALICH (*Kryst.-opt. Unterss., Olmütz u. Wien* 1858, 122). Nach P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* 1906, I, 414).

*B. Kaliumbaryumplatonitroxalat.*  $\text{K}_2\text{BaPt}_2(\text{NO}_2)_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O}$ . — Man läßt k.  $\text{BaCl}_2$ -Lsg. ( $\frac{1}{2}$  Mol.) auf  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)$  (1 Mol.) wirken, mehrere Stunden stehen und preßt zwischen Papier. — Gelbbraune kleine Prismen; **a.** Mk. längliche Rechtecke, die auf das polarisierte Licht wirken; Auslöschungsschiefe parallel den Seiten des Rechtecks. M. VÉZES (*Bull. soc. chim.* [3] 25, (1901) 163). Rhombisch.  $a : b : c = 0.8669 : 1 : 0.70$ . Lange Nadeln von  $m\{210\}$  und  $b\{010\}$  mit mkr. Endflächen  $c\{001\}$ ,  $r\{101\}$ ,  $s\{201\}$ .  $(210):(010) = *66^\circ 34'$ ;  $(101):(001) = *39^\circ$ ;  $(201):(100) = 31^\circ 42'$ . Vollkommen spaltbar nach c. DUFET (*Bull. soc. franç. minér.* 25, (1902) 125.) Nach P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig*, 1910, III, 187). An der Luft beständig. Erwärmen entwässert schwierig, wobei sehr ausgesprochene Farbenwechsel auftreten. Bei etwa  $250^\circ$  völlig zers. zu Pt,  $\text{BaC}_2\text{O}_4$ ,  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$  und  $\text{NO}_2$ . Wohl etwas mehr l. in W. als  $\text{BaPt}(\text{NO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4), 5\text{H}_2\text{O}$ . VÉZES.

VÉZES.

K	39.1	7.54	8.27	7.97	
$\frac{1}{2}\text{Ba}$	68.7	13.25	14.10	13.80	13.57
Pt	194.8	37.55	37.14	37.09	
2N	28.1	5.42			5.07
2C	24.0	4.63			4.80
8O	128.0	24.67			
$2\text{H}_2\text{O}$	36.0	6.94		6.99	
<hr/>					
$\frac{1}{2}(\text{K}_2\text{BaPt}(\text{NO}_2)_4(\text{C}_2\text{O}_4), 4\text{H}_2\text{O})$	518.7	100.00			
$\frac{1}{2}(\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{BaCO}_3 + \text{Pt}_2)$	362.6	69.91			69.89
$\frac{1}{2}(\text{BaCO}_3 + \text{Pt}_2)$	293.5	56.58	57.28		

*C. Rubidiumbaryumplatocyanid.*  $\text{Rb}_2\text{BaPt}_2(\text{CN})_8, x\text{H}_2\text{O}$ . — Gelblich weiße Kristalle. Monoklin prismatisch.  $a : b : c = 1.0780 : 1 : 0.9744$ .  $\beta = 117^\circ 6'$ .  $b\{010\}$  vorherrschend,  $m\{110\}$ ,  $\omega\{11\bar{1}\}$ .  $(110):(1\bar{1}0) = *92^\circ 22'$ ;  $(111):(1\bar{1}\bar{1}) = *82^\circ 3'$ ;  $(111):(1\bar{1}0) = *77^\circ 54'$ ;  $(111):(110) = 30^\circ 40'$ ;  $(11\bar{1}):(110) = 45^\circ 35'$ . L. DITSCHNEINER (*Ber. Wien. Akad.* [II] 50, (1864) 375). S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* 1906, I, 414).

## Platin und Strontium.

I. Platin, Strontium und Sauerstoff bzw. und Stickstoff. A. *Strontiumplatinat*.

Von fraglicher Zusammensetzung. — Hierfür gelten dieselben Angaben wie für die Baryumplatinat [S. 838 unter B, a)]. — Beim Schmelzen von  $\text{SrCl}_2$  in Platingefäßen an der Luft werden diese durch das sich bildende  $\text{SrO}$  und  $\text{Cl}$  angegriffen, schwächer als von  $\text{BaCl}_2$ , stärker als von  $\text{CaCl}_2$ . W. LOEWENSTEIN.

B. *Strontiumplatonitrit*.  $\text{SrPt}(\text{NO}_2)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . — Aus der durch Zers. von  $\text{SrCl}_2$  mit  $\text{Ag}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$  erhaltenen Lsg. Abpressen. — Farblose oder schwach gelbliche wasserhelle große glänzende sechsheitige tafelförmige monokline Prismen. L. F. NILSON (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 33, (1876) VII, 25 [1]; *Nova Acta Upsal.* [3] 9<sup>a</sup>, (1877) XV, 65 [II]; *J. prakt. Chem.* [2] 16, (1877) 254). Triklin pinakoidal (pseudomonoklin).  $a:b:c = 0.5598:1:1.5712$ .  $\alpha = 93^\circ 6'$ ;  $\beta = 90^\circ 0'$ ;  $\gamma = 90^\circ 0'$ . Sechsheitige Tafeln von  $c\{001\}$ , am Rande  $\{010\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $\omega\{1\bar{1}\bar{1}\}$ ,  $u\{114\}$ , seltener  $v\{116\}$ ,  $w\{227\}$ ,  $x\{223\}$ . Alle diese Formen treten meist nicht in der monokliner Symmetrie entsprechenden Flächenzahl auf.  $(010):(001) = 86^\circ 54'$ ;  $(1\bar{1}\bar{1}):(001) = 74^\circ 06'$ ;  $(111):(001) = 71^\circ 20'$ ;  $(111):(1\bar{1}\bar{1}) = 55^\circ 40'$ ;  $(111):(010) = 61^\circ 21'$ ;  $(1\bar{1}\bar{1}):(0\bar{1}0) = 62^\circ 59'$ ;  $(1\bar{1}\bar{1}):(11\bar{1}) = 65^\circ 53\frac{1}{2}'$ ;  $(111):(1\bar{1}\bar{1}) = 111^\circ 31'$ ;  $(223):(001) = 63^\circ 44'$ ;  $(227):(001) = 41^\circ 51\frac{1}{2}'$ ;  $(114):(001) = 38^\circ 11'$ ;  $(116):(001) = 27^\circ 49\frac{1}{2}'$ . Sehr vollkommen spaltbar nach  $c$  und je einem Flächenpaar von  $o$  und  $\omega$ . H. TOPSÖE (*Krystallogr. Undersögelser over en Raekke Dobbeltplatonitriter, Kopenhagen 1879*; *Danske Vidensk. Selsk. Forh.* 1879, 1; *Z. Kryst.* 4, (1880) 483). S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig 1908*, II, 47). Luftbeständig. Verliert bei  $100^\circ$  2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . Schwärzt sich erst bei dunkler Rotglut. Ll. in w., zwl. in k. Wasser. NILSON.

	NILSON.			
	Sr	Pt	4NO <sub>2</sub>	2H <sub>2</sub> O
Sr	87.5	16.71	16.77	16.85
Pt	198.0	37.82	37.10	37.16
4NO <sub>2</sub>	184.0	35.15		
H <sub>2</sub> O	18.0	3.44		
2H <sub>2</sub> O	36.0	6.88	6.99	6.91
<hr/>				
SrPt(NO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	523.5	100.00		
SrCO <sub>3</sub> + Pt	344.5	65.81	65.36	65.56

II. Platin, Strontium und Halogene. A. *Strontiumplatinchlorid*. a) *Strontiumplatochlorid*. *Strontiumchloroplatinat*.  $\text{SrPtCl}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . — Man sättigt reine [s. beim Ca-Salz, S. 856]  $\text{H}_2\text{PtCl}_4$ -Lsg. mit der ber. Menge von wasserhaltigem  $\text{SrCl}_2$ , trocknet im Wasserbade ein und verdunstet die Lsg. des Rückstands über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — Schief vierseitige dünne Tafeln. Verwittert beim Aufbewahren über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Schm. bei  $100^\circ$  unter Abgabe von  $\frac{2}{3}$  des  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalts. Zerfließt an feuchter Luft bald. Sll. in Wasser. NILSON (I, 14; II, 25; *J. prakt. Chem.* [2] 15, (1877) 270).

	NILSON.			
	SrCl <sub>2</sub>	Pt	2Cl	2H <sub>2</sub> O
SrCl <sub>2</sub>	158.5	29.59	29.99	29.84
Pt	198.0	36.98	36.93	37.02
2Cl	71.0	13.26	} 19.63	19.78
2H <sub>2</sub> O	36.0	6.72		
4H <sub>2</sub> O	72.0	13.45	13.45	13.36
<hr/>				
SrCl <sub>2</sub> ·PtCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	535.5	100.00	100.00	100.00

b) *Strontiumplatinichlorid*. *Strontiumchloroplatinat*.  $\text{SrPtCl}_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . — Darst. wie beim Ba-Salz [s. 841]. — Rhombische Säulen von etwa  $93^\circ$  und  $87^\circ$ , oft feinstrahlige M. Luftbeständig. Verwittert in der Wärme. Sll. in Wasser. VON BONSDORFF (*Pogg.* 17, (1829) 250; 19, (1830) 337). Zll. in W.

Abs. A. zers. viel weniger als das Ba-Salz. Die mit A. völlig ausgewaschenen Kristalle hinterlassen 4.2% unl.  $\text{SrCl}_2$ . H. PRECHT (*Z. anal. Chem.* 18, (1872) 516). — Gef. 24.64%  $\text{SrCl}_2$ , 52.52  $\text{PtCl}_4$ , 22.84  $\text{H}_2\text{O}$  (ber. 24.72, 52.86, 22.42). VON BONSORFF.

B. *Strontiummonochlorplatinat*.  $\text{SrPt}(\text{OH})_5\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ . — Darst. (mit  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ ) und Eigenschaften wie beim Ca-Salz [s. 857]. I. BELLUCCI (*Atti dei Linc. Rend.* [5] 11, (1902) II, 247; *Gazz. chim. ital.* 33, (1903) I, 141); A. MIOLATI mit I. BELLUCCI (*Z. anorg. Chem.* 33, (1903) 260).

	Berechnet		MIOLATI mit BELLUCCI.	
			Gefunden	
Sr	20.81			20.32
Pt	46.28		45.89	46.01
Cl	8.42		8.24	8.35
$\text{H}_2\text{O}$	4.28			4.04

C. *Strontiumplatinbromid*. *Strontiumbromoplatinat*.  $\text{SrPtBr}_6\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . — Darst. wie bei der Ba-Verb. [s. 843]. — Dünne Tafeln, etwas heller als das Ba-Salz. H. TOPSÖE (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* 1868, 131; *Arch. phys. nat.* [2] 35, 58; *J. B.* 1868, 273 [I]). D. 2.923, Mol.-Vol. 323.2. H. TOPSÖE (*Arch. phys. nat.* [2] 45, 223; *C.-B.* 1873, 77). Wenig zerfließlich. — Gef. 8.94% Sr, 19.70 Pt, 50.27 Br (ber. 9.27, 20.94, 50.76). TOPSÖE (I).

D. *Strontiumplatonitritjodid*.  $\text{SrPt}(\text{NO}_2)_2\text{J}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . — Darst. wie beim Ca-Salz [s. 858]. — Bernsteinengelbe dicke glänzende Tafeln. L. F. NILSON (*Nova Acta Upsal.* [3] 10, (1879) XVI, 16 [I]; *J. prakt. Chem.* [2] 21, (1880) 186). Monoklin prismatisch.  $a:b:c = 0.9175:1:1.8101$ .  $\beta = 119^\circ 3'$ . Tafeln nach  $c\{001\}$ , am Rande vorherrschend  $m\{110\}$ , schmal  $o\{112\}$ , klein  $q\{011\}$ .  $(110):(1\bar{1}0) = 77^\circ 28'$ ,  $(110):(001) = 67^\circ 44\frac{2}{3}'$ ,  $(011):(001) = 57^\circ 42\frac{1}{2}'$ ,  $(110):(011) = 43^\circ 0'$ ,  $(011):(1\bar{1}2) = 42^\circ 21'$ . Deutlich spaltbar nach c. Ebene der optischen Achsen  $b\{010\}$ ; die erste Mittellinie bildet etwa  $10^\circ$  mit der c-Achse im spitzen Winkel  $\beta$ ;  $2E = 80^\circ$  bis  $90^\circ$ . Schwingungen parallel der ersten Mittellinie rotgelb, parallel der zweiten heller, etwas grünlich gelb; parallel der Normalen zur Achsenebene hellgelb. P. GROTH mit VAN T'HOFF (bei NILSON (I, 42); auch *Z. Kryst.* 4, (1880) 498). S. a. GROTH (*a. a. O.*, 51). Wird an der Luft bald matt, sonst beständig. Verliert bei  $100^\circ$  6 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . L. in W. in jedem Verhältnis. NILSON.

	NILSON.			
Sr	87.5	11.28	11.35	11.51
Pt	198.0	25.53	25.10	25.14
$2\text{NO}_2$	92.0	11.87		
2J	254.0	32.75		32.54
$2\text{H}_2\text{O}$	36.0	4.64		
$6\text{H}_2\text{O}$	108.0	13.93	14.14	14.00

$\text{SrPt}(\text{NO}_2)_2\text{J}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  775.5 100.00

III. *Platin, Strontium und Kohlenstoff*. A. *Strontiumplatooxalat*.  $\text{SrPt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$ . a) *Dunkle Modifikation*.  $\alpha$ ) Mit  $3\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . — Aus dunklem  $\text{Na}_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  in der Wärme. — Braune stabförmige Kristalle. Verliert bei  $100^\circ$   $\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (gef. 1.34%, ber. 1.72). H. G. SÖDERBAUM (*Studier öfver Platooxalylföreningar*, *Dissert.*, Upsala 1888; *Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 42, (1885) X, 33). [Analyse auf S. 853.]

$\beta$ ) Mit  $6\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . — Wie  $\alpha$ ), aber in der Kälte. — Grauvioletter Nd. von feinen verfilzten Nadeln. Verliert bei  $100^\circ$  3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (gef. 9.22%, ber. 9.38). SÖDERBAUM. [Analyse auf S. 853.]

a)	Berechnet	SÖDERBAUM.		Berechnet	SÖDERBAUM.	
		Gefunden	β)		Gefunden	Gefunden
Sr	16.78	16.68	Sr	15.20	14.69	
SrSO <sub>4</sub> +Pt	72.58	72.24	SrSO <sub>4</sub> +Pt	65.77	65.78	

b) *Helle Modifikation.* Mit 3 Mol. H<sub>2</sub>O. — Aus hellem Na<sub>2</sub>Pt(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O und Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. — Orangeroter kristallinischer Nd. Bei 100° beständig. — Gef. 17.16% Sr, 73.91 Pt+SrSO<sub>4</sub> (ber. 17.07, 73.86). SÖDERBAUM.

B. *Strontiumplatincyaneide.* B<sup>1</sup>. *Strontiumplatocyanide.* a) SrPt(CN)<sub>4</sub>. — Hierzu gehört das von QUADRAT als Sr<sub>3</sub>Pt<sub>5</sub>(CN)<sub>22</sub> angesprochene Prod. b)]. A. SCHAFARİK (*Ber. Wien. Akad.* [II] 17, (1855) 57; *J. prakt. Chem.* 66, (1855) 402).

α) *Wasserfrei.* — Aus β<sup>2</sup>) bei 150°. SCHAFARİK. — Weiß. SCHAFARİK; L. A. LEVY (*J. Chem. Soc.* 93, (1908) 1458, 1460). Fluoresziert sehr schwach. LEVY. Läuft beim Anhauchen sofort schwärzlich purpurfarben an. SCHAFARİK.

	Berechnet für		nach	SCHAFARİK. Gefunden.	
	a, α)	b)		(1)	(2)
Sr	22.56	25.26		22.62	22.75
Pt	50.77	45.37	50.90		50.86

Die Zahlen hinter „nach“ beziehen sich auf die Darstt. unter β<sup>2</sup>). Die „gef.“ Prozentgehalte sind aus den für β<sup>2</sup>) erhaltenen ber.

β) *Wasserhaltig.* β<sup>1</sup>) *Allgemeines und mit weniger als 5 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Mit Bestimmtheit sind wenigstens vier Wässerungsstufen anzunehmen: eine gelbe mit blauem Schiller (frühere Verb. b)), eine farblose mit violetter axialer Scheine (α, β<sup>2</sup>)), eine purpurne mit Goldglanz, eine orangebraune mit blauem Schiller (aus β<sup>2</sup>) bei 100°, mit 2 Mol. H<sub>2</sub>O). SCHAFARİK. Die Farbe ist bei einem Gehalte von 0 bis unter 2 Mol. H<sub>2</sub>O rot, dann gelb, bei 2 Mol. H<sub>2</sub>O orange, darüber, aber unter 5 Mol. H<sub>2</sub>O, käfergrün, sämtlich ohne Fluoreszenz. LEVY. [Vgl. a. unter β<sup>2</sup>.] — Kochen von CuPt(CN)<sub>4</sub> mit Sr(OH)<sub>2</sub> liefert, entsprechend wie beim Ca-Salze [s. 861], gelbe Blättchen von braunrotem Pulver, die beim Erhitzen blaugrün und zuletzt gelbrot werden. B. QUADRAT (*Ann.* 63, (1847) 178). [Die nicht analysierte Verb. sah QUADRAT als Sr<sub>6</sub>Pt<sub>5</sub>(CN)<sub>22</sub> an. SCHAFARİK erhielt, vgl. unten β<sup>2</sup>), auf dieselbe Weise die Verb. β<sup>2</sup>.] Die abs. alkoh. Lsg. von α) liefert beim Verdampfen gelbliche Nadeln, die wohl weniger H<sub>2</sub>O als β<sup>2</sup>) enthalten. C. A. MARTIUS (*Ueber die Cyanverbb. der Platinmetalle, Dissert., Göttingen 1860, 50*).

β<sup>2</sup>) *Mit 5 Mol. H<sub>2</sub>O.* — 1. Man sättigt sd. H<sub>2</sub>Pt(CN)<sub>4</sub> mit SrCO<sub>3</sub>, läßt in der Leere über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verdunsten und trocknet an der Luft. — 2. Wie nach QUADRAT unten β<sup>1</sup>). — 3. Man kocht den grünen Nd., den K<sub>2</sub>Pt(CN)<sub>5</sub> in Cuprisalzen gibt, mit wss. Sr(OH)<sub>2</sub>. — Farblose durchsichtige perlglänzende Blätter, dicke Tafeln oder Kristalle von mehr prismatischem Habitus, jedenfalls rhombisch, mit rotvioletter Milchschein in axialer Richtung, meist milchig getrübt, zuweilen (wenn H<sub>2</sub>Pt(CN)<sub>4</sub> nicht völlig rein ist) gelblich. Aus der Mutterlauge von (1) im Exsikkator Kristalle von der Gestalt der gewöhnlichsten Aragonitkombination. Nach (2) um die weißen perlglänzenden Blätter eine Kruste undeutlicher gelber Kristalle, die auf Papier über Nacht weiß werden und jedenfalls, begünstigt durch den kleinen Ueberschuß an Sr(OH)<sub>2</sub>, ein anderes Hydrat sind. SCHAFARİK.

Es gibt zwei Modifikationen, eine farblose stabile und eine gelbe labile. Stabile Modifikation: Kristalle von Dr. König (Leipzig-Plagwitz) sind zu Gruppen verwachsene rundliche Tafeln; in der Mitte (infolge Wölbung der größten Flächen {010}) bedeutend dicker als am Rande, sodaß Bruchstücke keilartig erscheinen; nach dem Umkristallisieren ebenfalls tafellörmig. Monoklin prismatisch. a : b : c = 0.68500 : 1 : 0.46565. β (von oben) = 94° 49'. H. BAUMHAUER (*Z. Kryst.* 43,

(1907) 359 [I]. Rhombisch bisphenoidisch (?).  $a : b : c = 0.6826 : 1 : 0.4241$ . W. J. GRAILICH u. MURMANN bei GRAILICH (*Kryst.-opt. Unterss.*, Wien und Olmütz 1858, 104). [Nach P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig 1906, I, 406.)]  $b\{010\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $\omega\{111\}$ ,  $o\{1\bar{1}\bar{1}\}$ ,  $q\{021\}$ .  $(110) : (1\bar{1}0) = 68^\circ 38'$ ,  $(001) : (111) = 37^\circ 50\frac{1}{4}'$ ,  $(001) : (100) = 85^\circ 11'$ ,  $(001) : (110) = 86^\circ 0\frac{1}{2}'$ ,  $(110) : (111) = 48^\circ 11\frac{1}{4}'$ ,  $(111) : (1\bar{1}1) = 40^\circ 28'$ ,  $(110) : (1\bar{1}\bar{1}) = 52^\circ 59\frac{1}{2}'$ ,  $(1\bar{1}0) : (1\bar{1}\bar{1}) = 79^\circ 20'$ ,  $(001) : (021) = 42^\circ 38'$ ,  $(001) : (00\bar{1}) = 9^\circ 37'$ . Zwillinge nach (100). BAUMHAUER (I). Kristallographische Angaben auch bei GRAILICH, MURMANN, GRAILICH u. V. VON LANG (*Ber. Wien. Akad.* [II] 27, (1857) 16), MARTIUS. Starke Dispersion der optischen Mittellinie. Ebene der optischen Axen (010). Auslöschungsschiefe gegen  $c$  im stumpfen Winkel  $\beta$  für Li  $18^\circ$ , Na  $19\frac{1}{2}^\circ$ , Tl  $27\frac{1}{4}^\circ$ , Cuprioxyd-Ammoniak etwa  $41^\circ$ . Die Doppelbrechung sinkt mit abnehmender Wellenlänge des Lichts. [Zahlen im Original.] Wahrscheinlich (im Gegensatz zu GRAILICH und VON LANG) optisch negativ. H. BAUMHAUER (*Z. Kryst.* 49, (1911) 118). S. a. die Angaben von GRAILICH u. VON LANG bei GROTH. Labile Modifikation: Höchst wahrscheinlich isomorph mit der stabilen (citronengelben) Modifikation des Ca-Salzes [S. 861]. Bildet sich beim Verdunsten der nicht zu stark konz. wss. Lsg. u. Mk. (neben farblosen Kristallen der stabilen Modifikation, die am Rande des Tropfens als Kranz entstehen, und auf  $b\{010\}$  aufliegenden Kristallen von lebhaften Polarisationsfarben) als citronengelbe, grün fluoreszierende Nadeln, die denen des Ca-Salzes völlig gleichen [Näheres im Original], aber bald in die stabile Modifikation übergehen und nur selten die Eintrocknung des Tropfens überdauern. [Ueber Mischkristalle dieser labilen Modifikation mit der stabilen des Ca-Salzes s. das Original.] BAUMHAUER (I, 361).

Fluoresziert grün. SCHAFAŘIK. Das aus Lsgg. krist. zeigt im Spektrum eine vor den Linien H mehr grünliche, hinter ihnen mehr bläuliche, im Sonnenlicht demnach blaue-grüne Fluoreszenz. Beim Erwärmen wird die Fluoreszenz ziegelrot, goldgelb und endlich grün. Die Fluoreszenzspektren zeigen zwei Maxima. E. HAGENBACH (*Pogg. Jubelbd.* 1874, 312). Weißes fluoresziert stark, malvenfarbiges schwach. [Spektroskopische Unters., auch der andern Hydrate, im Original.] LEVY. — Wird über  $H_2SO_4$  in 24 Stdn. oberflächlich purpurviolett (wie  $KMnO_4$ -Lsg.) und nimmt goldgrünen metallischen Oberflächenschiller an. Eine ebensolche Kruste bildet sich beim Schwenken der Lsg. in heißen Gefäßen an deren Wandungen. An freier Luft kehrt das ursprüngliche Aussehen in wenigen Tagen zurück. Bei  $100^\circ$  erfolgt durchgehende Trübung, tiefe Orangefärbung (tiefer als beim trockenen Ba-Salz [S. 846]) und lasurblaue Färbung des Flächenschillers unter Verlust von 3 Mol.  $H_2O$  (gef. 11.68 und 12.91 % [nach (1)], bzw. 11.79 [nach (2)], ber. 11.25). Bei  $150^\circ$  wasserfrei und weiß. SCHAFAŘIK.

		nach		SCHAFAŘIK.		
				(1)	(a)	(2)
Sr	88	18.33	18.43			18.26
Pt	198	41.25			40.73	40.85
4CN	104	21.67				
5H <sub>2</sub> O	90	18.75	18.69	19.84	19.99	19.68
SrPt(CN) <sub>4</sub> , 5H <sub>2</sub> O	480	100.00				

Präparat (a) war etwas gelblich und feucht. SCHAFAŘIK.

b)  $Sr_6Pt_5(CN)_{22}[?]_2$ . — Besteht jedenfalls nicht. S. unter a,  $\beta$ ).

B<sup>2</sup>. Verbindung des dreiwertigen Platins [?]. — Konnte nicht erhalten werden. S. Darst. (3) unter a,  $\beta^2$ ).

C. *Strontiumplatonitratoxalat* (?). — Bildet sich beim Zusammenbringen der Lsgg. der Bestandteile wohl zunächst, entsprechend der Ba-Verb. [S. 847], zers. sich aber schon in der Kälte nach wenigen Augenblicken unter Niederfallen von  $SrC_2O_4$ . M. VÉZES (*Bull. soc. chim.* [3] 25, (1901) 164).

D. *Strontiumplatinirhodanid*.  $SrPt(SCN)_6$ . — Monoklin prismatisch.  $a : b : c = 0.6085 : 1 : 1.0610$ .  $\beta = 101^\circ 0'$ . Tafelig nach  $c\{001\}$  oder prismatisch nach  $m\{110\}$ , mit  $o\{111\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $a\{100\}$ .  $(111) : (1\bar{1}1) = 59^\circ 6'$ ;  $(111) : (001) = 71^\circ 35'$ ;  $(111) : (110) =$



$\approx 27^\circ 50'$ ;  $(111):(1\bar{1}0) = 67^\circ 46'$ ;  $(110):(1\bar{1}0) = 61^\circ 42'$ . GRAILICH (*a. a. O.*, 126). S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig 1908, II, 17).

**E. Strontiumplatinibromidcyanid.**  $\text{SrPtBr}_2(\text{CN})_4, 7\text{H}_2\text{O}$ . — *Bzw. Bromplatinidcyanstrontium.*  $\text{Sr}(\text{CN})_4, \text{PtBr}_2, 7\text{H}_2\text{O}$ . — Aus  $\text{SrPt}(\text{CN})_4$  (aus  $\text{Sr}(\text{OH})_2, \text{PtCl}_4$  und  $\text{HCN}$  dargestellt) und Br. — Gelbe rhombische große ziemlich leicht verwitternde Tafeln. N. O. HOLST (*Lunds Årsskr.* [II] 10, (1873) VI, 31).

			HOLST.	
Sr	87.5	12.97	13.33	13.12
Pt	197	29.21	29.44	29.52
2Br	160	23.72		23.76
4CN	104	15.42		
7H <sub>2</sub> O	126	18.68		
<b>SrPtBr<sub>2</sub>(CN)<sub>4</sub>, 7H<sub>2</sub>O</b>	<b>674.5</b>	<b>100.00</b>		

**F. Strontiumplatoptatinijodidcyanid.**  $10\text{SrPt}(\text{CN})_4, \text{SrPtJ}_2(\text{CN})_4, x\text{H}_2\text{O} (?)$  — *Bzw. Jodplatoptatinidcyanstrontium.*  $10\text{Sr}(\text{CN})_4, \text{Pt}, \text{Sr}(\text{CN})_4, \text{PtJ}_2, x\text{H}_2\text{O}$ . — Aus w. konz.  $\text{SrPt}(\text{CN})_4$ -Lsg. und überschüssigem fein gepulvertem J, von dessen Rest man nach der Rk. abfiltriert, unter Verdunsten. — Grün schimmernde metallglänzende vierseitige, in der Mitte meist etwas verdickte Prismen. Ziemlich beständig; verliert aber an freier Luft allmählich J, indem es graphitgrau wird. — Setzt man den gef. J-Gehalt gleich dem ber. (7.51 %), so erhält man 28.93 %  $\text{Sr}(\text{CN})_2$  und 64.53  $\text{Pt}(\text{CN})_2$  (ber. 28.45 und 64.04). HOLST.

**IV. Platin, Strontium und Kalium.** *Kaliumstrontiumplatoctyanid.*  $\text{K}_2\text{SrPt}_2(\text{CN})_8, 4\text{H}_2\text{O}$ . — Durch Zusammenkristallisieren gleicher Mol. der Bestandteile. C. A. MARTIUS (*Diss.*, 51; *Ann.* 117, (1861) 375). — Gelbe monokline Kristalle mit blauem Flächenschiller. MARTIUS. Monoklin prismatisch.  $a:b:c = 1.9170:0.6678$ .  $\beta = 100^\circ 21'$ .  $b\{010\}$  vorherrschend,  $a\{100\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $\rho\{10\bar{1}\}$ ,  $r\{101\}$ .  $(110):(1\bar{1}0) = *55^\circ 6'$ ;  $(111):(1\bar{1}1) = *36^\circ 45'$ ;  $(111):(110) = *64^\circ 30'$ ;  $(111):(100) = 70^\circ 59'$ ;  $(101):(100) = 72^\circ 7'$ . Gelbe Körperfarbe mit violetter und blauem Schiller; grüne Fluoreszenz. GRAILICH (*a. a. O.*, 115.) S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig 1906, I, 413). Kristallmessungen auch bei MARTIUS. Das aus Lsgg. krist. fluoresziert schwach gelb, beim Erwärmen goldgelb, orangegelb und schließlich grünlich-weiß. HAGENBACH. Wird bei  $100^\circ$  purpurrot, bei höherer Temp. orange, schwefelgelb, endlich unter Verlust des gesamten  $\text{H}_2\text{O}$  weiß. MARTIUS.

## Platin und Calcium.

**I. Platin und Calcium allein, mit Sauerstoff und mit Stickstoff.** **A. Platin-calcium.** — Sämtliche Platinsalze geben beim Erhitzen mit  $\text{CaC}_2$  eine durch W. leicht zersetzliche Legierung von Pt mit Ca. M. TARUGI (*Gazz. chim. ital.* 29, (1899) I, 512).

**B. Calciumplatinate.** *Von fraglicher Zusammensetzung.* — Pt wird von  $\text{CaO}$  angegriffen, doch viel weniger als von  $\text{SrO}$  oder  $\text{BaO}$ . W. LOEWENSTRIN.

**C. Calciumplatonitrit.**  $\text{CaPt}(\text{NO}_2)_4, 5\text{H}_2\text{O}$ . — Aus der konz. aus  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{Ag}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$  erhaltenen Lsg. Abpressen. — Gelbliche schiefe vierseitige dünne Prismen mit schiefen Endflächen. An feuchter Luft beständig. Verwittert über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Verliert bei  $100^\circ$   $\text{H}_2\text{O}$  völlig. Sil. in Wasser. L. F. NILSON (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 33, (1876) VII, 25 [I]; *Nova Acta Upsal.* [3] 9<sup>a</sup>, (1877) XV, 64 [II]; *J. prakt. Chem.* [2] 16, (1877) 254).

			NILSON.	
Ca	40	7.81	8.04	8.03
Pt	198	38.67	37.92	37.67
4NO <sub>2</sub>	184	35.94		
5H <sub>2</sub> O	90	17.58	18.20	18.19
CaPt(NO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O	512	100.00		
CaO + Pt	254	49.61	49.19	48.91

**II. Platin, Calcium und Halogene. A. Calciumplatinchloride. a) Calciumplatochlorid. Calciumchloroplatinat.** CaPtCl<sub>4</sub>.8H<sub>2</sub>O. — Durch Sättigung von unreiner Chloroplatosäure mit CaO nicht darstellbar — Man sättigt reine (aus BaPtCl<sub>4</sub> dargestellte) H<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> mit CaO und verdunstet die Lsg. über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Abpressen. — Dünne schief vierseitige biegsame Tafeln. An feuchter Luft bald zerfließlich. Verwittert über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter Rosafärbung. Schm. bei 100°, wobei es langsam 5 Mol. H<sub>2</sub>O verliert und in CaPtCl<sub>6</sub> und Pt zerfällt. NILSON (I, 14; II, 24; *J. prakt. Chem.* [2] 15, (1877) 269).

			NILSON.	
CaCl <sub>2</sub>	111	21.18	21.65	21.74
Pt	198	37.79	38.10	38.31
2Cl	71	13.55	} 22.82	22.72
3H <sub>2</sub> O	54	10.30		
5H <sub>2</sub> O	90	17.18	17.43	17.23
CaCl <sub>2</sub> PtCl <sub>2</sub> .8H <sub>2</sub> O	524	100.00	100.00	100.00

**b) Calciumplatinchlorid. Calciumchloroplatinat.** CaPtCl<sub>6</sub>. *a) Wasserfrei.* — B. s. unter a) und b, β). — Hellgelb. — Addiert im Eudiometer 12 Mol. NH<sub>3</sub> (gef. 12.08) und wird dabei weiß, behält davon in der Leere 6 Mol. (gef. 6.151) und nimmt dann in NH<sub>3</sub> von neuem 6 Mol. (gef. 5.960) auf. W. PETERS (*Ber.* 42, (1909) 4829; *Z. anorg. Chem.* 77, (1912) 176).

*β) Mit 8 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Nach S. M. JÖRGENSEN (*ds. Handb.*, 6. Aufl., III, 1179) wohl dasselbe wie γ). — Man läßt ein wss. Gemisch von H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> mit überschüssigem CaCl<sub>2</sub> bei gelinder Wärme verdunsten und befreit die Kristalle der Verb. auf Papier von den zerfließlichen des CaCl<sub>2</sub>. Enthält das wss. Gemisch keinen Ueberschuß von CaCl<sub>2</sub>, so liefert es beim freiwilligen Verdunsten Dendrite und eine braungelbe gallertartige Masse. VON BONSDORFF (*Pogg.* 17, (1829) 250; 19, (1830) 337). — Kleine Säulen, schwach verschoben, mit nur wenig schief aufgesetzten Endflächen; wohl isomorph mit dem Sr-Salz [S. 851]. VON BONSDORFF. Orangerote Prismen. PETERS. Zerfällt beim Erhitzen unter Verlust des H<sub>2</sub>O zu einem gelben Pulver, das an der Luft das H<sub>2</sub>O wieder aufnimmt. VON BONSDORFF. Gibt das H<sub>2</sub>O bei 170° ab. PETERS. An der Luft zerfließlich. Sll. Die alkoh. Lsg. enthält 53%. H. PRECHT (*Z. anal. Chem.* 18, (1872) 516). — Gef. 18.45% CaCl<sub>2</sub>, 32.69 Pt, 24.10 Cl (4 Mol.), 24.76 H<sub>2</sub>O (ber. 18.64, 33.31, 23.82, 24.23). VON BONSDORFF.

*γ) Mit 9 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Wohl dasselbe wie β). JÖRGENSEN. — Durch Eindampfen von CaCl<sub>2</sub> mit der ber. Menge PtCl<sub>4</sub>. P. ROHLAND (*Z. anorg. Chem.* 15, (1897) 415). — Beim Verdunsten über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird ein hellgelbes schwach zerfließliches Salz sehr schwierig in kleinen undeutlichen Kristallkörnern, zuweilen in dünnen Lamellen, erhalten. So weich, daß die Kristalle sich beim Pressen vereinigen. H. TOPSÖE (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* 1868, 143; *Arch. phys. nat.* [2] 35, (1869) 58; *J. B.* 1868, 273). U. Mk. (im polarisierten Licht) homogene Kristalle. LÜDECKE bei ROHLAND. Völlig l. in Methylalkohol (D.<sup>15</sup> 0.790) und A. (D.<sup>15</sup> 0.8035); wird dabei aber wohl in CaCl<sub>2</sub> und PtCl<sub>4</sub> zers. Unl. in Aether. ROHLAND. — Gef. in dem durch mehrere Tage langes Liegen zwischen Fließpapier getrockneten Salz 7.27% Ca, 32.08 Pt (ber. 6.52, 32.30). TOPSÖE.

**B. Calciumplatinioxychloride.** a) *Von wechselnder Zusammensetzung.* —

Der beim Erwärmen eines Gemisches von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  und Kalkwasser erhaltene Nd. hat bei vorherrschendem  $\text{CaO}$  etwa dieselbe Farbe wie b) und enthält 16.22%  $\text{CaO}$ , 53.85 Pt, 4.45 Cl; bei überschüssigem  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  ist er (und auch die Fl.) dunkler und enthält 9.18%  $\text{CaO}$ , 60.46 Pt, 6.73 Cl, 13.76  $\text{H}_2\text{O}$ . Der Gehalt des Nd. an Pt und Cl nimmt mit wachsender  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ -Menge zu. E. JOHANNSEN (*Ann.* 155, (1870) 208).

b) *Calciummonochlorplatinat.*  $\text{CaPt}(\text{OH})_5\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Oder [?]  $2\text{CaO}, \text{Pt}_2\text{O}_3\text{Cl}_2,$

$7\text{H}_2\text{O}$ . — Die erstere Formel wird der Verb. von A. MIOLATI (*Z. anorg. Chem.* 22, (1900) 464), I. BELLUCCI (*Atti dei Linc. Rend.* [5] 11, (1902) II, 246; *Gazz. chim. ital.* 33, (1903) I, 140) und von A. MIOLATI mit I. BELLUCCI (*Z. anorg. Chem.* 33, (1903) 253, 259) zuertheilt. Nach P. KLASON (*Ber.* 28, (1895) 1484) ist die Verb. ein Calciumchloroxyplatinat mit der  $\text{Ca.ClPt}(\text{OH})_4$

Formel  $\text{Ca.ClPt}(\text{OH})_4$ ,  $3\text{H}_2\text{O}$ . Aus den Analysen von DÖBEREINER und WEISS u. DÖBER-

EINER ber. GMELIN die Formel  $2\text{CaO}, \text{Pt}_2\text{O}_3\text{Cl}_2, 7\text{H}_2\text{O}$ . — Man mischt  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  mit einem Ueberschuß an Kalkwasser [der mehr als hinreicht, sämtliches Pt zu fällen, JOHANNSEN (*a. a. O.*, 204)] (bei zu wenig  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ist der Nd. blaßgelb) und setzt dem Sonnenlicht oder violettem Licht aus. Im Dunkeln oder im roten oder gelben Licht bleibt das Gemisch klar und setzt erst nach sehr langer Zeit einige Flocken ab. HERSCHEL (*Phil. Mag.* [3] 1, (1832) 58; *Schw.* 65, (1832) 262; *Ann.* 3, (1832) 317). Man filtriert bei Abwesenheit von  $\text{CO}_2$  und trocknet bei  $100^\circ$ . JOHANNSEN. Man versetzt 7 bis 8 g reines krist.  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  mit soviel k. gesättigter  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lsg., daß eine weithalsige Flasche von etwa 3 l Inhalt aus farblosem Glase mit eingeschlifffem Glasstöpsel durch die Fl. vollständig gefüllt wird, setzt wenige Stunden dem direkten Sonnenlicht aus, wobei die Lsg. unter Abscheidung einer leicht gelblichen Substanz fast farblos wird, gießt die überstehende Fl. schnell und möglichst vollständig ab, wäscht den Nd. durch wiederholtes Dekantieren mit stark verd. Essigsäure, filtriert an der Pumpe, wäscht mit k. W., A. und Ae. und trocknet über  $\text{CaCl}_2$ . Damit das Prod. unveränderliche Zus. erhält, muß die Fl. auch nach dem Belichten deutlich alkal. reagieren. MIOLATI mit BELLUCCI.

Weißer, HERSCHEL, gelbweißer, FR. DÖBEREINER (*Ann.* 14, (1835) 252), fast weißer, JOHANNSEN, pulvriger, sich schnell absetzender Nd. HERSCHEL. Schwach gelbliche glänzende Blättchen. MIOLATI mit BELLUCCI. — Verliert bei starker Rotglut im bedeckten Tiegel 25%  $\text{H}_2\text{O} + \text{O}$  und verwandelt sich in ein dunkelviolett Pulver, das sich mit W. stark erhitzt, und dem  $\text{HNO}_3$  das  $\text{CaO}$  und das  $\text{CaCl}_2$  entzieht unter Hinterlassung von dunkelviolettem  $\text{PtO}$  [s. 249]. W. DÖBEREINER (*Pogg.* 28, (1833) 180). — Unl. in Wasser. MIOLATI mit BELLUCCI. Ll. in  $\text{HCl}$ . Im frischen Zustande völlig (im trocknen unter Hinterlassen von etwas  $\text{PtO}_2$ ) l. in  $\text{HNO}_3$ . In dieser Lsg. gibt  $\text{AgNO}_3$  einen pomeranzengelben in Alkalithiosulfaten unl. Nd. HERSCHEL. L. in der kleinsten Menge  $\text{HNO}_3$ . Aus dieser Lsg. fällt  $\text{NH}_4\text{Cl}$  erst nach einigen Stunden, dann aber mehrere Tage fortdauernd  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ . FR. WEISS u. FR. DÖBEREINER (*Ann.* 14, (1835) 18). Durch Einw. von  $\text{CO}_2$  und W. wird das Salz allmählich dunkelgelb; es gehen erhebliche Mengen von  $\text{CaO}$  und Cl sowie wenig Pt in Lsg., jedoch enthält der Rückstand noch genug Ca, um das gesamte darin vorhandene Cl zu binden. JOHANNSEN.

FR. WEISS u.  
FR. DÖBEREINER. FR. DÖBEREINER.

2CaO	112	14.88	12.66	12.68
2Pt	396	52.59	53.02	62.38
3O	48	6.37	8.64	
2Cl	71	9.42	9.37	9.35
$7\text{H}_2\text{O}$	126	16.74	17.65	17.37

$2\text{CaO}, \text{Pt}_2\text{O}_3\text{Cl}_2, 7\text{H}_2\text{O}$  753 100.00 101.34 101.78

		JOHANNSEN. Gefunden				
CaO	15.24	15.11	15.33	15.49	15.26	
Pt	52.62	52.68	52.61	52.70	52.39	52.69
Cl		9.36	9.23	9.27		9.42
H <sub>2</sub> O		16.35				15.98

		MIOLATI mit BELLUCCI. Gefunden			
Ca	Berechnet 10.72			11.09	
Pt	52.18	51.93	51.60	51.86	
Cl	9.50	9.43	9.31		
H <sub>2</sub> O	4.82				4.39

Außerdem fand JOHANNSEN in der trockenen Verb. noch 8.66% an Ca und Pt gebundenen O (ber. 8.50). — DÖBEREINER erhielt eine nicht völlig konstante Zus.

C. *Calciumchloroplatinat-Ammoniake.* — S. unter A, b, a).

D. *Calciumplatosulfitchlorid.*  $\text{CaPt}_2(\text{SO}_3)_2\text{Cl}_2$ . (?) — Hat die Formel  $(\text{Cl.Pt.SO}_3)_2\text{Ca}$ . K. BIRNBAUM (*Ann.* 159, (1871) 118). — S. M. JÖRGENSEN (*ds. Handb.*, 6. Aufl., III, 1180) scheint zu der Annahme geneigt, daß die Verb. noch 2 Mol.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  enthalte. — Beim Neutralisieren von  $2\text{NH}_4\text{Cl.Pt}(\text{HSO}_3)\text{Cl}$  [S. 315] mit  $\text{CaCO}_3$  und vorsichtigen Eindampfen. — Verfilzte M. feiner Nadeln. — Enthält auf 1 At. Pt 0.99 At. Calcium. BIRNBAUM.

E. *Calciumplatinibromid.* *Calciumbromoplatinat.*  $\text{CaPtBr}_6, 12\text{H}_2\text{O}$ . — Darst. wie beim Ba-Salz [S. 843]. H. TOPSÖE (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* 1868, 123; *Arch. phys. nat.* [2] 35, (1869) 58). — Scharlachrote Säulen. VON BONSDORFF (*Pogg.* 17, (1829) 250; 19, (1830) 337). Zinnoberrote undeutliche Kristallgruppen, anscheinend monoklin. Doch sind die Flächen stets matt, uneben und nicht deutlich begrenzt. TOPSÖE. Luftbeständig, VON BONSDORFF; ziemlich luftbeständig. Sll. in Wasser. TOPSÖE.

		TOPSÖE (Mittel).	
Ca	40	4.29	4.32
Pt	198	21.15	21.07
6Br	480	51.21	51.37
12H <sub>2</sub> O	216	23.35	
<hr/>			
$\text{CaPtBr}_6, 12\text{H}_2\text{O}$	934	100.00	

F. *Calciumplatinijodid.* *Calciumjodoplatinat.*  $\text{CaPtJ}_6, 12\text{H}_2\text{O}$ . — Man läßt die Lsg. von überschüssigem  $\text{CaJ}_2$  in  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verdunsten. Krist. äußerst schwierig. — Kleine weiche undeutliche Kristallaggregate. Rhomboeder  $r\{100\}$  mit  $s\{111\}$ .  $(100):(010) = 73^\circ 29'$ ,  $(111):(1\bar{1}1) = 100^\circ 14'$ . [S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig 1906, I, 567).] Nicht zerfließlich. Sll. in W. und Alkohol. H. TOPSÖE (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* 1869, 86; *Arch. phys. nat.* [2] 38, (1870) 297).

		TOPSÖE (Mittel).	
Ca	40	3.28	2.86
Pt	198	16.24	16.65
6J	762	62.59	62.63
12H <sub>2</sub> O	216	17.89	
<hr/>			
$\text{CaPtJ}_6, 12\text{H}_2\text{O}$	1216	100.00	

G. *Calciumplatonitritjodid.*  $\text{CaPt}(\text{NO}_2)_2\text{J}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ . — Aus der stark konz. Lsg. von  $\text{CaPt}(\text{NO}_2)_4$ , J und A. Man filtriert von einem schwarzen Absatz, dampft zur Kristallisation ab und preßt zwischen Papier. — Gelbrote matte achtseitige kleine Prismen. L. F. NILSON (*Nova Acta Upsal.* [3] 10, (1879) XVI, 15 [III]; *J. prakt. Chem.* [2] 21, (1880) 185). Monoklin prismatisch.  $a:b:c = 1.238:1:1.794$ .  $\beta = 124^\circ 14'$ . Achtseitige Prismen von  $m\{110\}$ ,  $a\{100\}$  und  $b\{010\}$ , selten mit  $o\{111\}$ .

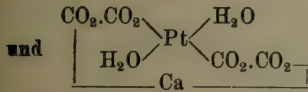
(110):(100) = \*45° 40'; (111):(1̄11) = \*68° 35'; (111):(100) = \*40° 10'. Eine Schwingungsrichtung auf b bildet mit der c-Achse 30° im spitzen Winkel  $\beta$ . P. GROTH (bei NILSON (III, 44); auch *Z. Kryst.* 4, (1880) 500). S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig 1908, II, 49). Luftbeständig. Gibt bei 100° unter Schwärzung 5 Mol. H<sub>2</sub>O ab. Sil. in Wasser. NILSON.

	NILSON.			
Ca	40	5.78	6.09	6.04
Pt	198	28.61	28.12	28.36
2NO <sub>2</sub>	92	13.29		
2J	254	36.71		
H <sub>2</sub> O	18	2.61		36.98
5H <sub>2</sub> O	90	13.00	12.57	

CaPt(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> J <sub>2</sub> , 6H <sub>2</sub> O	692	100.00		
CaSO <sub>4</sub> +Pt	334	48.26		48.66

**III. Platin, Calcium und Kohlenstoff. A. Calciumplatinooxalate.** a) *Calciumplatinooxalat.* CaPt(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, xH<sub>2</sub>O. — Nach H. G. SÖDERBAUM (*Studier öfver Platinooxalylföreningar*, Upsala 1888; *Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 42, (1885) X, 32) CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Pt, xH<sub>2</sub>O. Nach E. GREBE (*Über eine eigentümliche Klasse von Verbb. der Platinooxal- u. Platinooxalsäure*, Dissert., Zürich (München) 1898, 24) unterscheiden sich a) und  $\beta$ ), ab-

gesehen vom Gehalt an H<sub>2</sub>O, vielleicht durch die Formeln Ca  $\left\{ \begin{array}{l} \text{CO}_2, \text{CO}_2 \\ \text{CO}_2, \text{CO}_2 \end{array} \right\}$  Pt  $\left\{ \begin{array}{l} \text{H}_2\text{O} \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \right\}$



$\alpha$ ) *Dunkle Modifikation.*  $\alpha^1$ ) Mit 4.5 Mol. H<sub>2</sub>O. — Man schwemmt  $\beta^2$ ) in wenig W. auf, erhitzt einige Zeit auf dem Wasserbade (wobei nur wenig in Lsg. geht und der größte Teil in  $\alpha^1$ ) umgewandelt wird) und zieht das Gemenge so lange mit W. aus, bis  $\beta^2$ ) völlig in Lsg. gegangen ist. — Dunkelrote sehr luftbeständige Blättchen. Verpufft beim Erhitzen. Nur langsam l. in W. zu einer hellgelben Lsg., aus der beim Abkühlen  $\beta^2$ ) sich abscheidet. GREBE (*Dissert.*, 18); A. WERNER mit E. GREBE (*Z. anorg. Chem.* 21, (1899) 383).

	GREBE.		
Ca	8.16	8.28	8.33
Pt	39.51	40.34	39.50
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	35.84	36.45	35.90
H <sub>2</sub> O	16.49	16.91	16.52
CaPt(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , 4.5H <sub>2</sub> O	100.00	101.98	100.25

Die Zahlen in der zweiten senkrechten Reihe gibt WERNER [fälschlich? P.] als ber. an.

$\alpha^2$ ) Mit 6.5 Mol. H<sub>2</sub>O. — Aus dunklem Na<sub>2</sub>Pt(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 4H<sub>2</sub>O und Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. — Olivengrüne feine Nadeln. Verliert bei 100° 4.5 Mol. H<sub>2</sub>O (gef. 15.28°, ber. 15.34). — Gef. 6.94% Ca, 36.91 Pt (ber. 7.57, 36.83). SÖDERBAUM.

$\beta$ ) *Helle Modifikation.*  $\beta^1$ ) Mit 4 Mol. H<sub>2</sub>O. — Aus hellem Na<sub>2</sub>Pt(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 5H<sub>2</sub>O in der Wärme. — Orangefarbige mkr. Prismen. Verliert bei 110° 1 Mol. H<sub>2</sub>O (gef. 4.04%, ber. 3.72). — Gef. 8.61% Ca, 39.93 Pt (ber. 8.28, 40.87). SÖDERBAUM.

$\beta^2$ ) Mit 8 Mol. H<sub>2</sub>O. — B. aus  $\alpha^1$ ) s. oben. — 1. Wie  $\beta^1$ ) in der Kälte. SÖDERBAUM. — 2. Man versetzt h. gesättigte Na<sub>2</sub>Pt(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. mit CaCl<sub>2</sub>-Lsg. und krist. den dunkelgelben voluminösen Nd., der sich beim Stehen in der Mutterlauge mehr orange färbt, aus W. um. GREBE (*Dissert.*, 21); WERNER mit GREBE (*a. a. O.* 382). — Gelbe haarfeine Nadeln, SÖDERBAUM, orangegelbe prismatische beim Ab-

saugen sich filzartig zusammenballende Kriställchen. GREBE; WERNER mit GREBE. Verliert bei 110° 5 Mol. H<sub>2</sub>O (gef. 16.50%, ber. 16.21). SÖDERBAUM. L. in W. mit hellgelber Farbe. GREBE; WERNER mit GREBE.

		SÖDERBAUM. WERNER mit GREBE.	
		nach (1)	(2)
Ca	7.2	7.60	7.20
Pt	35.0	35.01	35.80
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	31.7		32.16
H <sub>2</sub> O	26.1		25.00
CaPt(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , 8H <sub>2</sub> O	100.0		100.16

b) *Calciumplatoplatiniooxalat.* Ca<sub>5</sub>Pt<sub>6</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>12</sub>, xH<sub>2</sub>O. — Hat die Konstitutionsformel [Pt:(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Pt:(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Ca{Pt:(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Ca<sub>1/2</sub>}]<sub>x</sub>H<sub>2</sub>O, da es 5 Mol. Pt auf 1 Mol. Pt enthält, wie durch die Oxydationswirkung der Verb. bestimmt wurde. GREBE (*Dissert.*, 43, 45). WERNER (mit GREBE) (*a. a. O.*, 387) zieht vor, keine Formel anzugeben.

α) *Mit 30 Mol. H<sub>2</sub>O. Verbindung des roten CaPt(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.* — Man leitet zu in W. aufgeschwemmtem roten CaPt(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 4.5H<sub>2</sub>O einige Blasen Cl und läßt das Cl mit dem Salz zur Vervollständigung der Umwandlung einige Stunden in Berührung. — Dunkelbraunrote, schwach bronzeschimmernde Kriställchen. An der Luft unverändert. Verpufft beim Erhitzen. L. in W. mit heller Farbe. GREBE (*Dissert.*, 41); WERNER mit GREBE.

β) *Mit 35 Mol. H<sub>2</sub>O. Verbindung des gelben CaPt(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.* — Darst. aus gelbem CaPt(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 8H<sub>2</sub>O wie bei α). — Gelbbraune kleine prismatische, nur schwach bronzeschimmernde Kriställchen. Sonst von gleichen Eigenschaften wie α). GREBE (*Dissert.*, 43); WERNER mit GREBE.

α)	GREBE.		β)	GREBE.	
Ca	6.78	8.10	Ca	6.52	7.72
Pt	39.32	40.00	Pt	37.94	37.90
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	35.67	34.26	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	33.40	33.40
H <sub>2</sub> O	18.23	17.90	H <sub>2</sub> O	21.12	21.30
Ca <sub>5</sub> Pt <sub>6</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>12</sub> , 30H <sub>2</sub> O	100.00	100.26	Ca <sub>5</sub> Pt <sub>6</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>12</sub> , 35H <sub>2</sub> O	100.00	100.32

B. *Calciumplatocyanide.* a) CaPt(CN)<sub>4</sub>. a<sup>1</sup>) *Allein.* — Hierher gehört die von QUADRAT [s. Darst. (3) unter β<sup>2</sup>] als b) angesprochene Verb. A. SCHAFARİK (*Ber. Wien. Akad.* [II] 17, (1855) 57; *J. prakt. Chem.* 66, (1855) 406).

α) *Wasserfrei.* — Aus β<sup>2</sup>) bei 150°. — Weiß. SCHAFARİK; W. PETERS (*Z. anorg. Chem.* 77, (1912) 172 [I]). Addiert im Eudiometer 3 Mol. NH<sub>3</sub> (gef. 3.028 und 2.976) ohne Farbänderung; behält davon in der Leere 1 Mol. (gef. 0.876 und 1.141) und nimmt dann in NH<sub>3</sub> von neuem 2 Mol. (gef. 2.310 und 1.933) auf. PETERS (I). Von CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> werden schnell unter Weißfärbung 3 Mol. (gef. 2.877 und 2.986), von (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH 2 Mol. (gef. 2.072) aufgenommen; von dem ersteren behalten in der Leere 2 Mol. (gef. 2.083 und 2.062), von letzterem sämtliches (gef. 1.98 Mol.). Dann werden in NH<sub>3</sub> von neuem aufgenommen 1.028 und 0.873 bzw. 0.294 Mol. W. PETERS (*Z. anorg. Chem.* 89, (1914) 196 bzw. 203 [II]).

	Berechnet	QUADRAT.		
		nach	(2)	(3)
Ca	11.72		11.56	13.0
Pt	57.80		57.55	54.7

[Die (2) und (3) beziehen sich auf die Darstt. der Verb. β<sup>2</sup>), aus der α) erhalten wurde.] — Für das [vermeintlich] nach (3) entstandene Ca<sub>6</sub>Pt<sub>5</sub>(CN)<sub>22</sub> ber. 13.3% Ca, 54.8 Pt. QUADRAT.

$\beta^1$ ) Wasserhaltig.  $\beta^2$ ) Mit 2 Mol.  $H_2O$ . — 1. Dürfte in Kristallen wohl durch Abdampfen der gesättigten Lsg. von  $\beta^2$ ) etwas unter  $100^\circ$  zu erhalten sein. — 2. Aus  $\beta^2$ ) bei  $100^\circ$ . SCHAFARÍK.

$\beta^3$ ) Mit 5 Mol.  $H_2O$ . — 1. Man sättigt sd.  $H_2Pt(CN)_4$  mit  $CaCO_3$ , läßt in der Leere über  $H_2SO_4$  verdunsten und trocknet an der Luft. So am schnellsten und reinsten. SCHAFARÍK. — 2. Man kocht die wss. Aufschwemmung von  $CaO$  und  $CuPt(CN)_4$  in ber. Mengen, filtriert, leitet  $CO_2$  ein, erhitzt und verdampft das Filtrat zur Kristallisation. B. QUADRAT (*Ber. Wien. Akad.* [II] 3, (1849) 10; *Ann.* 70, (1849) 303 [II]); L. A. LEVY (*Proc. Chem. Soc.* 24, (1908) 178; *J. Chem. Soc.* 93, (1908) 1454). — 3. Man verfährt wie bei (2) mit überschüssigem  $Ca(OH)_2$ . B. QUADRAT (*Ann.* 63, (1847) 174 [I]); SCHAFARÍK. So entsteht b). QUADRAT. [S. dagegen SCHAFARÍK oben.]

Nach (1) gelbe Kristallkrusten und Drusen aus konzentrisch gruppierten Prismen mit fast ebenso schönem Trichroismus wie die Ba-Verb. [S. 845], nur mit mehr grünlichem Grundton; auch ähnlich wie nach (3). SCHAFARÍK. Nach (2) dünne hemiprismatische Nadeln, citronengelb und zeisigrün im durchfallenden, bläulich diamantglänzend im auffallenden Lichte, QUADRAT (II); zeisigrün. [S. a. weiter unten.] LEVY (*a. a. O.*, 1458). Nach (3) gelbgrüne Schuppen, QUADRAT (I); locker zusammengewebte Krusten aus schwefelgelben oder bräunlichgelben Nadeln. Da ähnliche Prodd. auch nach (1) erhalten werden können, ist der Unterschied gegen das oben angegebene Aussehen als zufällig zu betrachten. SCHAFARÍK. — Es gibt zwei optisch verschiedene (kristallographisch [Näheres im Original] und chemisch gleiche) Formen. Die eine bildet sich bei Ggw. von H-Ionen; begünstigt durch niedrigere Temp., ist blaßgelb und fluoresziert schwach, die andere, deren B. bei Ggw. von OH- oder CN-Ionen erfolgt und durch eine höhere Temp. begünstigt wird, ist blaßgrün und fluoresziert stark. LEVY (*a. a. O.*, 1458, 1454). Kommt in einer stabilen und in einer labilen Modifikation vor. Stabile Modifikation: Nadeln und ziemlich dicke Prismen mit am freien Ende aufgesetzten Pyramidenflächen. Rhombisch.  $a:b:c = 0.89956:1:0.34943$ . H. BAUMHAUER (*Z. Kryst.* 43, (1907) 357 [I]; 44, (1908) 28 [II]). Rhombisch bisphenoidisch.  $a:b:c = 0.8995:1:0.3365$ , W. J. GRAILICH (*Kryst.-opt. Unterss., Wien und Olmütz* 1858, 104), nach P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* 1906, I, 405);  $= 0.90:1:0.3365$ . A. POCHEITINO (*Atti dei Linc. Rend.* [5] 14, (1905) I, 507).  $\alpha\{111\}$ ,  $\beta\{211\}$ ,  $n\{120\}$ ,  $a\{100\}$ .  $(120):(100) = 60^\circ 56'$ ,  $(111):(111) = 36^\circ 5'$ ,  $(111):(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = 40^\circ 22\frac{1}{2}'$ ,  $(111):(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = 55^\circ 15\frac{1}{2}'$ ,  $(111):(100) = 69^\circ 49\frac{1}{2}'$ ,  $(211):(100) = 53^\circ 43'$ . BAUMHAUER (I; II). Vollkommen spalthar nach  $a\{100\}$ . GRAILICH. Ältere kristallographische Zahlen: GRAILICH; C. A. MARTIUS (*Über die Cyanverb. der Platinmetalle, Dissert., Göttingen* 1860, 51); V. VON LANG (*Ber. Wien. Akad.* [II] 31, (1858) 94); GRAILICH u. VON LANG (*Ber. Wien. Akad.* [II] 32, (1858) 50). S. a. GROTH. Deutlicher Pleochroismus. [Ausführliche Unters. der Brechungsexponenten im Original.] BAUMHAUER (II). Positive Doppelbrechung. Ebene der optischen Achsen  $\{010\}$ ; erste Mittellinie c-Achse.  $2E = 88^\circ$  Rot,  $68^\circ$  Grün. GRAILICH. Labile Modifikation: Beobachtet beim Verdunsten eines Tropfens der wss. Lsg. auf einem Objektglas. Prachtvoll orangefarbige Nadeln von sehr ähnlicher Form wie die gleichzeitig entstehenden stabilen citronengelben, meist am Ende schief abgeschnitten, dichroitisch (parallel am stärksten, senkrecht sehr schwach gefärbt bis farblos). Sie lösen sich manchmal bald wieder auf; manchmal aber dringt eine gelbe Nadel beim Fortwachsen in sie ein. Dann läßt sich an der allmählichen Farbänderung die schnelle Umwandlung in die stabile Modifikation sehr schön verfolgen. Bisweilen aber behält die orangefarbige Modifikation ihren Zustand selbst nach völligem Eintrocknen des Tropfens. BAUMHAUER (I). Spektroskopisch untersucht von LEVY (*a. a. O.*, 1460). — Ausgezeichnete Fluoreszenz. SCHAFARÍK. Die starke Fluoreszenz ist sehr schön gelbgrün (unter den untersuchten Doppelplato cyaniden bei der Verb. am schönsten und stärksten), beginnt im Spektrum vor F und geht bis ins Ultraviolette; von der Mitte

zwischen F und G bis etwas über  $H_2$  ziemlich gleich stark, ohne Unterbrechung der Lichtstärke. E. HAGENBACH (*Pogg. Jubelbd.* 1874, 313). Durch Ra-Strahlen sogleich nach Entfernung des Ra sehr lebhaft rein grüne Lumineszenz mit sehr ausgesprochener Polarisation; durch Röntgenstrahlen ebenso, mit deutlichen Spuren teilweiser Polarisation. Auch violettes Licht ruft lebhaft grüne deutlich polarisierte Lumineszenz hervor. [Einzelheiten im Original.] POCHETTINO. — Stark diamagnetisch. Maximum parallel der a-Achse. GROTH. — Bei  $100^\circ$  blaß rosenrot, bei  $150^\circ$  weiß und wasserfrei. SCHAFARİK; LEVY (*a. a. O.*, 1458); PETERS (I). Bei  $100^\circ$  gehen 3 Mol.  $H_2O$  fort (gef. nach (1) 13.14 und 13.05%, nach (3) 13.39; ber. 12.50). Beim schnellen Verdampfen einer konz. Lsg. auf h. Flächen wird die Verb. tief rosenrot. SCHAFARİK. Nach (2) bei  $100^\circ$  rotbraun, dann blau, bei  $180^\circ$  gelb, QUADRAT (II); nach (3) geht bei  $100^\circ$   $H_2O$  ab, bei  $140^\circ$  völlig fort unter Uebergang der Farbe in Rosenrot, Rötlichweiß und Weiß. QUADRAT (I). Ueber die Färbungen, die eine Lsg. auf Papier beim Erwärmen hervorbringt, s. J. SCHORAS (*Ber.* 3, (1870) 13). Die Fluoreszenz wird beim Erwärmen zunächst gelb, dann orange, HAGENBACH; die sehr starke wird schwach. LEVY. — L. in W., QUADRAT (II), nach (3) II. QUADRAT (I).

	nach		SCHAFARİK.		QUADRAT (II).		QUADRAT (I).	SCHAFARİK.
			(1)	(2)	(2)	(2)	(3)	(3)
Ca	40	9.26	9.13	9.24				9.32
Pt	198	45.83	45.14					45.47
4CN	104	24.08						
$5H_2O$	90	20.83	21.02	20.81	20.38		20.44	20.97
$CaPt(CN)_4 \cdot 5H_2O$	432	100.00						

Die Zahlen für Ca und Pt nach (2) und (3) von QUADRAT s. unter  $\alpha$ ). — Für  $Ca_3Pt_5(CN)_{22} \cdot 27H_2O$  ber. SCHAFARİK 10.49% Ca, 43.27 Pt, 21.24  $H_2O$ .

$a^2$ ) Mit Ammoniak. — S. unter  $a^1$ ,  $\alpha$ ) [S. 860].

$a^3$ ) Mit Methylaminen. — S. unter  $a^1$ ,  $\alpha$ ) [S. 860].

b)  $Ca_6Pt_5(CN)_{22} \cdot 27H_2O$  [?]. — S. die Darst. (3) unter  $a^1$ ,  $\beta^2$ ), die dazu gehörigen Eigenschaften und die Analysen unter  $a^1$ ,  $\alpha$ ) und  $a^1$ ,  $\beta^2$ ). — Hat die Formel von  $a^1$ ). SCHAFARİK.

C. *Ammoniumcalciumplatocyanid*.  $(NH_4)_2CaPt_2(CN)_8$ . — Tief gelb. MARTIUS (*Dissert.*; *Ann.* 117, (1860) 375). Gelbe Kristalle mit blauvioletter Oberflächenfarbe. [Kristallographische Angaben im Original.] GRAILICH.

D. *Calciumplatonitritoxalat* (?). — Bildet sich beim Zusammenbringen der Lsgg. der Bestandteile zunächst wohl wie die Ba-Verb. [S. 847], zers. sich aber schon in der Kälte nach wenigen Augenblicken unter Abscheidung von  $CaC_2O_4$ . M. VÉZES (*Bull. soc. chim.* [3] 25, (1901) 164).

E. *Calciumplatinichloridoxalat*. Bzw. *Calciumplatinidichlorooxalat*.  $CaPtCl_2(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ . — Aus der gelben ( $\alpha$ ) oder roten ( $\beta$ ) Modifikation von Calciumplatooxalat [ $\beta^2$ ) oder  $\alpha^1$ ] auf S. 859] durch Cl. — Dunkelgelbe Kriställchen. Etwas beständiger als das Na- und K-Salz. Sil. in Wasser. GREBE (*Dissert.*, 30); WERNER mit GREBE (*a. a. O.*, 385).

	WERNER mit GREBE.		
	( $\alpha$ )	( $\beta$ )	
Ca	6.77	6.8	6.68
Pt	32.9	31.5	31.80
Cl	12.05	12.1	11.19
$C_2O_4$	29.71	30.2	30.5
$H_2O$	18.57	19.9	19.7
$CaPtCl_2(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$	100.00	100.5	99.87



F. *Calciumplatinchloridcyanide*. a) *Calciumplatochloridcyanid*. — *Bzw.*

*Calciumplatocyanid* mit *Calciumchlorid*. — [Formel?] — Die Lsg. von B, a',  $\beta^2$ ) gibt mit überschüssigem  $\text{CaCl}_2$  beim Abdampfen klare glänzende sechsseitige Prismen des prismatischen Systems von blaß grünlichgelber, längs der Achse stark zeisiggrüner Durchsichtigkeitsfarbe, an den Prismenflächen mit hellblauem Diamantglanz, eine Verb. von  $\text{CaPt}(\text{CN})_4$  mit  $\text{CaCl}_2$ . QUADRAT (II).

b) *Calciumplatinichloridcyanid*.  $\text{CaPtCl}_2(\text{CN})_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . a) *Allein*. — *Bzw.*

*Chlorplatinidcyancalcium*.  $\text{Ca}(\text{CN})_4 \cdot \text{PtCl}_2$ . — Aus  $\text{CaPt}(\text{CN})_4$  und Cl. — Schwammige M. von weißen haarfeinen Nadeln. Bildet mit  $\text{CaCl}_2$  eine krist. Verb. [ $\beta$ ]. O. HOLST (*Lunds Årsskr.* [II] 10, (1873) VI, 38).

$\beta$ ) Mit *Calciumchlorid*. — Aus a) und  $\text{CaCl}_2$ . — Kristallinische kugelförmige Aggregate aus weißen glänzenden zeolithartig gruppierten Schuppen. HOLST.

G. *Calciumplatinbromidcyanid*.  $\text{CaPtBr}_2(\text{CN})_4 \cdot 7(?)\text{H}_2\text{O}$ . — *Bzw.* *Bromplatinidcyancalcium*.  $\text{Ca}(\text{CN})_4 \cdot \text{PtBr}_2$ . — Aus  $\text{CaPt}(\text{CN})_4$  und Br. — Saffrangelbe große dünne Kristalle. — Enthält nach der Best. des Pt (gef. 31.49%, ber. 31.42) wohl 7 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . HOLST.

IV. *Kaliumcalciumplato*cyanid.  $\text{K}_2\text{CaPt}_2(\text{CN})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . — Tief gelb. MARTIUS. Monoklin prismatisch.  $b\{010\}$  vorherrschend,  $a\{100\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $q\{10\bar{1}\}$ .  $(110) : (\bar{1}10) = 55^\circ 6'$ ;  $(10\bar{1}) : (100) = 69^\circ 55'$ ;  $(111) : (\bar{1}\bar{1}1) = 36^\circ 45'$ . (Ber. aus den Elementen des Strontiumsalzes.) Körperfarbe gelb mit violettem Schimmer, grüne Fluoreszenz. GRÄLICH. Fluoresziert gelb, beim Erwärmen orangefarbig und dann wieder gelb. E. HAGENBACH (*Pogg. Jubelbd.* 1874, 313).

## Platin und Magnesium.

I. *Platin und Magnesium allein und mit Stickstoff*. A. *Platinmagnesium*. — Die Darst. ist sehr schwierig, weil Mg-Dämpfe bei der angewandten Temp. fast völlig von dem Glas des Gefäßes und dem Porzellan des Schiffchens adsorbiert werden. In H konnte in einigen Stunden eine äußerst leicht zerreibliche Legierung von nahezu der Zus.  $\text{PtMg}_2$  erhalten werden. HODGKINSON, WARING u. DESBOROUGH (*Chem. N.* 80, (1899) 185). — Platiniertes Mg ist ein gutes Reduktionsmittel: Es reduziert alkoh. Nitrobenzol in einigen cem W. völlig zu Anilin. M. BALBO (*Ber.* 16, 694; *Dingl.* 249, 96; *C.-B.* 1883, 592).

B. *Magnesiumplatonitrit*.  $\text{MgPt}(\text{NO}_2)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . — Man zers.  $\text{BaPt}(\text{NO}_2)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{MgSO}_4$ , läßt das Filtrat kristallisieren und preßt ab. — Farblose wasserhelle glänzende sechsseitige monokline Prismen. L. F. NILSON (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 33, (1876) VII, 26 [1]; *Nova Acta Upsal.* [3] 9<sup>a</sup>, (1877) XV, 68 [II]; *J. prakt. Chem.* [2] 16, (1877) 257). Monoklin prismatisch.  $a : b : c = 0.6101 : 1 : 0.4101$ .  $\beta = 98^\circ 35.5'$ . Prismen von  $m\{110\}$  und  $b\{010\}$ , an den Enden  $q\{011\}$ , klein  $r\{101\}$ , selten  $i\{121\}$ .  $(110) : (\bar{1}10) = *62^\circ 12'$ ;  $(011) : (0\bar{1}1) = 44^\circ 09'$ ;  $(011) : (110) = *71^\circ 47'$ ;  $(011) : (\bar{1}10) = *85^\circ 40'$ ;  $(101) : (011) = 37^\circ 31'$ ;  $(121) : (101) = 32^\circ 15'$ ;  $(121) : (110) = 42^\circ 24'$ . Sehr vollkommen spaltbar nach b. H. TOPSÖE (*Krystallogr. Undersögelser over en Raekke Dobbelt-Platonitrit, Kopenhagen 1879; Danske Vidensk. Selsk. Forh.* 1879, 1; *Z. Kryst.* 4, (1880) 486). S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig 1908, II, 49). An der Luft und bei  $100^\circ$  beständig. Schwaches Glühen zers. und schwellt außerordentlich auf. Ll. in k. u. h. Wasser. NILSON. [Analyse auf S. 864.]

			NILSON.	
Mg	24	4.84	4.60	4.71
Pt	198	39.92	39.78	39.94
4NO <sub>2</sub>	184	37.10		
5H <sub>2</sub> O	90	18.14		
MgPt(NO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	496	100.00		
MgO+Pt	238	47.98	47.44	47.79

**II. Platin, Magnesium und Halogene. A. Magnesiumplatinchloride. a) Magnesiumplatochlorid. Magnesiumchloroplatinid.** MgPtCl<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O. — 1. Man sättigt unreine Chloroplatosäure mit MgCO<sub>3</sub> und dampft auf dem Wasserbade zur Trockne. Dabei scheidet sich auch beigemengtes Chloroplatinat ab. — Schief vierseitige oder unregelmäßige sechseckige Tafeln. Ziemlich luftbeständig. Gibt bei 100° nur hygroskopische Feuchtigkeit ab. Sll. in Wasser. NILSON (I, 14; II, 28; *J. prakt. Chem.* [2] 15, (1877) 273; *Bull. soc. chim.* [2] 27, (1877) 210).

			nach	NILSON.	
				(2)	
MgCl <sub>2</sub>	95	20.13		20.67	20.26
PtCl <sub>2</sub>	269	56.99		56.25	57.82
6H <sub>2</sub> O	108	22.88			
MgCl <sub>2</sub> ·PtCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	472	100.00			
MgSO <sub>4</sub> +Pt	318	67.37		67.52	68.16

b) **Magnesiumplatinchlorid. Magnesiumchloroplatinat.** MgPtCl<sub>6</sub>·xH<sub>2</sub>O. α) *Mit 6 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Aus der wss. Lsg. der Bestandteile beim freiwilligen Verdunsten. VON BONSDORFF (*Pogg.* 17, (1829) 250; 19, (1830) 337). Aus den ber. oder wechselnden Mengen der Bestandteile, bei etwas höherer Temp. als β) oder beim langsamen Abkühlen der gesättigten Lsg. bis auf etwa 20°. H. TOPSÖE (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* 1868, 145 [I]; *Arch. phys. nat.* [2] 35, 58; *J. B.* 1868, 273). Kann durch Umkristallisieren nicht gereinigt werden. H. PRECHT (*Z. anal. Chem.* 18, (1879) 515). — Rötlichgelbe regelmäßig sechseckige Säulen und zu seidenglänzenden Büscheln vereinigte Nadeln. VON BONSDORFF. Braungelbe kleine Kristalle. PRECHT. Hellgelbe undurchsichtige Kristalle mit gewöhnlich matten Flächen. Trigonal. α = 112° 10' (a : c = 1 : 0.5169). (100) : (010) = \*52° 43'. TOPSÖE (I). S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, 1906, I, 563). D. 2.437, Mol.-Vol. 222.5. H. TOPSÖE (*Arch. phys. nat.* [2] 45, (1872) 223; *C.-B.* 1873, 77 [III]). — Luftbeständig. VON BONSDORFF. Zerfällt an der Luft schnell unter Aufnahme von W. zu einem blaßgelben Pulver. TOPSÖE (III). Verliert beim Erhitzen 4 Mol. H<sub>2</sub>O und zerfällt zu einem gelbbraunen Pulver, das an der Luft wieder W. anzieht und die frühere Färbung zurückerhält, und das sich in W. unter Wärmeentwicklung löst. VON BONSDORFF. Gibt in abs. A. eine Lsg. mit 43.2% MgPtCl<sub>6</sub>, nach dem Trocknen bei 150° eine mit 37.8%. PRECHT. L. in 80% ig. A. (D.<sup>15</sup> 0.8035) und in Methylalkohol (D.<sup>17</sup> 0.790), wohl unter Dissoziation in MgCl<sub>2</sub> und PtCl<sub>4</sub>. Unl. in Aether. P. ROHLAND (*Z. anorg. Chem.* 15, (1897) 415). — Gef. 18.08% MgCl<sub>2</sub>, 61.09 PtCl<sub>4</sub>, 20.83 H<sub>2</sub>O (ber. 17.48, 62.61, 19.91). VON BONSDORFF.

β) *Mit 12 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Aus derselben Lsg. wie α) bei niedrigerer Temp. — Dunkler als α), mit spiegelnden Flächen. Trigonal. α = 106° 39' (a : c = 1 : 0.7057). r{100} mit a{101}, untergeordnet s{111}. (100) : (010) = \*66° 20'; (111) : (111̄) = 84° 51'. TOPSÖE (I). Positive Doppelbrechung. H. TOPSÖE u. C. CHRISTIANSEN (*Danske Skrifter* [5] 9, (1873) 623; *Ann. Chim. Phys.* [5] 1, (1874) 42). S. a. GROTH (*a. a. O.*, 566). D. 2.060, Mol.-Vol. 315.3. TOPSÖE (III, 17). Luftbeständig. Zerfällt bei 100° unter Verlust von 6 Mol. H<sub>2</sub>O (gef. 17.24%, ber. 16.59) zu hellgelbem Pulver von α). — Gef. 3.70% Mg, 29.80 Pt, 32.72 Cl (ber. 3.69, 30.41, 32.72). TOPSÖE (I).

**B. Magnesiumplatosulfitchlorid**  $\text{MgPt}_2(\text{SO}_3)_2\text{Cl}_2$ . *Allein oder mit Ammoniumchlorid?* — Hat die Formel  $(\text{Cl.Pt.SO}_3)_2\text{Mg}$ . K. BIRNBAUM (*Ann.* 159, (1871) 118). — S. M. JÖRGENSEN (*ds. Handb.*, 6. Aufl., III, 1182) nimmt in der Verb. noch 2 Mol.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  an. — Wie das Ca-Salz. — Prachtvoll atlasglänzend. — Enthält auf 2 At. Pt 1 At. Mg. BIRNBAUM.

**C. Magnesiumplatinibromid. Magnesiumbromoplatinat.**  $\text{MgPtBr}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . — Krist. ungemein leicht beim Erhalten oder Verdunsten neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in rubinroten großen Kristallen. TOPSÖE (I, 133). Dunkelscharlachrote Säulen. VON BONSDORFF (*Pogg.* 19, (1830) 343). Trigonal.  $a = 103^\circ 54'$  ( $a:c = 1:0.6974$ ). Rhomboeder  $r\{100\}$ , mit  $a\{10\bar{1}\}$  und  $t\{11\bar{1}\}$ .  $(100):(010) = 65^\circ 48'$ ,  $(11\bar{1}):(1\bar{1}1) = 85^\circ 16'$ . TOPSÖE (I). Positive Doppelbrechung. TOPSÖE u. CHRISTIANSEN. S. a. GROTH (*a. a. O.*, 567). D. 2.802, Mol.-Vol. 327.4. TOPSÖE (III, 17). — Ziemlich luftbeständig. VON BONSDORFF; TOPSÖE (I). Zerfällt neben  $\text{CaCl}_2$  unter Verlust von 5 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (gef. 12.66%, ber. 11.77) schnell zu einem orangeroten Pulver und behält dann bei  $120^\circ$  konstantes Gew. Der Rest des  $\text{H}_2\text{O}$  wird unter Zers. und dunkelbrauner Färbung bei  $180^\circ$  abgegeben. — Gef. 3.37% Mg, 21.55 Pt, 52.40 Br (ber. 2.62, 21.53, 52.32). TOPSÖE (I).

**D. Magnesiumplatinijodid. Magnesiumjodoplatinat.**  $\text{MgPtJ}_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . — Darst. entsprechend der des Ca-Salzes [s. 854]. — Krist. ungemein leicht in großen selten symmetrisch ausgebildeten Kristallen. Trigonal.  $a = 72^\circ 6'$  ( $a:c = 1:1.8700$ ). Rhomboeder  $r\{100\}$  mit untergeordnetem  $d\{110\}$ ,  $a\{10\bar{1}\}$ ,  $c\{111\}$ .  $(100):(010) = 103^\circ 36'$ ;  $(100):(111) = 65^\circ 9'$ . H. TOPSÖE (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* 2, (1869) 88 [II]; *Arch. phys. nat.* [2] 38, 297; *J. B.* 1870, 388). S. a. GROTH (*a. a. O.*, 565). D. 3.458, Mol.-Vol. 302.3. TOPSÖE (III). — Gef. (im Mittel) 2.27% Mg, 16.88 Pt, 66.95 J (ber. 2.09, 17.24, 66.53). TOPSÖE (II).

**E. Magnesiumplatonitritjodid.**  $\text{MgPt}(\text{NO}_2)_2\text{J}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . — Man konz. die aus  $\text{BaPt}(\text{NO}_2)_2\text{J}_2$ -Lsg. und  $\text{MgSO}_4$ -Lsg. erhaltene filtrierte Lsg. bei  $60^\circ$ . Abpressen. — Gelbe große sehr dünne Blätter. L. F. NILSON (*Nova Acta Upsal.* [3] 10, (1879) XVI, 19 [I]; *J. prakt. Chem.* [2] 21, (1880) 189). Monoklin prismatisch.  $a:b:c = 0.4890:1:0.3724$ .  $\beta = 99^\circ 29'$ . Dünn tafelig nach  $b\{010\}$  mit meist rundlich ausgebildeten Randflächen von  $q\{011\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $d\{101\}$  klein.  $(110):(010) = 64^\circ 15'$ ;  $(011):(010) = 69^\circ 50'$ ;  $(011):(1\bar{1}0) = 90^\circ 36'$ ;  $(101):(110) = 51^\circ 56'$ . Vollkommen spaltbar nach  $b\{010\}$ , unvollkommen nach  $q$ . Ebene der optischen Achsen senkrecht zu  $\{010\}$ . Erste Mittellinie senkrecht zu  $b$ , um  $40^\circ$  im stumpfen Winkel  $\beta$  gegen die  $c$ -Achse geneigt; sehr großer Achsenwinkel. P. GROTH (bei NILSON (II, 43); *Z. Kryst.* 4, (1880) 499). S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig 1908, II, 51). — An feuchter Luft beständig; verwittert an trockner. Verliert bei  $100^\circ$  unter Schwärzung das  $\text{H}_2\text{O}$ . Der erhaltene Rückstand ist wegen teilweiser Zers. in  $\text{Mg}(\text{NO}_2)_2$  und  $\text{PtJ}_2$  nicht mehr völlig l. in W. Sll. in W. Die Lsg. zers. sich beim Eindampfen auf dem Wasserbade teilweise. NILSON.

NILSON.

Mg	24	3.37	3.39	3.34
Pt	198	27.81	27.55	27.64
$2\text{NO}_2$	92	12.92		
$2\text{J}$	254	35.67		35.24
$8\text{H}_2\text{O}$	144	20.23		20.86

$\text{MgPt}(\text{NO}_2)_2\text{J}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	712	100.00		
$\text{MgSO}_4 + \text{Pt}$	318	44.66	44.53	44.34

III. Platin, Magnesium und Kohlenstoff. A. *Magnesiumplatooxalat*. MgPt(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O. — Bzw. MgC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Pt·6H<sub>2</sub>O. — *Dunkle Modifikation*. — Darst. s. bei H<sub>2</sub>Pt(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O [S. 336]. — Braune kupferglänzende Nadeln. Verliert bei 100° 5½ Mol. H<sub>2</sub>O. — Gef. 4.29% Mg, 39.07 Pt, 19.19 H<sub>2</sub>O (ber. 4.77, 38.77, 19.68). H. G. SÖDERBAUM (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 42, (1885) X, 33).

B. *Magnesiumplatincyande*. a) *Magnesiumplatoocyande*. a<sup>1</sup>) MgPt(CN)<sub>4</sub>. a) *Allein*. — [Hierher gehört jedenfalls auch Verb. b.)] — Bibliographie bei H. C. BOLTON (*Am. Chemist* 2, (1872) 370).

a<sup>1</sup>) *Wasserfrei*. — Durch Erhitzen — 1. von α<sup>2</sup>) nach Darst. (1) [a] oder (3) [b] auf 280°, B. QUADRAT (*Ber. Wien. Akad.* [II] 3, (1849) 10; *Ann.* 70, (1849) 305 [III]), — 2. von α<sup>3</sup>) auf 200°, F. M. BAUMERT bei B. QUADRAT (*Ann.* 65, (1848) 250 [II]), auf 200° bis 230°, C. A. MARTIUS (*Über die Cyanverbb. der Platinmetalle, Dissert., Göttingen* 1860), G. WERTHER (*J. prakt. Chem.* 76, (1859) 187), — 3. von α<sup>4</sup>) auf 230°, WERTHER, — 4. von α<sup>6</sup>) auf 200° (angewendet 235° und 240°), A. SCHAFARİK (*Ber. Wien. Akad.* [II] 17, (1855) 57; *J. prakt. Chem.* 66, (1855) 408), auf 230°. W. PETERS (*Z. anorg. Chem.* 77, (1912) 170 [I]). — Gelb, BAUMERT, farblos bis orange gelb, MARTIUS, WERTHER, orange. PETERS (I); SCHAFARİK; WERTHER; L. A. LEVY (*J. Chem. Soc.* 93, (1908) 1459). Fluoresziert nicht. LEVY. — Addiert in NH<sub>3</sub> (im Eudiometer), unter Weißwerden, 3 bzw. 4.5 Mol. (gef. 2.875 bzw. 4.602), behält davon in der Leere 2 (gef. 2.055 und 2.116) und nimmt dann von neuem 4 (gef. 4.089 und 3.939) auf. PETERS (I). Von CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> werden unter Weißfärbung langsam 4 Mol. (gef. 3.934) addiert, in der Leere behalten (gef. 3.891 Mol.) und dann in NH<sub>3</sub> noch 2 Mol. (gef. 2.191) aufgenommen. Von (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH werden unter Weißfärbung schnell addiert bis 3 Mol. (gef. 2.338 bzw. 2.901), in der Leere behalten 2 (gef. 2.216 bzw. 1.917), dann von neuem aufgenommen 4 (gef. 4.050 bzw. 3.976). W. PETERS (*Z. anorg. Chem.* 89, (1914) 196, 202). L. in ziemlich viel h. abs. Alkohol. SCHAFARİK.

	QUADRAT.		BAUMERT.	
	nach	(1, a)	(1, b)	(2)
Mg	7.42	8.03	7.71	7.38
Pt	60.60	59.68	60.07	60.51
CN	31.98			59.81
MgPt(CN) <sub>4</sub>	100.00			

Aus den für α<sup>6</sup>) gef. Werten ber. sich für α<sup>1</sup>): 7.75, 7.46 und 7.28% Mg, sowie 58.21, 58.56 und 58.89 Pt, während die Formel 7.36 sowie 60.74 verlangt. Der Gehalt an Pt nähert sich dem der wasserfreien Verb. a<sup>2</sup>) (ber. 58.03%, dagegen 8.44 Mg). SCHAFARİK.

α<sup>2</sup>) *Mit fraglichem Wassergehalt*. — S. a. α<sup>6</sup>). — 1. Man gibt überschüssiges MgCO<sub>3</sub> zu H<sub>2</sub>Pt(CN)<sub>4</sub>-Lsg., erwärmt, filtriert und dampft ein. B. QUADRAT (*Ann.* 63, (1847) 190 [I]). [Analyse s. bei α<sup>1</sup>.] — 2. Aus MgSO<sub>4</sub> und BaPt(CN)<sub>4</sub>. L. A. LEVY (*J. Chem. Soc.* 93, (1908) 1456). — 3. Aus CuPt(CN)<sub>4</sub> wie Mg<sub>6</sub>Pt<sub>5</sub>(CN)<sub>22</sub> [s. unter a<sup>2</sup>]), nur wird mit A. statt mit A.-Ae.-Gemisch ausgezogen. QUADRAT (III). [Analyse bei α<sup>1</sup>.] — Nach (1) mehr rosenrot, sonst von gleicher Form wie a<sup>2</sup>). QUADRAT (I). Nach (2) rote, grün-metallisch reflektierende Kristalle. LEVY. Nach (3) aus konz. A. zuerst farblose durchsichtige Nadeln, die in dem Maße, wie der A. verdunstet, schwefelgelb und endlich fleischrot werden; aus der h. gesättigten Lsg. blutrote Kristalle. Kristallform wie bei a<sup>2</sup>). Wird beim Erhitzen schwefelgelb, später braun. QUADRAT (III). — Enthält nach dem Trocknen bei 140° noch 12.19% H<sub>2</sub>O. QUADRAT (I).

α<sup>3</sup>) *Mit 2 Mol. H<sub>2</sub>O*. — 1. Aus α<sup>4</sup>) und α<sup>6</sup>) bei 150°, MARTIUS, WERTHER; aus α<sup>6</sup>) bei 100°, SCHAFARİK, bei 110° [statt α<sup>6</sup>) wurde a<sup>2</sup>) angenommen]. BAUMERT.

— 2. Aus der Lsg. von bei 130° getrocknetem  $\alpha^2$ ) in 5 T. sd. abs. A. beim Erkalten. MARTIUS. Aus scharf entwässertem  $\alpha^3$ ) in ziemlich viel abs. h. A. SCHAFAŘIK. — Nach (1) farblos, WERTHER; weiß. BAUMERT. Nach (2) weiße seidenglänzende Nadeln. MARTIUS; WERTHER. Weiß. LEVY (*a. a. O.*, 1459). Weiße atlasglänzende zarte verwebte Fasern. SCHAFAŘIK. Fluoresziert nicht. WERTHER; LEVY. — Wird an der Luft bald gelb [ $\alpha^4$ ?] und zieht sich endlich zu karminroten goldglänzenden Kristallkrusten [ $\alpha^6$ ?] zusammen. SCHAFAŘIK. Verliert das H<sub>2</sub>O bei 100° nicht, BAUMERT; erst bei 200° bis 230°. WERTHER; BAUMERT; MARTIUS.

$\alpha^4$ ) Mit 5 Mol. H<sub>2</sub>O. — Diese Formel hat Verb.  $\alpha^5$ ). WERTHER. — 1. Aus  $\alpha^3$ ) bei 30° bis 40°. SCHAFAŘIK. — 2. Nach einer der Methoden unter  $\alpha^6$ ). Am besten: Man läßt eine gesättigte alkoh. Lsg. langsam über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verdunsten. WERTHER. — 3. Man verdunstet die k. gesättigte Lsg. von  $\alpha^1$ ) in abs. A. auf einer flachen Schale in w. trockner Luft. SCHAFAŘIK. — Gelbe ziemlich große lange platte Prismen. WERTHER. Gelblich grün. LEVY (*a. a. O.*, 1459). Citronengelbe rektanguläre charakteristisch fächerförmig gruppierte Blätter mit schön blauem Flächenschiller. Nach (3). SCHAFAŘIK. Vielleicht bestehen wie beim Ba-Salz zwei Modifikationen. LEVY (*a. a. O.*, 1456). Fluoresziert unter blauem Kobaltglas mit ebenso kräftig grünem Licht wie das Ba-Salz, zeigt aber im diffusen Tageslicht keinen bläulichen Flächenschimmer. WERTHER. Starke Fluoreszenz. LEVY (*a. a. O.*, 1459). — Völlig luftbeständig. Verliert bei 100° bis 160° 3 Mol. H<sub>2</sub>O (gef. 12.6 und 12.4%, ber. 12.99). — Gef. H<sub>2</sub>O-Rest (2 Mol.) 8.7 und 8.78 (ber. 8.66). Der von WESELSKY für  $\alpha^5$ ) gef. H<sub>2</sub>O-Gehalt paßt besser für  $\alpha^4$ ). WERTHER.

$\alpha^5$ ) Mit 6 Mol. H<sub>2</sub>O [?]. — Ist  $\alpha^4$ ). WERTHER. — Aus der h. gesättigten wss. Lsg. bei höchstens 45° bis 50°, oder aus der kalt gesättigten Lsg. in abs. A. im Exsikkator. Man trocknet sofort auf Papier im Luftbad bei 45°. — Citronengelbe Kristalle, im auffallenden Licht mit blauem Flächenschiller. Wird bei 100° weiß, bei 200° orangefarbig. Ll. in W., A. und einem Gemisch von A. und Aether. P. WESELSKY (*Ber. Wien. Akad.* [II] 20, (1856) 285).

	WESELSKY.	
Mg	24	5.537
Pt	197.4	45.547
4CN	104	23.997
6H <sub>2</sub> O	108	24.919
		22.563
MgPt(CN) <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O	433.4	100.000
		6.112
		45.511
		6.024
		45.271
		22.733

$\alpha^6$ ) Mit 7 Mol. H<sub>2</sub>O. — [Hier sind auch die kristallographischen und optischen Angaben der Prodd. eingeordnet, für die kein H<sub>2</sub>O-Gehalt angegeben ist.] — 1. Man sättigt sd. H<sub>2</sub>Pt(CN)<sub>4</sub> mit MgCO<sub>3</sub>, nicht Mg(OH)<sub>2</sub>. [Vgl. (1) unter  $\alpha^2$ .] — 2. Man dampft die Lsgg. von K<sub>2</sub>Pt(CN)<sub>4</sub> und MgSO<sub>4</sub> ein und zieht mit A. aus. [Vgl. a. Darst. (2) von  $\alpha^2$ .] — 3. Man fällt BaPt(CN)<sub>4</sub>-Lsg. mit MgSO<sub>4</sub> in kleinem Ueberschuß, verdampft die abgeklärte Fl., zieht den Rückstand mit abs. A., dem etwas Ae. beigemischt ist, aus, verdampft den Auszug, löst den Rest in W., filtriert, verdunstet in der Leere über konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und trocknet an der Luft. SCHAFAŘIK. [Vgl. a. Darst. (1) von  $\alpha^2$ .] — Rinden von tetragonalen Prismen mit Endflächen und seltenen Flächen der Nebenpyramiden, von 2 bis 4 mm Dicke. im zurückgeworfenen Lichte dunkel metallisch-grünblau. SCHAFAŘIK. Rote Körper-, grün metallische Oberflächenfarbe. H. BAUMHAUER (*Z. Kryst.* 44, (1908) 24); L. A. LEVY (*J. Chem. Soc.* 93, (1908) 1459). S. a. WALTHER (*Die Oberflächen- und Schillerfarben*, Braunschweig 1895; *Z. Kryst.* 28, (1897) 632). Blut- bis karminrote rosettenförmig gruppierte viergliedrige Prismen mit metallisch-grünem Schiller auf den Seitenflächen, dunkellasur-

blauem auf den Endflächen. W. HAIDINGER (*Haidingers Ber.* 2, (1847) 98; *Pogg.* 70, (1847) 575; 71, (1847) 328). Das Lasurblaue ist auf allen Kristallflächen unter allen Azimuten vorhanden, aber stets senkrecht auf die Einfallebenen polarisiert; der grasgrüne Goldschiller ist senkrecht auf die Achse polarisiert. HAIDINGER. Bestätigt von E. LOMMEL (*Wied. Ann.* 8, (1879) 634; s. a. 9, (1880) 108; *Erlanger Ber.* 12, (1880) 27). Die kristallographische Hauptachse fällt mit der Achse der kleinsten optischen Elastizität zusammen. A. DESCLOIZEAUX (*Ann. Min.* [5] 11, (1857) 301). Mittlerer Brechungsindex  $n = 1.547$  (B), 1.548 (C), 1.553 (D), W. J. GRAILICH (*Kryst. opt. Unterss., Wien und Olmütz* 1858, 112), = 1.363 (C), 1.294 (D), 1.141 (E), 0.974 (F), 0.902 (G). G. HORN (*N. Jahrb. Miner., Beil.* 12, (1898) 269). Anomale Dispersion. KUNDT (*Pogg.* 143, (1871) 267). Positive Doppelbrechung. BAUMHAUER. S. a. KUNDT bei BAUMHAUER. Im durchgehenden Licht dichroitisch; der ordentliche Strahl erscheint hell karminrot, der außerordentliche dunkel blutrot. LOMMEL. Spektroskopisch untersucht von LEVY (*a. a. O.*, 1460). Weitere optische Angaben bei W. HAIDINGER (*Pogg.* 77, 89; *J. B.* 1849, 122; *Ber. Wien. Akad.* [II] 8, (1852) 108; 15, 83; *J. B.* 1855, 51). Sehr starke rote, STOKES (*Phil. Trans.* 1853, 396; *Pogg.* 96, (1855) 541), pleochroitische Fluoreszenz. LOMMEL. Die sehr schön rote Fluoreszenz geht etwa mehr als die des Chlorophylls ins Orange, beginnt im Spektrum bei etwa 160 (45), zeigt bei D ein erstes, bei F ein zweites und bei H<sub>1</sub> ein drittes Maximum und wird beim Erwärmen ziegelrot, dann gelbgrün. E. HAGENBACH (*Pogg. Jubelbd.* 1874, 313). Fluoresziert nicht. LEVY. Die Fluoreszenz hängt stark vom H<sub>2</sub>O-Gehalt ab. WERTHER (*J. prakt. Chem.* 76, (1859) 187). Ueber die Fluoreszenz s. a. W. J. GRAILICH (*Verh. Akad. Pressburg* 2, (1857) 11; *Ber. Wien. Akad.* [II] 27, 3; *J. B.* 1858, 3); C. B. GREISS (*Pogg.* 106, 645; *J. B.* 1859, 275). Durch Ra- (oder Röntgen-)Strahlen sogleich nach Entfernung des Ra scharlachrote Lumineszenz, die nur sehr wenig polarisiert ist. A. POCHETTINO (*Atti dei Linc. Rend.* [5] 14, (1905) I, 506). Fluoresziert unter der Einw. von Ra nicht. LEVY (*a. a. O.*, 1456). — Orientierung der Wärmeleitfähigkeit: V. VON LANG (*Ber. Wien. Akad.* [II] 54, (1866) 163; *Pogg.* 135, 34; *J. B.* 1868, 58). — Beim Erwärmen geht die rote Farbe in Gelb über, wobei zugleich Fluoreszenz erlangt wird. Bei noch weiterem Erwärmen fast farblos. GREISS. Die roten Kristalle fangen bei 45.5° an, in lange gelbe Nadeln mit bläulichem Oberflächenschimmer überzugehen; bei 46.5° bilden sich auch hell grüne Kristalle, in die mit der Zeit die anderen sich umwandeln. Sie werden bei 87° langsam zu weißen, bleiben neben diesen bei langsamem Steigen der Temp. auf 98° (in einer Stunde) bestehen, verschwinden bei 98° schnell. In den gesättigten Lsgg. treten bei 20° bis 100° vier Hydrate auf, die sich durch ihre lebhafte Färbung voneinander unterscheiden. [Weiteres im Original.] H. BARON BUXHOEVEN u. G. TAMMANN (*Z. anorg. Chem.* 15, (1897) 319). S. a. TAMMANN (*Wied. Ann.* 63, (1897) 16). Ein mit der Lsg. getränkter und dann getrockneter Str-ifen Papier wird beim Erhitzen farblos (durch Abgabe von H<sub>2</sub>O) und beim Erkalten wieder rot. J. SCHORAS (*Ber.* 3, (1870) 13). Ueber die Farbumwandlung beim Erwärmen s. a. R. BÖTTGER (*J. B. Physik. Ver.* 1877/78, 14; *C.-B.* 1879, 720). Anwendung zur Veranschaulichung der Dissociation eines wasserhaltigen Salzes in wss. Lsg. bei O. LEHMANN (*Z. Kryst.* 12, (1887) 377; *J. B.* 1886, 504), als sympathetische Tinte bei M. HIMLY, F. LEISER u. J. BARDTHOLDT (*Ber.* 21, (1888) 205). — Wird bei 30° bis 40° schwefelgelb [s. α<sup>4</sup>], bei 100° blaß rosenrot, fast weiß unter Verlust von 5 Mol. H<sub>2</sub>O (gef. 18.25, 18.48, 18.45 u. 18.30%; ber. 19.91) [s. α<sup>3</sup>], bei 200° orangefarbig [s. α<sup>1</sup>]. SCHAFARÍK. Geht bei 150° in α<sup>3</sup> über. WERTHER. Verändert sich bei heller Rotglut im bedeckten Tiegel nicht, verglimmt im offenen wie Zunder. SCHAFARÍK. Ll. in W., A. und Aether. SCHAFARÍK.

		nach		SCHAFARÍK.			WERTHER.	
				(3)				
2Mg	24	5.31	5.79	5.53	5.36		5.04	
Pt	198	43.81	43.48	43.96	43.37		43.30	
4CN	104	23.01						
7H <sub>2</sub> O	126	27.87	25.30	24.93	26.35	26.74	27.92	
						27.92	27.47	

β) *Mit Ammoniak.* — S. unter α<sup>1</sup>).

γ) *Mit Ammoniumcyanid.*  $(\text{NH}_4)_2\text{MgPt}_2(\text{CN})_8, 6\text{H}_2\text{O}$ . — Dargestellt von SCHRÖTTER. — Kirschrote stark fluoreszierende Kristalle. L. DITSCHNEBER (*Ber. Wien. Akad.* [II] 50, (1864) 375). Rhombisch bipyramidal.  $a:b:c = 0.3949:1:0.6623$ . Große Bipyramiden mit  $c\{001\}$ , klein  $m\{110\}$ .  $(111):(001) = *63^\circ 40'$ ;  $(111):(\bar{1}\bar{1}) = *38^\circ 26'$ ;  $(111):(\bar{1}\bar{1}) = 112^\circ 58'$ ;  $(110):(\bar{1}\bar{1}0) = 43^\circ 6'$ . Nach Messungen von DITSCHNEBER: RAMELSBERG (*Handb. Kryst., Leipzig 1882*, II, 25). — S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig 1906*, I, 414).

δ) *Mit Methylaminen.* — S. unter α<sup>1</sup>).

ε) *Mit Glycerin.*  $\text{MgPt}(\text{CN})_4, \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3, 5\text{H}_2\text{O}$ . — Monoklin prismatisch.  $a:b:c = 0.9654:1:0.4924$ .  $\beta = 94^\circ 4'$ . Prismen von  $m\{110\}$  mit schmalen  $a\{100\}$  und  $b\{010\}$ , am Ende  $c\{001\}$ , seltener mit  $q\{011\}$ .  $(110):(\bar{1}\bar{1}0) = *87^\circ 50'$ ;  $(110):(001) = *87^\circ 4'$ ;  $(011):(0\bar{1}\bar{1}) = *52^\circ 19'$ ;  $(100):(001) = 85^\circ 56'$ . Deutlich spaltbar nach c. Negative Doppelbrechung. Ebene der optischen Achsen für Li-Licht senkrecht auf  $b$ ,  $2E = 17^\circ 25'$ ; für Na-Licht und brechbare Strahlen parallel  $b$ ,  $2E = 28^\circ 8'$  Na,  $55^\circ 40'$  Tl. Brechungsindex  $\beta = 1.584$  Na, 1.589 Tl, 1.598 bis 1,606 für Blau. Die erste Mittellinie im stumpfen Winkel  $\beta$  bildet mit der c-Achse folgende Winkel: Linie A:  $24^\circ$ , B:  $26\frac{1}{2}^\circ$ , C:  $28^\circ$ , D:  $30^\circ$ , E:  $36^\circ$ , b:  $40^\circ$ , F:  $46\frac{1}{2}^\circ$ , G:  $68^\circ$ . REUTER; bei GROTH (*a. a. O.*, 406).

a<sup>2</sup>)  $\text{Mg}_6\text{Pt}_5(\text{CN})_{22}, 19\text{H}_2\text{O}$  [?]. — Nach den hier folgenden Darstt. erhielten E. A. HADOW (*Chem. Soc. Quart. J.* 13, (1860) 108) und SCHAFARİK die Verb. a<sup>1</sup>, α<sup>6</sup>). — 1. Man versetzt eine Lsg. der Ba-Verb. [die nach SCHAFARİK  $\text{BaPt}(\text{CN})_4$  ist, vgl. S. 844 u. 847] mit überschüssigem  $\text{MgSO}_4$ , filtriert, dampft ein, zieht mit einem Gemisch von A. und Ae. aus, läßt langsam verdunsten und trocknet an der Luft. — 2. Man verdampft die Lsg. der K-Verb. mit der von  $\text{MgSO}_4$  zur Staubbrocke und verfährt weiter wie bei (1). — Kristalle, die häufig zu Rosetten gruppiert sind; im durchfallenden Licht mannigfaltig karminrot, im zurückgeworfenen grün und blau metallisch. Bei den in großen Schalen mit breiter Oberfläche sich ausscheidenden Zusammenhäufungen zeigen die äußeren fast horizontal liegenden Kristalle ihre metallisch glänzenden Seitenflächen, die nahezu senkrecht stehenden mittleren das Lasurblau der Endflächen. Ein Tropfen der Lsg. gibt beim schnellen Abdampfen auf einem Uhrglas einen grünen, metallisch glänzenden, in der Durchsicht roten Ueberzug. B. QUADRAT (*Ann.* 63, (1847) 175). Rote zarte quadratische Säulen, mit prachtvollem grünlichgelben Metallglanz nach gewissen Richtungen, in der Richtung der Achse mit karminroter, senkrecht darauf mit blutroter Farbe durchsichtig. Im polarisierten Lichte der dichroskopischen Lupe werfen die Seitenflächen das Licht mit grünem Metallglanz zurück und die Endflächen mit dunklem Lasurblau. W. HÄIDINGER (*Pogg.* 68, (1846) 302; s. a. *Ber. Wien. Akad.* 2, (1849) 20; 8, (1852) 108). Beim Zerdrücken der Kristalle auf einer glatten Spiegelfläche mit einem glatten Messer erhält man ein karminrotes Pulver. Seine glatte Fläche gibt in der dichroskopischen Lupe im unteren Bilde das Lasurblau, das beim Befeuchten mit W. sogleich verschwindet. Nach dem Verdunsten des W. bleibt eine glänzende metallisch grüne Schicht, die bei durchfallendem Lichte karminrot ist und im Dichroskop ein gelbgrünes oberes und ein blaigrünes metallglänzendes unteres Bild liefert. Die Lsg. dieser Kristalle in W. ist farblos. GOTTLIEB bei HÄIDINGER. Quadratische Prismen, einige kombiniert mit einer diagonalen Pyramide. [Näheres im Original.] SPRINGER bei QUADRAT. — Wird bei  $35^\circ$  blaß gelb, bei  $100^\circ$  weiß, dann beim Befeuchten mit W. an der Oberfläche wieder metallisch glänzend und in der Durchsicht rot. Verliert bei  $100^\circ$  11 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (gef. 18.69%), den Rest (gef. 14.57%) erst bei höherer Temp. Sll. in W. (1 T. in 3.4 T. von  $16^\circ$ ) zur fast farblosen, nur schwach gelblichen Lsg. — Gef. in der wasserfreien Verb. 8.7% Mg, 57.8 Pt, 33.2 CN (ber. 8.8, 57.8, 33.4). QUADRAT. Die obige Formel verlangt 48.34% Pt (5% mehr als gef.) und 16.70  $\text{H}_2\text{O}$ . Den von QUADRAT gef. 33.26  $\text{H}_2\text{O}$  würde  $\text{Mg}_6\text{Pt}_5(\text{CN})_{22}, 47\text{H}_2\text{O}$  (ber. 33.15  $\text{H}_2\text{O}$ ) entsprechen. Diese Formel ergibt aber nur 38.80 Pt. SCHAFARİK.

b) *Verbindung des dreiwertigen Platins.*  $\text{MgPt}(\text{CN})_5, 7\text{H}_2\text{O}$ . — Wie bei der Li-Verb. [S. 818]. Behandelt man die Lsg. von  $\text{MgPt}(\text{CN})_4$  mit  $\text{HNO}_3$ , so erhält man jedesmal Kristalle von anderem Aussehen, Gemenge von  $\text{MgPt}(\text{CN})_4$  mit ganz wenig  $\text{MgPt}(\text{CN})_5$ . [Näheres im Original.] — Schwärzlich violette samtartige M. aus mkr. kleinen Nadeln. Wird bei  $100^\circ$  grau violett, bei  $160^\circ$  zeisiggrün, bei  $180^\circ$  weiß. Ll. in W., A. und einem Gemenge von A. und Ae. Unl. in Ae.  $\text{HNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zers. — Gef. 5.344% Mg, 42.35 Pt, 25.213  $\text{H}_2\text{O}$  (ber. 5.027, 41.349, 26.393). P. WESELSKY (*Ber. Wien. Akad.* [II] 20, (1856) 282; *J. prakt. Chem.* 69, (1856) 284).

c) *Magnesiumplatinichloridcyanid.*  $\text{MgPtCl}_2(\text{CN})_4, x\text{H}_2\text{O}$ . — *Bzw. Chlorplatinidcyanmagnesium.*  $\text{Mg}(\text{CN})_4, \text{PtCl}_2$ . — Aus  $\text{MgPt}(\text{CN})_4$  und Cl. — Weiße schwach gelbstichige kleine wenig deutliche sl. Kristalle. N. O. HOLST (*Lunds Arsskr.* [II] 10, (1873) VI, 38).

d) *Magnesiumplatinibromidcyanid.*  $\text{MgPtBr}_2(\text{CN})_4, x\text{H}_2\text{O}$ . — *Bzw. Bromplatinidcyanmagnesium.*  $\text{Mg}(\text{CN})_4, \text{PtBr}_2$ . — Aus  $\text{MgPt}(\text{CN})_4$  und Br. — Gelbe kleine undeutliche sl. Kristalle. HOLST.

IV. *Platin, Magnesium und Kalium.* *Kaliummagnesiumplatocyanid.*  $\text{K}_2\text{MgPt}_2(\text{CN})_8, 7\text{H}_2\text{O}$ . — Man behandelt den Verdampfungsrückstand einer Lsg. von  $\text{MgSO}_4$  und  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$  mit schwachem A. [mit Ae.-A., SCHAFARÍK]. So [spurenweise, SCHAFARÍK] neben  $\text{MgPt}(\text{CN})_4, 7\text{H}_2\text{O}$ . E. A. HADOW (*Chem. Soc. Quart. J.* 13, (1860) 108). Blaßrote monokline Kristalle mit lasurblauer Oberflächenfarbe. HADOW. [S. a. HAIDINGER; SCHAFARÍK.] Farblose Prismen. A. RICHARD u. A. BERTRAND (*Bull. soc. chim.* [2] 34, (1880) 630). Triklin. Pseudohexagonale Prismen von  $m\{110\}$ ,  $\mu\{1\bar{1}0\}$ ,  $b\{010\}$ , am Ende  $c\{001\}$ ,  $\omega\{1\bar{1}1\}$ ,  $o\{111\}$ . Beobachtet:  $(110):(010) = 64^\circ 24'$ ;  $(1\bar{1}0):(0\bar{1}0) = 63^\circ 37'$ ;  $(110):(001) = 87^\circ 10'$ ;  $(1\bar{1}0):(001) = 79^\circ 36'$ ;  $(1\bar{1}1):(001) = 40^\circ 53'$ ;  $(111):(1\bar{1}1) = 37^\circ 53'$ ;  $(1\bar{1}1):(0\bar{1}0) = 75^\circ 43'$ ;  $(010):(001) = 104^\circ 14'$ . Kirschrote Körperfarbe, Oberflächenfarbe der senkrechten Flächen blau; schwache rötliche Fluoreszenz. W. J. GRALICH (*Kryst. opt. Unterss., Wien und Olmütz* 1858, 120). S. a. GROTH (*a. a. O.*, 414). Kristallographische Daten auch bei RICHARD u. BERTRAND. Gut und leicht spaltbar. Härte sehr gering. Senkrecht zur Hauptachse beobachtet man unter dem Polarisationsmikroskop mit konvergentem Licht runde farbige von einem schwarzen Kreuz durchzogene Ringe. RICHARD u. BERTRAND. — Verliert bei  $100^\circ$  5 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , den Rest erst bei höherer Temp. Umkristallisieren, selbst aus einer überschüssiges  $\text{MgPt}(\text{CN})_4$  enthaltenden Lsg., zers. leicht; es schießt nur  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$  an. HADOW.

		HADOW.	
K	9.36	9.41	
Mg	3.00	3.02	
Pt	47.54	47.2	47.1
CN	24.97		
$2\text{H}_2\text{O}$	4.32	4.40	
$5\text{H}_2\text{O}$	10.81	10.97	
<hr/>			
$\text{K}_2\text{MgPt}_2(\text{CN})_8, 7\text{H}_2\text{O}$	100.00		

## Platin und Beryllium.

A. *Berylliumplatonitrit.* *Basisch.*  $\text{BePt}_2\text{O}(\text{NO}_2)_4, 9\text{H}_2\text{O}$ . — Man konz. die aus  $\text{BeSO}_4$  und  $\text{BaPt}(\text{NO}_2)_4$  erhaltene Lsg. auf dem Wasserbade ziemlich stark und läßt weiter über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verdunsten; oder man dunstet in der Leere ohne Erhitzung ein, und preßt ab. — Lebhaft rote kleine Kristalle; u. Mkr. kleine Prismen mit Doppelpyramiden, einzeln oder häufiger zusammengewachsen. Nach dem Abpressen gelbrote klebrige M. Verliert



bei 100° 6 Mol. H<sub>2</sub>O. Zwl. in k. W. zu einer lebhaft gelben Lsg., die beim Abdampfen auf dem Wasserbade N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entwickelt. L. F. NILSON (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 33, (1876) VII, 28 [I]; *Nova Acta Upsal.* [I] 9<sup>a</sup>, (1877) XV, 76 [II]; *J. prakt. Chem.* [2] 16, (1877) 264 [III]).

	NILSON.				
Be	9.2	1.20	1.14		1.20
2Pt	396.0	51.62	52.30		52.12
4N	56.0	7.29		7.58	
9O	144.0	18.77			
3H <sub>2</sub> O	54.0	7.04			
6H <sub>2</sub> O	108.0	14.08	15.00		
BePt <sub>6</sub> O(NO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ·9H <sub>2</sub> O	767.2	100.00			
BeO+2Pt	421.2	54.90	55.40	55.41	55.62

B. *Berylliumplatinchloride*. a) *Berylliumplatochlorid*. *Bzw. Berylliumchloroplatin*. BePtCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O. — Man sättigt unreine H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> mit BeCO<sub>3</sub>, dampft auf dem Wasserbade zur Trockne, fällt H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> als (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, konz. das Filtrat über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> stark und preßt ab. — Rubinrote rhomboederähnliche Kristalle. Unveränderlich an trockner Luft, bald zerfließlich an feuchter. Gibt bei 100° mit dem H<sub>2</sub>O auch reichlich HCl ab. L. in W. in jedem Verhältnis. NILSON (I; II, 27; *J. prakt. Chem.* [2] 15, (1877) 272).

	NILSON.			
Be	9.2	2.09	2.26	2.41
Pt	198.0	45.08	44.59	44.26
4Cl	142.0	32.33		
5H <sub>2</sub> O	90.0	20.50		
BePtCl <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	439.2	100.00		
BeO+Pt	223.2	50.80	50.80	50.87

b) *Berylliumplatinchlorid*. *Bzw. Berylliumchloroplatin*. BePtCl<sub>6</sub>·8H<sub>2</sub>O. — THOMSEN gab zuerst 9 Mol. H<sub>2</sub>O an. — 1. Man löst Be(OH)<sub>2</sub>, das durch Digerieren mit Bromwasser von darin vorhandenem NH<sub>3</sub> gereinigt ist, in H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> und krist. durch Einengen. J. THOMSEN (*Ber.* 3, (1870) 827; *Bull. soc. chim.* [2] 15, (1871) 50 [I]). — 2. Man läßt das Gemisch sehr konz. wss. Lsgg. von BaCl<sub>2</sub> und PtCl<sub>4</sub> langsam über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verdunsten. A. WELKOW (*Ber.* 6, (1873) 1288). — Bei schnellem Auskristallisieren orangefarbiges Kristallpulver, bei langsamem kurze Prismen von quadratischem oder sechsseitigem Durchschnitt, u. Mk. quadratische sechs- oder achtseitige Tafeln, seltener (anscheinend quadratische) Oktaeder. THOMSEN (I). Mehr oder weniger dunkelgelbe Kristalle. WELKOW. Tetragonal. Große Prismen von a[100] mit o{111}. (111):(111) = 65°; (111):(111) = 81°. MARIIGNAC (*Arch. phys. nat.* [2] 39, (1870) 374). S. a. THOMSEN (I; *Ber.* 7, (1874) 75 [II]); J. RUMPF bei WELKOW; HAUSHOFER (*Mikrosk. Bkk., Braunschweig* 1885, 24). Nach P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* 1906, I, 565). In trockner Luft lange beständig ohne zu verwittern. Zerfließt an feuchter Luft. WELKOW; THOMSEN (II). — Verliert bei 120° 4 Mol. H<sub>2</sub>O, den Rest erst über 200°, THOMSEN (II); 4 Mol. bei 100°, bei 150° nicht mehr (gef. Gewichtsverlust bei 150° 12.90 u. 12.98% H<sub>2</sub>O, ber. 12.76), über 150° H<sub>2</sub>O und HCl. WELKOW. — Sil., THOMSEN (II); ll. in W., zll. in A., unl. in Aether. WELKOW.

	WELKOW.			
Be	9.4	1.66	1.98	1.69
Pt	197.4	35.02		34.36 34.38
6Cl	213	37.77		37.10 37.12
8H <sub>2</sub> O	144	25.55		
BePtCl <sub>6</sub> ·8H <sub>2</sub> O	563.8	100.00		25.63

C. *Berylliumplatonitridjodid*.  $\text{Be}_2\text{Pt}_3(\text{NO}_2)_6\text{J}_6, 18\text{H}_2\text{O}$ . — Der Gehalt an  $\text{H}_2\text{O}$  ist derselbe wie bei der Cero- und der Er-Verb. — Man konz. die aus  $\text{Be}_2(\text{SO}_4)_3$  und  $\text{BaPt}(\text{NO}_2)_2\text{J}_2$  erhaltene Lsg. bei gewöhnlicher Temp. in der Leere und preßt zwischen Löschpapier. — Gelbe vierseitige kleine Blätter. Riecht nach J. Gibt bei  $100^\circ$   $\text{H}_2\text{O}$  und reichlich Dämpfe von  $\text{N}_2\text{O}_3$  und J ab. Sll. in W. zu einer gelben Fl. L. F. NILSON (*Nova Acta Upsal.* [3] 10, (1879) XVI, 28; *J. prakt. Chem.* [2] 21, (1880) 197).

				NILSON
2Be	27.6	1.39	1.43	1.39
3Pt	594.0	29.95	29.45	29.45
6 $\text{NO}_2$	276.0	13.91		
6J	762.0	38.42		
18 $\text{H}_2\text{O}$	324.0	16.33		
<hr/>				
$\text{Be}_2\text{Pt}_3(\text{NO}_2)_6\text{J}_6, 18\text{H}_2\text{O}$	1983.6	100.00		
$\text{Be}_2\text{O}_3 + 3\text{Pt}$	669.6	33.76	33.55	33.36

D. *Berylliumplatocyanid*.  $\text{BePt}(\text{CN})_4$ . — Man versetzt  $\text{BaPt}(\text{CN})_4$  mit  $\text{BeSO}_4$  und reinigt durch Lösen in einem Gemenge von A. und Ae. — Bei langsamem Verdampfen gekrümmte Kristalle, bei schnellem mkr. eingeschnürten Zellen ähnliche Körper. F. TOCZYNSKI (*Über die Platincyanide und Tartrate des Berylliums, Dissert., Dorpat 1871; Pharm. Z. Russl.* 11, (1871) 166, 201; *Z. Chem.* [2] 7, (1871) 276). Nicht isomorph mit dem Mg-Salz. A. ATTERBERG (*Bull. soc. chim.* [2] 24, (1875) 358; *Gazz. chim. ital.* 6, (1876) 159). Unter  $30^\circ$  wasserhaltig und goldgelb; bei  $30^\circ$  orange; bei höherer Temp. rot und grün. TOCZYNSKI.

E. *Berylliumplatinibromidcyanid*.  $\text{BePtBr}_2(\text{CN})_4, x\text{H}_2\text{O}$ . — Bzw. *Bromplatinidcyanberyllium*.  $\text{Be}(\text{CN})_4, \text{PtBr}_2$ . — Aus  $\text{BaPtBr}_2(\text{CN})_4$  und  $\text{BeSO}_4$ . — Sehr dünne zerfließliche Tafeln. HOLST.

F. *Baryumberylliumplatocyanid*. (?) — Konnte nicht erhalten werden. Doeh zeigte die Ba- neben der Be-Verb. die Neigung kugelige Anhäufungen von Kristallen zu bilden. TOCZYNSKI (*a. a. O.*, 277).

G. *Magnesiumberylliumplatocyanid*.  $\text{Mg}_2\text{BePt}_3(\text{CN})_{12}, 16\text{H}_2\text{O}$ . — Aus einem Gemenge von  $\text{MgPt}(\text{CN})_4$  und  $\text{BePt}(\text{CN})_4$ . — Farblose Kristalle. — Zugleich entstehen rotgrüne dichroitische, sowie gelbe und rote Doppel-Verbb., die dem  $\text{MgPt}(\text{CN})_4$  sehr ähnlich sind und Mg und Be enthalten. — Sämtliche Prodd. sind kugelförmig gruppierte Nadeln. TOCZYNSKI (*a. a. O.*, 276).

## Platin und Aluminium.

A. *Platinaluminium*. a) *Allgemeines*. a) *Darstellung*. — Wegen der großen Erhitzung beim Zusammenschmelzen beider Metalle und der sich leicht auf dem Al bildenden Schicht von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sehr schwierig. — Man taucht ein Stück Al in  $\text{LiCl}$ -Lsg., trocknet allmählich, schm. im elektrischen Widerstandsofen (sodaß die  $\text{LiCl}$ -Schicht das Al völlig vor Oxydation schützt) und trägt Pt in ganz kleinen Drahtstücken ein. CHOURIGUINE (*Compt. rend.* 155, (1912) 156; *Rev. Mét.* 9, (1912) 874). — Schm. Al löst Pt langsam; 6 T. nehmen 1 T. in 2 Stunden bei heller Rotglut auf. O. BRUNCK (*Ber.* 34, (1901) 2735).

β) *Das System*. — Die thermische Analyse ergibt [p = % Pt, t<sup>1</sup> = Beginn, t<sup>2</sup> = Ende der Kristallisation, t<sup>3</sup> = Umwandlungspunkt, t<sup>4</sup> = Umwandlungspunkt des festen Zustands]:

p	5	10	20	30	40	50	60	70	80
t <sup>1</sup>	648	639	695	741	788	972	1072	1164	1457
t <sup>2</sup>	639	639	635	635	643	639	648		
t <sup>3</sup>						772	790	787	
t <sup>4</sup>		547	543	551					

[Im Original sind die Zahlen für Pt und Al vertauscht.] Die Legierungen mit weniger als 10% Pt scheiden danach Kristalle von Al ab. Die Kurve des Beginns der Kristallisation sinkt langsam bis zum Eutektikum B mit 9% Pt bei 639°. Die u. Mk. auf einem weißen Grund von Al erscheinenden kleinen eutektischen Blättchen enthalten Kristalle von Al und die Verb.  $PtAl_3$ . Vom Eutektikum an steigt die Kurve bis 787°, dem Uebergangspunkte C, oberhalb dessen sich die Verb. als nicht beständig in das Liquidum C und in eine an Pt reichere Verb. umwandelt, die sich längs des Zweiges CD ausscheidet. U. Mk. treten Kristallite von  $PtAl_3$  auf, deren Menge regelmäßig bis 70.4% Pt wächst. Die Legierung mit 70.4% Pt ist völlig homogen und hat die Formel  $PtAl_3$ . Ueber 70% Pt steigt die Kurve der beginnenden Kristallisation schnell an. Nach Einw. von 50% ig.  $FeCl_2$  bleiben u. Mk. charakteristische Kristalle eines mehr Pt als  $PtAl_3$  enthaltenden Prod. zurück, die wie lange weiße Bänder aussehen. CHOURIGUINE.

γ) *Eigenschaften.* — Die weißen Legierungen mit weniger als 10% Pt sind leicht hämmerbar, weich, gut polier- und bearbeitbar. Mit wachsendem Gehalt an Pt behalten die Legierungen ihre weiße Farbe, werden aber härter. Die größte Härte haben Legierungen der Zus.  $PtAl_3$ , die zerbrechlich sind und leicht gepulvert werden können. Bei 70 bis 80% Pt gelb, sehr spröde und zerbrechlich. Kochen mit konz. HCl zers. zu einem bronzefarbigem kristallinen Pulver. Aus dessen gef. Gehalt von 90.4, 93.3, 92.7 und 89.5% Pt kann eine passende Formel nicht abgeleitet werden. Bei 80 bis 90% Pt weiß, hämmerbar, gegen Säuren, außer Königswasser, beständig. CHOURIGUINE. Eine Legierung mit 5% Pt hat eine ähnliche Farbe wie 5% Ag enthaltendes Gold. TISSIER BROTHERS bei W. CAMPBELL u. J. A. MATHEWS (*J. Am. Chem. Soc.* 24, (1902) 256). 5 und 10% Al ändern die Farbe des Pt nicht. Bei 30 bis 50% Pt sind die Legierungen deutlich gelb. CAMPBELL u. MATHEWS. — Legierungen von Pt mit Al der D.° 20.46 bzw. 20.72 haben die spez. elektrischen Widerstände bei 0°  $s_0 \times 10^8 = 25.3$  bzw. 21.2 mit den Temp.-Koeffizienten  $\alpha_0^{100}$  (für 0° bis 100°) = 0.85 bzw. 1.56 und  $\alpha_0^{357}$  (für 0° bis 357°) = 1.32 bzw. 1.50. C. BARUS (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 36, (1888) 434). — Al, das eine gewisse Menge Pt enthält, ist unveränderlich. HÉLOUIS (*Franz. P.* 93 259 (1871); *Ber.* 6, (1873) 42; *Bull. soc. chim.* [2] 19, (1873) 43). Mit einer Schicht Pt auf galvanischem Wege bedecktes Al zers. W. unter Umständen schon bei 100°. [Zahlen im Original.] J. H. GLADSTONE u. A. TRIBE (*Phil. Mag.* [4] 50, (1875) 284; *C.-B.* 1876, 100).

b) *Verbindungen.* α)  $Pt_4Al$ (?). — Entsteht anscheinend, wenn man aus einer Legierung den Ueberschuß an Al fortlöst. Lange nadelförmige Kristalle. — Gef. 95.65% Pt, 4.35 Al. CAMPBELL u. MATHEWS.

β)  $PtAl_3$ . — S. a. unter a, β). — Leicht beim Lösen der Legierungen mit 10 bis 70% Pt in 5% ig. HCl. — Schwarzviolette Kristalle von oktaedrischen Dendriten, u. Mk. an verschiedenen Stellen goldgelb, wenn man sie im schiefen Licht betrachtet. Luftbeständig. Unl. in den gewöhnlichen Säuren. — Gef. 70.4, 70.6 und 69.2% Pt (ber. 70.5). CHOURIGUINE.

γ)  $Pt_3Al_{10}$ . — Bleibt beim Behandeln der Legierung aus 1 T. Pt und 6 T. Al [s. unter a, α)] mit 2% ig. HCl zurück. — Bronzeglänzende derbe Kristalle von undeutlicher Struktur. D. 6.688. HCl löst fast sämtliches Al heraus. — Gef. 68.25% Pt, 31.75 Al (ber. 68.32, 31.68). BRUNCK.

B. *Aluminiumplatonitrite.* a) *Basisch.*  $AlPt_2O_4(OH)(NO_2)_4 \cdot 5H_2O$ . — Man konz. die durch Umsetzung äq. Mengen von  $BaPt(NO_2)_4$  und  $Al_2(SO_4)_3$  erhaltene Lsg. ziemlich stark auf dem Wasserbade und verdunstet weiter

über  $H_2SO_4$ . Abpressen. — Lebhaft orangerote sehr kleine feine Nadeln; zur Analyse zwischen Löschpapier gepreßt, klebrige M. Verliert bei  $100^\circ$  beträchtlich  $H_2O$ . Wl. in k. W.; ll. in w. W. und in A. mit orangeroter Farbe. L. F. NILSON (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 33, (1876) VII, 28 [I]; *Nova Acta Upsal.* [3] 9<sup>a</sup>, (1877) XV, 78 [II]; *J. prakt. Chem.* [2] 16, (1877) 265 [III]).

				NILSON.
2Al	55	3.76		3.52
4Pt	792	54.22		54.29
8N	112	7.66		
19O	304	20.81		
11H <sub>2</sub> O	198	13.55		
<hr/>				
Al <sub>2</sub> Pt <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> , 10H <sub>2</sub> O	1461	100.00		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Pt <sub>4</sub>	895	61.26		61.08

b) *Normal.* Al<sub>2</sub>Pt<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>12</sub>, 14H<sub>2</sub>O. — Man verdunstet die durch Zers. von Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> mit der aeq. Menge BaPt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub> in der Hitze erhaltene Lsg. über  $H_2SO_4$  und preßt ab. — Farblose ziemlich große dem Aussehen nach kubische Kristalle. Leicht durch a), das sich stets, wenn auch nur spurenweise, gleichzeitig bildet, etwas rot gefärbt. Ziemlich luftbeständig. Bei  $100^\circ$  unter Entw. rotgelber Dämpfe zers. NILSON.

				NILSON.
2Al	55	3.78	3.59	3.56
3Pt	594	40.88	41.09	41.17
12NO <sub>2</sub>	552	38.00		
14H <sub>2</sub> O	252	17.34		
<hr/>				
Al <sub>2</sub> Pt <sub>3</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> , 14H <sub>2</sub> O	1453	100.00		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +3Pt	677	47.97	47.81	47.82

C. *Aluminiumplatinisulfat.* — Wss. AlCl<sub>3</sub> erzeugt in Pt(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> einen braunen gallertartigen Ndl., der zu einem schwarzen glänzenden luftbeständigen Pulver austrocknet. — Gibt beim Glühen nur H<sub>2</sub>O (gegen 27%) ab. Unl. in W. und in k., höchst wl. in h. Mineralsäuren. E. DAVY.

D. *Aluminiumplatinchloride.* a) *Aluminiumplatochlorid.* AlPtCl<sub>5</sub>, 10 $\frac{1}{2}$ H<sub>2</sub>O. — 1. Aus 1 Mol. AlCl<sub>3</sub> und 1 Mol. H<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>. — 2. Aus dem Filtrate von Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> und BaPtCl<sub>4</sub>. — Große glänzende vierseitige Prismen. An der Luft bald zerfließlich. Schm. bei  $100^\circ$  unter langsamer Abgabe von 9 $\frac{1}{2}$  Mol. H<sub>2</sub>O. NILSON (I, 35; II, 16; *J. prakt. Chem.* [2] 15, (1877) 280).

				NILSON.		
				nach	(1)	(2)
2Al	55	4.65		4.73	4.44	4.35
2Pt	396	33.45		33.33	33.46	34.17
10Cl	355	29.98				
2H <sub>2</sub> O	36	3.04				
19H <sub>2</sub> O	342	28.88		28.85	28.78	
<hr/>						
Al <sub>2</sub> Pt <sub>2</sub> Cl <sub>10</sub> , 21H <sub>2</sub> O	1184	100.00				
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +2Pt	499	42.15	42.18	41.78	42.67	

b) *Aluminiumplatinichlorid.* AlPtCl<sub>7</sub>, 15H<sub>2</sub>O. — Man gibt zu einer Lsg. von Al in HCl eine genügende [nicht überschüssige, W. F. SALM-HORSTMAR (*Pogg.* 99, (1856) 638; *J. prakt. Chem.* 70, (1857) 121)] Menge H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, konz., läßt über  $H_2SO_4$  verdunsten und preßt zwischen Papier. A. WELKOW (*Ber.* 7, (1874) 304). — Citronengelbe strahlige M. Die durch Anhauchen zum teilweisen Zerfließen gebrachte liefert größere vier- oder sechsseitige Säulen mit schiefer Endfläche oder Tafeln. SALM-HORSTMAR. Orange gelbe säulenförmige bis 12 mm lange Kristalle. Nach SCHRAUF triklin. a:b:c=1:0.6418:0.5373.  $\alpha=92^\circ 0'$ ;  $\beta=91^\circ 35'$ ;  $\gamma=90^\circ 50'$ . Flächenreiche Kristalle mit a{100}, B{010} M{100}, N{210}, R{310}, m{110}, n{210}, r{310},  $\alpha\{101\}$ ,  $\tau\{112\}$ ,  $\pi\{323\}$ ,  $\sigma\{311\}$ . Prismatisch

nach N, R, m und d. Nur angenäherte Messungen: a:B=89°7'; a:R=27°15'; a:r=27°42'; a:M=56°41'; a:m=58°0'; d:r=65°3'; d:m=76°24'; d:R=63°9'; N:a=37°40'; N:d=65°54'; n:d=68°27'; B:σ=66°47'; B:π=62°26'; B:τ=69°45'. [S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig 1906, I, 570.)] WELKOW. — Langsam zerfließlich, SALM-HORSTMAR, an feuchter Luft; an gewöhnlicher längere Zeit, an trockner völlig haltbar. WELKOW. — Wird bei mäßigem Erhitzen schwarz, beim Erkalten rot. SALM-HORSTMAR. Schm. bei 52° und erstarrt bei derselben Temp. Verliert bei 120° 12 Mol. H<sub>2</sub>O (gef. 29.12%, ber. 29.04), den Rest erst über 200° unter gleichzeitiger Zers. — Sil. in W. und A.; unl. in wasserfreiem Ae. Die Lsg. entwickelt mit Zink H unter völliger Abscheidung des Pt und nach einiger Zeit auch von Al(OH)<sub>3</sub>. WELKOW.

	WELKOW.		
2Al	548	3.68	3.95
2Pt	396	26.62	26.29
14Cl	497	33.40	33.33
30H <sub>2</sub> O	540	36.30	36.58
Al <sub>2</sub> Pt <sub>3</sub> Cl <sub>4</sub> ·5OH <sub>2</sub> O	1981	100.00	100.15

E. *Aluminiumplatinitridjodid*. Al<sub>2</sub>Pt<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>J<sub>6</sub>·27H<sub>2</sub>O. — Aus der durch Zers. von Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> mit BaPt(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>J<sub>2</sub> bei gewöhnlicher Temp. erhaltenen Lsg. bei Sirupkonsistenz. Abpressen. — Gelbe sehr feine Nadeln. Eigenschaften wie die der Be-Verb. [S. 872]. L. F. NILSON (*Nova Acta Upsal.* [3] 10, (1879) XVI, 29; *J. prakt. Chem.* [2] 21, (1880) 198).

	NILSON.		
2Al	55	2.53	2.37
3Pt	594	27.34	27.73
6NO <sub>2</sub>	276	12.70	
6J	762	35.07	36.19
27H <sub>2</sub> O	486	22.36	
Al <sub>2</sub> Pt <sub>3</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> J <sub>6</sub> ·27H <sub>2</sub> O	2173	100.00	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +3Pt	697	32.08	31.99 32.16

F. *Aluminiumplatocyanid*. 2Al(CN)<sub>3</sub>·5Al<sub>2</sub>Pt<sub>3</sub>(CN)<sub>12</sub>[?] — Ist wahrscheinlich *Kaliumaluminiumplatocyanid*. [S. unter H.] C. A. MARTIUS (*Ueber die Cyanverbh. der Platinmetalle*, Dissert., Göttingen 1860, 46). — Man verdampft wss. Lsgg. von K<sub>12</sub>Pt<sub>5</sub>(CN)<sub>22</sub> und Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> zur Trockne, zieht mit sehr starkem A. aus und läßt verdunsten. — Gelbe sternförmig gruppierte Kristalle. Sehr zerfließlich unter Grünfärbung. Wird bei 100° rotbraun. Verbrennt bei höherer Temp. wie Zunder. B. QUADRAT (*Ann.* 63, (1847) 178). [Analysen fehlen.]

G. *Aluminiumplatinibromidcyanid*. Al<sub>2</sub>Pt<sub>3</sub>Br<sub>6</sub>(CN)<sub>12</sub>·22H<sub>2</sub>O. — *Rev. Bromplatinidcyanaluminium*. Al<sub>2</sub>(CN)<sub>12</sub>·3PtBr<sub>3</sub>·22H<sub>2</sub>O. — Aus BaPtBr<sub>2</sub>(CN)<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O und Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. — Ueber H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erst aus stark konz. Lsg. große rechtwinklige Tafeln, deren Pulver gelb, in wasserfreiem Zustande rötlich ist. Zerfließlich. Verliert bei 150° Br. — Gef. 2.92% Al, 32.24 Pt, 25.82 Br (ber. 2.99, 32.23, 26.18). N. O. HOLST (*Lunds Årsskr.* [II] 10, (1873) VI, 32).

H. *Kaliumaluminiumplatocyanid*[?]. — Entsteht vermutlich nach F. — Die farblose Lsg., die durch Ausfällen von BaPtCN<sub>4</sub> mit Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> erhalten wird, liefert beim Verdampfen weiße Blättchen mit blauem Flächenschiller, während aus der Mutterlauge auf Zusatz von K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ein gelbes Salz krist. MARTIUS.

## Platin und Titan.

*Platintitan*. — Ti fängt schon bei 400° an, sich mit Pt zu legieren. J. KOENIGSBERGER u. K. SCHILLING (*Ann. Phys.* [4] 32, (1910) 181).

## Platin und Silicium.

A. *Platinsilicide.* a) *Von keiner bestimmten Formel.* — 1. Si verbindet sich nicht mit dem Pt eines glühenden Tiegels. BERZELIUS (*Pogg.* 1, (1824) 220). Schon bei Rotglut schm. der Tiegel oberflächlich; bei Weißglut wird er durch die ganze M. glänzender kristallinisch und zwischen den Fingern zerdrückbar. C. A. WINKLER (*J. prakt. Chem.* 91, (1864) 203). Si greift Pt bei hoher Temp. sehr leicht an. [Einzelheiten im Original.] H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE (*Ann. Chim. Phys.* [3] 49, (1857) 62). Si vereinigt sich leicht mit Pt zu Prodd., die leichter schmelzbar als das Metall sind. P. LEBEAU u. A. NOVITZKY (*Compt. rend.* 145, (1907) 241; *J. Four él.* 267, (1908) 5). Das Legieren beginnt schon bei 400°. J. KOENIGSBERGER u. K. SCHILLING (*Ann. Phys.* [4] 32, (1910) 181). Bei voller Rotglut vereinigt sich graphitisches Si mit Platin. Noch leichter erhält man ein Silicid (mit 10% Si), wenn man ein Gemisch von amorphem Si und Platinschwarz unter einer Schicht von  $K_2SiF_6$  im geschlossenen Tiegel erhitzt. H. N. WARREN (*Chem. N.* 60, (1889) 5; 67, (1893) 303). — 2. bis 8. Aus  $SiO_2$  (oder Silikaten) und Pt. — 2. Bei Einw. des elektrischen Stroms auf im Platintiegel geglühtes  $SiO_2$  tritt Verpuffung ein, und der Tiegel wird unter B. von Platinsilicid durchbohrt. LAPSCHIN u. TICHANOWITSCH (*Bull. Acad. Pétersb.* 4, 81; *J.-B.* 1861, 51). — 3. Wie bekannt, legiert sich Pt mit Si, wenn man  $SiO_2$  in Ggw. reduzierender Stoffe im Platintiegel glüht. — 4. Bringt man in ein Gemenge von C und  $SiO_2$  bei Kirschrotglut Pt in Stücken oder als Schwamm, so verbindet sich das Pt mit dem Si in dem Maße wie es durch die Kohle in Freiheit gesetzt wird, reduziert selbst aber nicht. Gef. 2.52, 2.23, 2.77, (D.<sup>14</sup> 19.44) 3.67, 4, (D.<sup>18</sup> 19.0) 5.93, bei wiederholtem Schmelzen 6 bis 7% Gewichtszunahme des Pt. J. B. BOUSSINGAULT (*Compt. rend.* 82, (1876) 591; *Ann. Chim. Phys.* [5] 8, (1876) 147 [II]). Ähnliches tritt ein, wenn  $SiO_2$  und C nicht gemischt sind. BOUSSINGAULT (II, 159). — 5. Pt ist zwischen Kohlenpulver, nicht zwischen Lampenruß, in starkem Essenfeuer schmelzbar, wobei es aus der Kohle  $\frac{1}{2}\%$  Si aufnimmt, BERZELIUS, J. B. BOUSSINGAULT (*Ann. Chim. Phys.* 16, (1821) 5; *Schw.* 32, (1821) 483 [I]), nicht, wie COLLET-DESCOTILS (*Ann. Chim.* 67, (1808) 89) annahm, infolge der B. von Carbid. BOUSSINGAULT (I). — 6. Wird Platinblech zwischen Kohlenstaub 4 Stunden lang einem Essenfeuer ausgesetzt, das kein Schmelzen bewirkt, so dringt Si in das Pt ein und macht es matt. BOUSSINGAULT (I). Platinbleche, die in einem glasierten, mit Zuckerkohle ausgekleideten Porzellantiegel auf Weißglut erhitzt werden, schweißen sich ohne Gew.-Zunahme zusammen. Nimmt man einen Tontiegel, so wird das Pt an der Oberfläche rauh, schm. an den Rändern und vergrößert sein Gew. Wird das Pt senkrecht in die Achse des mit Zuckerkohle gefüllten Tontiegels gestellt, so schm. es unter 2% Gew.-Zunahme. (Sollte der Tiegel Feuergase durchlassen, die reduziertes Si mit sich führen?) BOUSSINGAULT (II, 155). Pt kann dabei bis 2.2 und 5.9% seines Gew. an Si aufnehmen. DITTE (*Leçons sur les métaux* 1891, I, 149) bei L. BARADUC-MULLER (*Rev. Mét.* 7, (1910) 757). So erklärt sich die Beobachtung von PRECHTL (*Gilb.* 58, (1818) 112), daß Pt im starken Essenfeuer schm. und ein Korn von D. 17.7 liefert, das, besonders in der Hitze, nicht gut schweißbar ist. Das Si wird von den Gasen (CO) übertragen. BOUSSINGAULT (II, 175). Dabei scheint der N eine Rolle zu spielen, vielleicht durch B. eines Siliciumnitrids. Denn bringt man eine Spirale aus dünnem Pt-Blech in einen kleinen Tiegel aus Retortenkohle, verschließt diesen mit einem ebensolchen Deckel, setzt ihn in einen feuerfesten Tiegel, drückt den Zwischenraum voll Ruß und erhitzt  $1\frac{1}{2}$  Stdn. in einem guten Windofen auf Weißglut, so nimmt das Platin Si auf. Mengt man aber dem Ruß  $TiO_2$  bei, so nimmt das Pt nicht an Gew. zu. Freies Si ist zu wenig flüchtig, als daß es aus der Entfernung auf Pt wirken könnte; es muß aus  $SiO_2$  reduziert werden. Denn legt man auf krist. Si eine Scheibe aus Retortenkohle, darauf Pt, schließt das Ganze in einen Kohlentiegel ein, umgibt diesen mit  $TiO_2$  enthaltendem Gestübbe und erhitzt  $1\frac{1}{2}$  Stdn. auf helle Weißglut, so nimmt das Pt nur sehr wenig an Gew. zu und ändert seine Eigenschaften nicht, während es schm. und schwerer wird, wenn man das Si durch geglühtes  $SiO_2$ -Pulver ersetzt. P. SCHÜTZEN-

BERGER u. A. COLSON (*Compt. rend.* 94, (1882) 1711). [S. a. die Darst. von  $Pt_2Si$  und  $Pt_3Si_2$ .] — 7. Pt, das in H mit  $SiO_2$  erhitzt wird, nimmt Si auf. BOUSSINGAULT (II, 164). — 8. Platinwiderstandsdrähte in Porzellanschutzhöhren werden bei hohen Temp. durch Einw. von H verändert und zerstört, indem der H aus dem  $SiO_2$  des Porzellans Si frei macht und dieses das Pt angreift. L. HOLBORN u. W. WIEN (*Wied. Ann.* 56, (1895) 381). Platinsilicid bewirkt die Leitung bei Widerstandskörpern, die nach Verss. von KÜCH durch Mengen von Ton mit pulverförmigem Pt (meist 10 bis 15% am geeignetsten), Formen zu dünnen Stäben und Erhitzen in reduzierender Atm. bis zum beginnenden Schmelzen (etwa 1250°) erhalten werden. W. C. HERAEUS (*Z. Elektrochem.* 6, (1899) 44). Mit  $PtCl_4$  durchtränkte und dann geglühte Tonröhren sind als Potentialskalen benutzt worden. OSTWALD (*Z. Elektrochem.* 6, (1899) 46). Beim starken Erhitzen von Topas im Platintiegel, der in einen Graphittiegel eingesetzt war, schmolz das Pt und wurde in eine brüchige schmelzbare M. mit 1.61% Si umgewandelt. C. G. MEMMINGER (*Am. Chem. J.* 7, (1885) 172). Die Bedingungen, unter denen aus Silikaten das leicht schm. Silicid bei Hellrotglut gebildet wird, sind Ggw. von reduzierenden Gasen (wie CO), von  $SiF_4$  und einer Base (wie MgO).  $SiF_4$  und CO oder  $SiF_4$  und MgO erzeugen es nicht. F. P. MILES (*Am. Chem. J.* 8, (1886) 428). — 9. Reduziert man im Platintiegel  $SiF_4$  durch K, so dringt das Si da in den Tiegel tief ein, wo ihn das K berührt. BERZELIUS.

Nach (1) mit 10% Si speisgrau, sehr spröde und hart, schmelzbar bei beginnender Weißglut. WINKLER. Spröde, von kristallinischem Bruche, schmelzbar in Rotglut, wl. in Säuren. WARREN. Nach (5) und (6) grauweiß, von körnigem Bruche, schwer zu schneiden und zu feilen; so hart, daß es Pt und Fe ritzt; durch schnelles Abkühlen nicht härtbar. Berstet in der Kälte bald unter dem Hammer, ist in der Glühhitze völlig spröde. Läßt sich weder durch Erhitzen bei Zutritt von Luft, noch durch Zementieren mit  $MnO_2$  dehnbar machen. Nach (5) von D. 20.5, BOUSSINGAULT (I), 18.3, BERZELIUS; nach (6) 17.5 bis 18.0. BOUSSINGAULT (I). Pt mit 5% Si schm. leicht im Schmiedefeuer. DITTE (*a. a. O.*, 146). — Der elektrische Widerstand der nach (8) hergestellten Körper nimmt mit steigender Temp. bis zur Weißglut zu, dann ab und wird dabei zugleich auch bei niedriger Temp. kleiner. Die M. beginnt bei Rotglut zu erweichen und hat dann nur verhältnismäßig geringe Lebensdauer. Fäden aus der M. von 16 cm Länge und  $\frac{1}{2}$  mm Durchmesser kommen durch 40 bis 50 Watt bei 110 Volt auf helle Rotglut, während dieselbe Wirkung bei Pt nur durch einen 1 bis 1.5 m langen Draht von 0.03 mm Durchmesser zu erzielen ist. HERAEUS. Die Leitfähigkeit wird durch Ueberlastung jedesmal besser. KÜCH (*Z. Elektrochem.* 6, (1899) 46). — L. in Königswasser schwieriger als Pt unter Abscheidung einer dicken Kruste von gallertartigem  $SiO_2$  (1%). BOUSSINGAULT (I).

b) Bestimmte Verbindungen. α)  $Pt_2Si$ . — 1. Man erhitzt einen in Ruß eingepreßten Pt-Draht in einem Tontiegel, der mit Kohle umkleidet ist, lange im Schmiedefeuer. A. COLSON (*Compt. rend.* 94, (1882) 27). [Die Erklärung der Erscheinung s. bei (6) unter a.) Die B. erfolgt langsam schon unter 1000°. SCHÜTZENBERGER u. COLSON. — 2. Man erhitzt Pt mit 8% bis 10% seines Gew. an Si im Kohlenschiffchen im Kohlenrohr im elektrischen Ofen. Bei Anwendung von nur 5% Si erhält man eine weiße, ziemlich leicht zerbrechliche Schmelze, die von zahlreichen kristallinischen Streifen von Silicid durchfurcht ist. Diese lassen sich vom überschüssigen Metall nicht trennen. E. VIGOUROUX (*Compt. rend.* 123, (1896) 117; *Ann. Chim. Phys.* [7] 12, (1897) 189). — 3. Aus  $PtSi$  und Sn. [Weiteres s. unter δ.)] LEBEAU u. NOVITZKY. — Kristallinisch. COLSON. Weiß, stark kristallinisch, sehr spröde, nicht hämmerbar. D.<sup>18</sup> 13.8. Löst Si. Chlor greift in der Hitze an. Gasförmige Säuren nehmen das Si mit sich und hinterlassen Pt; fl. oder gel. Säuren wirken selbst konz. nicht ein. Nur Königswasser zers. unter B. von  $PtCl_4$  und  $SiO_2$  nebst geringen Mengen von krist. Si. Geschm. Alkalihydroxyde und h. wss. KOH wirken wenig ein. VIGOUROUX.

	VIGOUROUX.		
Pt	93.32	93.08	93.40
Si	6.68	6.92	6.95
Pt <sub>2</sub> Si	100.00	100.00	100.35

β) Pt<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>. — Man verfährt mit Ruß, der 60% gefälltes SiO<sub>2</sub> enthält, wie bei α). Mehr Si scheint unter diesen Bedingungen nicht aufgenommen zu werden. — Kristallinisch. D.14.1. Schm. etwa beim Schmp. des gewöhnlichen Glases. COLSON.

γ) Pt<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>. — Man erhitzt Platinschwamm und fein gepulvertes krist. Si zu gleichen Teilen oder 2:1 unter einer Kohlendecke in einem mit Kohle ausgekleideten oder Retortenkohlen-Tiegel auf helle Rotglut. Lebhaftes Rk. unter Emporschleudern von (hauptsächlich) Si. — Weiße metallisch aussehende kristallinische Schmelze. Leicht zu pulvern. Königswasser zers. das Pulver langsam, aber vollständig. — Gef. 90.50% Pt [aus der Differenz?], 9.50 Si. A. GUYARD (H. TAMM) (*Bull. soc. chim.* [2] 25, (1876) 511).

δ) PtSi. — 1. Unmittelbar aus den Bestandteilen bei Si-Ueberschuß. E. VIGOUROUX (*Compt. rend.* 145, (1907) 377 [II]). — 2. Man schm. 24 g Pt aus (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> mit 10.5 g Si oder 15.5 g dieser Legierung mit 10 g Si im MgO-Schiff, das in einem von H durchströmten Porzellanrohre steht, 30 Min. im Schloesing'schen Ofen, behandelt die Könige, die je einige g weniger wiegen als die Summe ihrer Bestandteile und 14 bzw. 48% freies Si enthalten, mit KOH und entfernt einen SiO<sub>2</sub>-Ueberzug durch verd. HFl. VIGOUROUX (*Procès-verbaux des séances de la Soc. des Sci. phys. de Bordeaux*, 11. Juli 1907 [I]; II, 376). — 3. Man erhitzt ein zu Pastillen gepreßtes Gemenge aus fein verteiltem Si und Platinschlamm zu gleichen Teilen entweder (a) im Ofen von Fourquignon-Leclerc in einem Kohlentiegel, der in einen Porzellantiegel eingefüttert ist, 30 Min. auf helle Rotglut, oder (b) in einem elektrischen Widerstandsofen 5 Min. mit 250 Amp., wobei durch die Wärmeentw. die Temp. bis zum Schmelzen der M. steigt, und entfernt aus dem König, der wie Si aussieht, das krist. Si, mit dem die Verb. untermischt ist, durch verd. KOH. LEBEAU u. NOVITZKY. — Bruchstücke mit zuweilen ebenen Flächen, aber ohne charakteristische Kristallform. Aus Schmelzen mit niedrigerem Schmp. krist. zu erhalten. Besser als Kupfersilicid, Pb, Sn und Al eignet sich Ag. Schm. man im elektrischen Ofen 2 g Pt, 10 g Si und 10 g Ag und behandelt abwechselnd mit verd. NaOH und HNO<sub>3</sub>, so erhält man sehr feine, zuweilen völlig verfilzte Prismen. D<sup>15</sup>. 11.63. Schmp. etwa 1100°. LEBEAU u. NOVITZKY. — Schm. Al dissoziiert, schm. Cu entzieht das Si. Nach dem Schmelzen von 4.5 g mit 15 g Al und Behandeln mit 10%ig. HCl erhält man 91.20% des Si in freiem Zustande, nach dessen Entfernung durch verd. KOH 1.5% verbundenes Si und als Rest Pt. Cu (10 g auf 1 g) liefert einen wie Cu aussehenden Barren, der nach lebhaftem Angriff durch 10%ige HNO<sub>3</sub> einen schwarzbraunen Rückstand mit 99.48% Pt und Spuren von gebundenem Si hinterläßt. Cu<sub>4</sub>Si scheint sich zu verbinden. [S. bei Cu<sub>2</sub>PtSi.] VIGOUROUX (II, 377). Sn dissoziiert und gibt ein Gemenge von prismatischen und blättrigen Kristallen und von freiem Si. — Der mit KOH gewaschene Rückstand ist Pt<sub>2</sub>Si (gef. 7.4% Si, ber. 6.78). Die chemischen Eigenschaften ähneln denen des Pt, nur greifen Oxydationsmittel leichter an. Schm. KOH, NaOH, Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Alkalinitrate und -karbonate reagieren heftig und bringen zuweilen die Verb. zum Erglühen. HNO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HFl und HCl wirken nicht ein. Königswasser löst vollständig. Bromhaltige HCl greift k. langsam, h. ziemlich schnell an. LEBEAU u. NOVITZKY. — [Die Angaben von LEBEAU u. NOVITZKY sind zum Teil, ohne Namensnennung, in *Eng. Min. J.* 84, (1907) 494 und in *Mineral Ind.* 16, (1908) 786 übernommen worden. P.]



LEBEAU u. NOVITZKY.

Pt Si	87.30	87.14	(3, a)	87.19	86.42	(3, b)
		12.70	12.76	12.51	12.59	12.68
PtSi	100.00	99.90		99.78	99.10	

Die Analyse [deren Ergebnisse nicht angegeben sind] führt zu der Formel. VIGOUROUX (II, 377).

e) PtSi<sub>1,2</sub>. — Man schm. Pt mit überschüssigem Si unter Kryolith. Das Si, das sich nicht verbindet, bleibt in Form von Flittern in der Schlacke. WINKLER. So werden je nach der Menge des Si Legierungen von jeder beliebigen Formel entstehen. GUYARD. — Weiß, auf dem Bruche grau, deutlich kristallisch. WINKLER.

WINKLER.			
Pt	198	37.08	37.03
12Si	336	62.92	62.97
PtSi <sub>1,2</sub>	534	100.00	100.00

B. *Platosilikate* [?]. — Das aus Knallplatin erhaltene niedere Oxyd [S. 249] gibt beim Schmelzen mit Glaspulver ein dunkelbraunes Glas. E. DAVY (*Schw.* 31, (1821) 353). — Ein Gemenge aus 1 T. Pt-Schwamm und 3 T. eines Flusses aus 3 T. Mennige, 1 T. Sand und  $\frac{1}{2}$  T. geschm. Borax dient zum Graufärben von Porzellan. SALVÉTAT (*Ann. Chim. Phys.* 25, (1824) 342).

C. *Platinisilicofluoride*. — Die gelbe Lsg. von PtO<sub>2</sub>.xH<sub>2</sub>O in H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> trocknet zu einem gelbbraunen Gummi ein, das beim Wiederauflösen in W. etwas braunes basisches Salz zurüchläßt. BERZELIUS (*Pogg.* 1 (1823) 1). — Nach L. WÖHLER (*Z. anorg. Chem.* 40, (1904) 435) dargestelltes PtO<sub>2</sub>.xH<sub>2</sub>O [S. 256] ist frisch ll. in 5%ig. und stärkerer H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>. Die gesättigten Lsgg. trüben sich beim Verd. mit W. oder beim Erwärmen unter Abscheidung eines voluminösen, an PtO<sub>2</sub> reichen Nd. Mit einem großen Ueberschuß an H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, zur möglichsten Vermeidung von Hydrolyse, hergestellte Lsgg. hinterlassen beim Eindunsten bei höchstens 30° einen klaren rotbraunen Sirup, dem sich weder in der Leere über geschm. KOH noch bei 100° das gesamte in ihm enthaltene H<sub>2</sub>O entziehen läßt. Der bei starkem Trocknen aus dem Sirup gebildete rote Körper (I) wird bei 150° dunkel, bei 170° schwarz und entwickelt bei Rotglut durch Rk. von frei gewordenem Fl (aber nur in sehr geringer Menge) mit dem H<sub>2</sub>O Ozon. Auch durch einmalige (II) oder dreimalige (III) 24 Stunden dauernde Einw. von wasserfreier HFl auf das Prod. I läßt sich der Gehalt an Fl in Form von SiF<sub>6</sub> nicht steigern, geht vielmehr zurück. — Es wurden gef. (O aus der Differenz) in g:

	Substanz	Pt	Si	Fl	H <sub>2</sub> O	O
I	0.4978	0.2933	0.0167	0.0535	0.0935	0.0408
II	0.4513	0.3005	0.0085	0.0159	0.0793	0.0471
III	0.5291	0.3355	0.0044	0.0056	0.1293	0.0543

Demnach war die Zus. der Prodd.: I. 0.32 PtSiF<sub>6</sub>, 0.68 PtO<sub>2</sub>, 0.07 SiO<sub>2</sub>, 3.42 H<sub>2</sub>O; II. 0.09 PtSiF<sub>6</sub>, 0.91 PtO<sub>2</sub>, 0.10 SiO<sub>2</sub>, 2.85 H<sub>2</sub>O; III. 0.029 PtSiF<sub>6</sub>, 0.971 PtO<sub>2</sub>, 0.06 SiO<sub>2</sub>, 4.16 H<sub>2</sub>O. O. RUFF (*Ber.* 46, (1913) 923).

## Platin und Chrom.

I. **Platin und Chrom allein, mit Sauerstoff, mit Stickstoff und mit Schwefel.**  
A. *Platinchrom*. — Man schm. Pt auf CaO vor der H-O-Flamme nieder und fügt Cr hinzu. Nach dem Abkühlen wird ausgewalzt und zu Draht gezogen. — Spez. elektrischer Widerstand bei 0° (s<sub>0</sub>) und Temp.-Koeffizienten (α) für Legierungen mit verschiedener D.:

D. <sup>o</sup>	20.91	20.76	20.51	20.16
s <sub>0</sub>	27.4	31.1	40.9	52.4
10 <sup>3</sup> × α <sub>0</sub> <sup>100</sup>	1.14	0.95	0.65	0.56
10 <sup>3</sup> × α <sub>0</sub> <sup>357</sup>	1.06	0.87	0.62	0.49

C. BARUS (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 36, (1888) 434). Nach den spez. Geww. handelt es sich um Legierungen mit 3, 4, 6 und 8% Cr. Obige Zahlen deuten darauf hin, daß feste Lsgg. (wohl auch bei den chromreichsten Legierungen) vorliegen. W. GUERTLER (*Metallographic, Berlin 1912, I, 368*).

B. *Platinichromat*. —  $K_2CrO_4$  erzeugt in  $H_2PtCl_6$ -Lsg. einen dunkelroten, beim Trocknen ziegelrot werdenden Nd., THOMSEN, der wohl Beimengungen von  $K_2PtCl_6$  enthält. S. M. JÖRGENSEN (*ds. Handb., 6. Aufl., III, 1187*).

C. *Platinchromate-Ammoniak*. a) *Platochromate-Ammoniak*.  $\alpha$ )  $PtCrO_4 \cdot 4NH_3$ . — S.  $[Pt(NH_3)_4]CrO_4$  bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken), S. 453.

$\beta$ )  $PtCr_2O_7 \cdot 4NH_3$ . — S.  $[Pt(NH_3)_4]Cr_2O_7$  auf S. 453.

b) *Platinidichromat-Ammoniak*. *Basisch*.  $Pt(OH)_2Cr_2O_7 \cdot 4NH_3$ . — S.  $[Pt(NH_3)_4(OH)_2]Cr_2O_7$  bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken), S. 664.

c) *Amidoplatinidichromat-Ammoniak*. *Basisch*.  $Pt(OH)(NH_2)Cr_2O_7 \cdot 3NH_3$ . — S.  $[(OH)(NH_2)_2Pt(NH_2)_2Pt(NH_3)_3(OH)]Cr_2O_7$  bei den mehrkernigen Platinamminsalzen, S. 741.

D. *Chromiplatonitrit*. *Basisch*.  $CrPt_2O(OH)(NO_2)_4 \cdot 12H_2O$ . — Aus der konz. aus  $Cr_2(SO_4)_3$  und  $BaPt(NO_2)_4$  erhaltenen Lsg. Ohne Erhitzen bereitete Lsgg. trocken nach dem Verdunsten in der Leere über  $H_2SO_4$  zu einem violetten Sirup und endlich zu einer glasigen M. ein, die nicht näher untersucht wurde. — Rote kleine Kristalle, völlig ähnlich  $BePt_2O(NO_2)_4 \cdot 9H_2O$  [s. 870]; nach dem Trocknen durch Abpressen klebrige dunkelrote M. Verliert bei  $100^\circ$  9 Mol.  $H_2O$  (gef. 18.49%, ber. 18.38) unter Hinterlassung eines gelbgrünen blasigen Rückstands. W. löst grünlich violett. L. F. NILSON (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 33, (1876) VII, 29 [I]; *Nova Acta Upsal.* [3] 9<sup>a</sup>, (1877) XV, 79 [II]; *J. prakt. Chem.* [2] 16, (1877) 267).

	Berechnet		NILSON. Gefunden
2Cr	105	5.96	5.80
4Pt	792	44.93	44.63
$Cr_2O_3 + 4Pt$	945	53.60	53.05
8N	112	6.35	7.21

E. *Platininitratchromate-Ammoniak*. a)  $Pt(NO_3)_2CrO_4 \cdot 4NH_3$ . — S.  $[Pt(NH_3)_4(NO_3)_2]CrO_4$  bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken), S. 666.

b)  $Pt(NO_3)_2Cr_2O_7 \cdot 4NH_3$ . — S.  $[Pt(NH_3)_4(NO_3)_2]Cr_2O_7$  auf S. 666.

F. *Platinisulfatchromate (basisch)-Ammoniak*. a)  $Pt_2(OH)_2(SO_4)_2(CrO_4) \cdot 8NH_3 \cdot 2H_2O$ . — S.  $[Pt(NH_3)_4(OH)(SO_4)]_2CrO_4 \cdot 2H_2O$  bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken), S. 691.

b)  $Pt_2(OH)_2(SO_4)_2(Cr_2O_7) \cdot 8NH_3$ . — S.  $[Pt(NH_3)_4(OH)(SO_4)]_2Cr_2O_7$  auf S. 692.

II. Platin, Chrom und Halogene. A. *Chromiplatinchloride*. a) *Chromiplatochlorid*. *Chromchloroplatin*.  $2CrCl_3 \cdot 3PtCl_4 \cdot 18H_2O$ . — Man konz. eine Lsg., die aus der ohne Erhitzen dargestellten violetten von  $Cr_2(SO_4)_3$  und der von  $BaPtCl_4$  (aeq. Mengen) erhalten ist, in der Leere. — Rote außerordentlich dünne zerfließliche Prismen. Gibt bei  $100^\circ$  außer  $H_2O$  auch schon HCl ab. — Gef. 7.01% Cr, 41.99 Pt, 52.20  $Cr_2O_3 + Pt$  (ber. 7.25, 41.00, 51.55). NILSON (I, 16; II, 36; *J. prakt. Chem.* [2] 15, (1877) 281; *Bull. soc. chim.* [2] 27, (1877) 210 [III]).

b) *Chromiplatinchlorid*.  $CrCl_3 \cdot PtCl_4 \cdot 10H_2O$ . *Bzw. Chromichloroplatinat*.  $[CrCl_3(H_2O)_2]_3PtCl_6$ . — NILSON gibt die Formel  $CrCl_6 \cdot 2PtCl_4 \cdot 21H_2O$  an. HIGLEY betrachtet die Verb. als Derivat des hypothetischen  $\{CrCl(H_2O)_3\}_3Cl$ , mit der doppelten Anzahl

H<sub>2</sub>O-Mol. im Komplex und der Formel  $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_2]_6\text{PtCl}_6$ . — 1. Man dampft die Lsg. von etwa 2 Mol.  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und 1 Mol. in HCl gel.  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  auf dem Wasserbade ein, nimmt den Rückstand mit W. auf, verdunstet über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bis zum Sirup und preßt zwischen Papier. NILSON (I, 4; II, 4; III, 208). — 2. Aus der Lsg. gleicher Mol. von grünem  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (4 g) und  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (7 g) in W. nach dem Filtrieren durch Verdunsten im Exsikkator über  $\text{P}_2\text{O}_5$  oder Verdampfen auf dem Wasserbade. Abfiltrieren, Waschen mit Aceton und Trocknen über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf porösen Platten. Das grüne Chromchlorid wird (nach GUBSER [vgl. ds. *Handb.* III, 1, 427]) folgendermaßen erhalten: Man kocht 100 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und 400 cem konz. HCl 1 Stunde am Rückflußkühler, konz.  $1\frac{1}{2}$  Stdn. auf dem Wasserbade unter schnellem Durchleiten von HCl, setzt letzteres nach Beendigung des Erhitzens so lange fort wie noch Gasblasen durch die Fl. gehen, läßt 6 bis 8 Stunden stehen, reibt die M., wenn nötig, mit etwas W. an, filtriert möglichst trocken an der Pumpe, löst die Kristalle im gleichen Gew. W., filtriert, sättigt mit HCl in der Kälte, filtriert die grünen Kristalle ab, trocknet 1 bis 2 Tage über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und entfernt die letzten Spuren HCl durch Waschen mit wasserfreiem Aceton, der durch Trocknen an der Luft entfernt wird. G. O. HIGLEY (*J. Am. Chem. Soc.* 26, (1904) 616). — Dunkelgrüne glänzende ziemlich große vierseitige Prismen mit schiefen Endflächen. NILSON. Dünne rhombische Platten. HIGLEY. Verwittert sehr langsam an trockner Luft (über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Verliert bei  $100^\circ$  10 von 21 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (gef. 12.97 u. 13.02%, ber. 13.08). NILSON. Ll. in W. und in A.; fast unl. in Aceton.  $\text{AgNO}_3$  fällt  $\text{Ag}_2\text{PtCl}_6$  mit einer Spur  $\text{AgCl}$ . Scheidet man zunächst  $\text{Ag}_2\text{PtCl}_6$  bei  $0^\circ$  ab, so liefert das Filtrat 10.55, 10.04, 10.99, 9.92, 10.79% fällbares Cl (ber. 10.48). HIGLEY.

	NILSON.	HIGLEY.	NILSON.	HIGLEY.	
	Berechnet		Gefunden		
Cr	7.63	7.82	7.95	7.6	7.95
Pt	28.78	28.82	28.92	29.34	29.35
$\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Pt}$	39.94		40.18		
Cl	36.12	36.7	40.51	36.99	37.05

B. Chromiplatinchloride - Ammoniake. a) Normal.  $\alpha\text{CrPtCl}_7 \cdot x\text{NH}_3$ .  $\alpha^1$ ) Mit 4 Mol.  $\text{NH}_3$ . — Chloroaquatetramminchromi- (Roseotetramminchrom-) Chloroplatinat.  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)\text{Cl}](\text{PtCl}_6)$ . — P. T. CLEVE (*Öfvers. af K. Vetensk. Akad. Förh.* 1861, 169; *K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 6, (1866) IV, 9). [S. ds. *Handb.* III, 1, 540.]

$\alpha^2$ ) Mit 5 Mol.  $\text{NH}_3$ . — Chloropentamin- (Purpureochrom-) Chloroplatinat.  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{PtCl}_6)$ . — S. M. JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 20, (1879) 129). [S. ds. *Handb.* III, 1, 536.]

$\alpha^3$ ) Mit 6 Mol.  $\text{NH}_3$ . — Hexamminchromi- (Luteochrom-) Chloroplatinat.  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}](\text{PtCl}_6) \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . — S. M. JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 30, (1884) 15 [II]). [S. ds. *Handb.* III, 1, 501.]

$\beta$ )  $\text{Cr}_2\text{PtCl}_{10} \cdot 12\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . — Hexamminchromi- (Luteochrom-) Chloroplatinat.  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]_2\text{Cl}_4(\text{PtCl}_6) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . JÖRGENSEN (II, 16). [S. ds. *Handb.* III, 1, 501.]

$\gamma$ )  $\text{Cr}_2\text{Pt}_3\text{Cl}_{18} \cdot 12\text{NH}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . — Hexamminchromi- (Luteochrom-) Chloroplatinat.  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{PtCl}_6)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . — JÖRGENSEN (II, 14). [S. ds. *Handb.* III, 1, 501.]

b) Basisch.  $\alpha$ )  $\text{Cr}_4\text{Pt}_5(\text{OH})_2\text{Cl}_{30} \cdot 20\text{NH}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . — Erythrochloroplatinat.  $[\text{Cr}_2(\text{OH})(\text{NH}_3)_{10}]_2(\text{PtCl}_6)_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . — S. M. JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 25, (1882) 407 [I]). [S. ds. *Handb.* III, 1, 606.]

$\beta$ )  $\text{Cr}_4\text{Pt}_5(\text{OH})_6\text{Cl}_{18} \cdot 12\text{NH}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . — Rhodoschloroplatinat.  $[\text{Cr}_2(\text{O}_4\text{H}_5)(\text{NH}_3)_9]_2(\text{PtCl}_6)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . — JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 45, (1892) 266 [III]). [S. ds. *Handb.* III, 1, 612.]

$\gamma$ )  $\text{Cr}_4\text{Pt}_3(\text{OH})_2\text{Cl}_{22} \cdot 20\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . — Dekammin-oldichromi- (Rhodo-) Chloridchloroplatinat.  $[\text{Cr}_2(\text{OH})(\text{NH}_3)_{10}]_2\text{Cl}_4(\text{PtCl}_6)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . — JÖRGENSEN (I, 334). [S. ds. *Handb.* III, 1, 603.]

$\delta$ )  $\text{Cr}_2\text{Pt}(\text{OH})_3\text{Cl}_7 \cdot 6\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . — Bzw. Rhodoschloridchloroplatinat.  $[\text{Cr}_2(\text{O}_4\text{H}_5)(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}(\text{PtCl}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$ . — JÖRGENSEN (III, 267). [S. ds. *Handb.* III, 1, 612.]

C. *Platinichloridchromat-Ammoniak*. a) *Normal*.  $\alpha\text{PtCl}_2(\text{CrO}_4) \cdot 4\text{NH}_3$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{CrO}_4$  bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken), S. 673.

$\beta$ )  $\text{PtCl}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot 4\text{NH}_3$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cr}_2\text{O}_7$  auf S. 673.

b) *Basisch*.  $\alpha$ )  $\text{Pt}(\text{OH})\text{ClCrO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})\text{Cl}]\text{CrO}_4$  bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken), S. 684.

$\beta$ )  $\text{Pt}(\text{OH})\text{ClCr}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{NH}_3$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})\text{Cl}]\text{Cr}_2\text{O}_7$  auf S. 684.

D. *Chromiplatininitrichlorid-Ammoniak*.  $\text{CrPt}(\text{NO}_2)\text{Cl}_6 \cdot 5\text{NH}_3$ . — *Nitropentammin-(Xanthochrom-)Chloroplatinat*.  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)](\text{PtCl}_6)$ . — CHRISTENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 24, (1881) 87). [*S. ds. Handb.* III, 1, 532.]

E. *Chromiplatininitratchlorid-Ammoniak*.  $\text{CrPt}(\text{NO}_3)\text{Cl}_6 \cdot 6\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . — *Hexamminchromi-(Luteochrom-)Nitratchloroplatinat*.  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)(\text{PtCl}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$ . — JÖRGENSEN (II, 11). [*S. ds. Handb.* III, 1, 499.]

F. *Chromiplatinisulfatchlorid-Ammoniak*.  $\text{Cr}_2\text{Pt}(\text{SO}_4)_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{NH}_3$ . — *Hexamminchromi-(Luteochrom-)Sulfatchloroplatinat*.  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{SO}_4)_2(\text{PtCl}_6)$ . — JÖRGENSEN (II, 26). [*S. ds. Handb.* III, 1, 500.]

G. *Chromiplatinibromide-Ammoniak*. a) *Normal*.  $\alpha$ )  $\text{Cr}_2\text{Pt}_3\text{Br}_{18} \cdot 12\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . — *Hexamminchromi-(Luteochrom-)Bromoplatinat*.  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{PtBr}_6)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . — JÖRGENSEN (II, 21). [*S. ds. Handb.* III, 1, 502.]

$\beta$ )  $\text{CrPtBr}_7 \cdot 5\text{NH}_3$ .  $\beta^1$ ) *Wasserfrei*. — *Bromopentamminchromi-Bromoplatinat*.  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Br}](\text{PtBr}_6)$ . — JÖRGENSEN (I, 88). [*S. ds. Handb.* III, 1, 543.]

$\beta^2$ ) *Mit 2 Mol. H<sub>2</sub>O*. — *Aquopentamminchromi-(Roseochromi-)Bromid-Bromoplatinat*.  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{OH}_2)]\text{Br}(\text{PtBr}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$ . — CHRISTENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 23, (1881) 42). [*S. ds. Handb.* III, 1, 514.]

b) *Basisch*.  $\text{Cr}_4\text{Pt}_3(\text{OH})_2\text{Br}_{22} \cdot 20\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . — *Dekammin-oldichromi-(Rhodo-)Bromidbromoplatinat*.  $[\text{Cr}_2(\text{OH})(\text{NH}_3)_{10}]_2\text{Br}_4(\text{PtBr}_6)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . — JÖRGENSEN (I, 334). [*S. ds. Handb.* III, 1, 603.]

H. *Platinibromiddichromat-Ammoniak*.  $\text{PtBr}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot 4\text{NH}_3$ . — S. die Verb.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Cr}_2\text{O}_7$  bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken), S. 675.

J. *Chromoplatonitridjodid* (?). — Scheint fest nicht zu bestehen. Konnte jedenfalls aus einer in der Kälte aus  $\text{BaPt}(\text{NO}_3)_2\text{J}_2$  und  $\text{CrSO}_4$  bereiteten Lsg. nicht erhalten werden, da die schön chromviolette Lsg. beim Konzentrieren in der Leere und dann im  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Exsikkator reichlich  $\text{N}_2\text{O}_3$  abgibt. L. F. NILSON (*Nova Acta Upsal.* [3] 10, (1879) XVI, 29; *J. prakt. Chem.* [2] 21, (1880) 198).

K. *Chromiplatinichloridjodid-Ammoniak*.  $\text{CrPtCl}_6\text{J}_5 \cdot 5\text{NH}_3$ . — *Jodopentamminchromi-Chloroplatinat*.  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{J}](\text{PtCl}_6)$ . — JÖRGENSEN (I, 94). [*S. ds. Handb.* III, 1, 546.]

III. *Platin, Chrom und Kohlenstoff*. A. *Platochromat-Pyridin*. a) *Normal*.  $\text{PtCrO}_4 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4]\text{CrO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken), S. 474.

b) *Dichromat*.  $\text{PtCr}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4]\text{Cr}_2\text{O}_7$  auf S. 474.

B. *Platinhydroxyacetatdichromat-Ammoniak*.  $\text{Pt}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)(\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)]\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken), S. 687.

C. *Platochromat-Alkylsulfide*. a)  $\text{PtCrO}_4 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{S}$ . — S.  $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{S}\}_2(\text{CrO}_4)]$  bei den Diamminplatosalzen (Platiaken), S. 568.

b)  $\text{PtCrO}_4 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$ . — Siehe S. 572.

c)  $\text{PtCrO}_4 \cdot 2(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{S}$ . — Siehe S. 576.

d)  $\text{PtCrO}_4 \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{S}$ . *Iso.* — Siehe S. 581.

D. *Platochromat-Aethylselenid*.  $\text{PtCrO}_4 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$ . — S.  $[\text{Pt}\{(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}\}_2\text{CrO}_4]$  bei den Diamminplatosalzen (Platiaken), S. 597.

E. *Chromiplatinichloride mit organischen Stoffen*. a) *Von  $2\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{PtCl}_4$ . Mit Harnstoff*.  $\text{Cr}_2\text{Pt}_3\text{Cl}_{18} \cdot 12\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . *Bzw.*  $[(\text{CON}_2\text{H}_4)_{12}\text{Cr}_2](\text{PtCl}_6)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . — Aus der h. Mischung der Lsgg. von  $[(\text{CON}_2\text{H}_4)_{12}\text{Cr}_2](\text{Cr}_2\text{O}_7)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{PtCl}_4$  beim Abkühlen. Umkristallisieren aus h. W. Pressen. — Grüne seidige lange Nadeln. W. J. SELL (*Proc. Roy. Soc.* **33**, (1882) 269 [I]). Trigonal skalenoëdrisch.  $\alpha = 116^\circ 51'$  ( $a:c = 1:0.3160$ ). Gelbgrüne kleine Prismen  $a\{101\}$  mit den Endflächen  $c\{111\}$  und  $r\{100\}$ .  $(100):(111) = 20^\circ 3'$ ,  $(100):(010) = 34^\circ 31'$ . LEWIS bei SELL (*Proc. Roy. Soc.* **45**, (1889) 343; *Z. Kryst.* **20**, (1892) 96). S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig 1910, III, 543). Bei  $100^\circ$  wasserfrei (gef. 1.66%  $\text{H}_2\text{O}$ , ber. 1.72). Sehr spärlich l. in k. W., mäßig l. in heißem. SELL (I).

Wasserfrei.

	SELL.							
2Cr	104.8	5.10	5.04	5.24				
3Pt	590.1	28.73	28.47	28.35	28.90			
18Cl	639	31.11	31.05	30.48				
12C	144	7.01			6.92	6.66	6.89	7.23
12O	192	9.41						
24N	336	16.31					16.33	16.29
48H	48	2.33			2.48	2.61		

$\text{Cr}_2\text{Pt}_3\text{Cl}_{18} \cdot 12\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  2053.9 100.00

b) *Von  $2\text{CrCl}_3 \cdot \text{PtCl}_4$ . Mit Aethylendiamin*.  $\text{Cr}_2\text{PtCl}_{10} \cdot 4\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . — *Dichlorodiäthylendiaminchromi-Chloroplatinat*. — *Trans- und Cis-Verbindung*. — PFEIFFER u. KOCH bzw. u. LANDO (*Ber.* **37**, (1904) 4287 bzw. 4282). [*S. ds. Handb.* III, **1**, 557 bzw. 555.]

F. *Verbindungen der Hexaacetatochromibasen*. a) *Hexaacetatodihydroxotrichromi-Chloroplatinat*.  $2[\text{Cr}_3(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6] \cdot \text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .  $\alpha$  *Mit 4 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$* . — Aus  $\gamma$ . [Näheres bei diesem.] — Gef. 12.50% Pt, 19.93 Cr, 13.36 Cl (ber. 12.42, 19.94, 13.56). R. WEINLAND u. P. DINKELACKER (*Ber.* **42**, (1909) 3009).

$\beta$  *Mit 5 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$* . — Aus einer Lsg. von 1 g des Chlorids der Base in 20 ccm W. durch festes  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  nach einiger Zeit. — Dunkelgrüne Nadeln. Zwl. in W. — Gef. 11.08 u. 11.30% Pt, 13.05 Cl (ber. 11.62, 12.69). A. WERNER mit J. JOVANOVIĆ, G. ASCHKINASY u. J. POSSELT (*Ber.* **41**, (1908) 3461).

$\gamma$  *Mit 10 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$* . — Man fügt  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  zur konz. Lsg. des — 1. Dichromatacetat, — 2. Nitratacetat der Base. Fast sofortige Abscheidung der Verb. R. F. WEINLAND mit TH. SCHUMANN u. P. DINKELACKER (*Ber.* **41**, (1908) 3237, 3243). — 3. Auch aus stark essigsaurer Lsg. nach (2). WEINLAND u. DINKELACKER (*a. a. O.*, 3009). — 4. Aus dem Chloridacetat der Base durch  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ . WEINLAND u. DINKELACKER (*a. a. O.*, 3012). — 5. Aus der Lsg. des Sulfatacetat der Hexaacetato- und Triacetatobase, aus der durch W. das Triacetatosesquiacetat abgeschieden ist. R. F. WEINLAND u. E. BÜTNER (*Z. anorg. Chem.* **75**, (1912) 368). — Grüne vierseitige gerade abgeschnittene, häufig zu Büscheln vereinigte Säulen. WEINLAND mit SCHUMANN u. DINKELACKER. Verliert über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in der Leere sehr langsam  $\text{H}_2\text{O}$ , bis nach 6 Monaten das Gew. ziemlich unverändert bleibt und noch 4 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  [*s. unter  $\alpha$* ] vorhanden sind. WEINLAND u. DINKELACKER (*a. a. O.*, 3009).

	Berechnet	WEINLAND mit SCHUMANN u. DINKELACKER.		WEINLAND u. DINKELACKER.		
		nach	(1)	(2)	Gefunden	(4)
Cr	18.66		18.63	18.81	18.20	
Pt	11.62		11.45	11.93		11.50
Cl	12.69		12.50			11.59
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	42.24				41.6	

b) *Hexacetatodihydroxotriamintrichromi-Chloroplatinat*.  $2[\text{Cr}_3(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6]_2\text{PtCl}_6$  mit unbekanntem H<sub>2</sub>O-Gehalt. — Aus der wss. ammoniakalischen Lsg. des Acetats der Base durch Na<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. — Hellgrüne schräg abgeschnittene längliche Platten, häufig fächerförmig vereinigt. Zwl. WEINLAND u. BÜTTNER (*a. a. O.*, 299).

c) *Hexacetatotripyridintrichromichloroplateat*.  $2[\text{Cr}_3(\text{OH})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3(\text{CH}_3\text{COO})_6]_2(\text{PtCl}_6)$ . — [*S. ds. Handb.* III, 1, 1367.] — WEINLAND u. GUSSMANN (*Z. anorg. Chem.* 67, (1910) 180).

### Platin und Wolfram.

A. *Platinwolfram*. — Aus den Einzelelementen. [Aeltere Angabe.] Man dreht dünne Drähte beider Metalle zusammen und schm. im Hg-Bogen. — Legierungen mit 60 bis 20% Pt sind schmiedbar, härter, luftbeständiger und widerstandsfähiger als Platin. E. WEINTRAUB u. GEN. ELECTRIC CO. (*Am. P.* 1096 655 (1914); *Chem. Ztg.* 38, (1914) *Rep.*, 584). — Leicht zerbröckelndes Gemisch [wohl weil die Temp. beim Legieren nicht ausreichte]. DE LUYARD.

B. *Platinwolframsäuren*. a) *Die Säuren*. α)  $4\text{H}_2\text{O}, \text{PtO}_2, 10\text{WO}_3$ . — Aus dem Ba-Salz durch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder dem Ag-Salz durch HCl. — Grünlich oder gelbgrün. Kristallinisch. W. GIBBS (*Ber.* 10, (1877) 1384 [I]; *Am. J. sci. (Sill.)* [3] 14, (1877) 62 [II]).

β)  $9\text{H}_2\text{O}, \text{PtO}_2, 20\text{WO}_3$ . — Man fällt einen sehr kleinen Ueberschuß von G, e) durch HgNO<sub>3</sub>, wäscht das gelbe Hg-Salz gut, zers. durch verd. HCl und läßt das gelbe klare Filtrat freiwillig verdunsten. — Blaßgelb. W. GIBBS (*Proc. Am. Acad.* 1894, 255 [III]; *Am. Chem. J.* 17, (1895) 77 [IV]).

b) *Die Salze*. *Bzw. Wolframate-Platinat*. — 1. Pt(OH)<sub>4</sub> bildet „komplexe“ Salze nur mit normalen (alkal. reagierenden) Wolframat; in Parawolframat und Metawolframat löst es sich als Base unter B. von sehr leicht zersetzlichen schlecht charakterisierten Verbb. A. ROSENHEIM (*Ber.* 24, (1891) 2400). Die sauren Wolframate sind gut definiert und krist., wenn sie auch nur einmal erhalten wurden. GIBBS (III, 259; IV, 83). — 2. Pt(OH)<sub>4</sub> (nach FRÉMY dargestellt) ist zuweilen sl. in h. Alkalimetawolframat-Lsg., zuweilen erst nach langem Kochen, zuweilen unl. Die Lsgg. geben gelbe oder orangegelbe, häufig gut krist. Verbb. Zur Darst. gesättigter Verbb. muß ein ziemlich großer Ueberschuß von Pt(OH)<sub>4</sub> vorhanden sein. Dann entsteht zuweilen eine tief orangerote Lsg., die bei Verwendung des Natriumwolframat beim Stehen eine dunkle teerige M. absetzt. Auch das mit Ba(OH)<sub>2</sub> statt NaOH dargestellte Pt(OH)<sub>4</sub> ist unter wechselnden Bedingungen sehr verschieden löslich. GIBBS (III, 251; IV, 74). Beim Kochen von Pt(OH)<sub>4</sub> mit einem sauren Wolframat entstehen unter leichtem Lösen gelbe Verbb.  $4\{(\text{NH}_4)_2, \text{ oder } \text{K}_2\text{O}, \text{ oder } \text{Na}_2\text{O}\}, \text{PtO}_2, 10\text{WO}_3, x\text{H}_2\text{O}$ . Die Na-Verb. kommt in zwei isomeren oder metameren Formen vor [dies trifft nicht zu, GIBBS (III, 253; IV, 75)], von denen die eine olivgrüne Kristalle, die andere honiggelbe Prismen mit sehr starkem Diamantglanz bildet. Sie sind ll. in W. und geben mit Lsgg. der Schwermetalle und der höheren Alkaloide

flockige oder unvollkommen kristallinische Ndd. Die  $12\text{WO}_3$ -Verb. sind noch nicht dargestellt. (GIBBS (I; II, 61). — 3. Die beim Kochen von  $\text{Pt}(\text{OH})_4$  mit stark überschüssiger  $4\text{Na}_2\text{O}, 10\text{WO}_3$ -Lsg. zuweilen entstehenden gelben Lsgg. setzen beim Verdampfen und längeren Stehen  $4\text{Na}_2\text{O}, 10\text{WO}_3, 23\text{H}_2\text{O}$  mit mehr oder weniger einer Pt-Verb. ab, die vielleicht eine isomorphe Mischung von  $4\text{Na}_2\text{O}, \text{PtO}_2, 10\text{WO}_3, 26\text{H}_2\text{O}$  und 2 Mol.  $4\text{Na}_2\text{O}, 10\text{WO}_3, 23\text{H}_2\text{O}$  ist. GIBBS (III, 252; IV, 74). — 4. Bestimmte Verb., die aber unter wechselnden Bedingungen verschieden werden, können leicht und in großer Menge folgendermaßen erhalten werden: Man fügt zu der Lsg. von reinem krist. Natriumwolframat einen ziemlich großen Ueberschuß von  $\text{NaOH}$  und zu der sd. Lsg. neutrale oder fast neutrale  $\text{PtCl}_4$ -Lsg. in jeweils kleinen Mengen so lange, bis ein deutlicher Ueberschuß von  $\text{Pt}(\text{OH})_4$  ungel. bleibt, macht mit Essigsäure schwach sauer, läßt die orangefarbige klare Lsg., die bei richtiger  $\text{PtCl}_4$ -Menge erhalten wird, abkühlen oder verdunsten und krist. die reichlich abgeschiedenen gelben Nadeln oder Prismen um. Durch Spuren Ir im  $\text{PtCl}_4$  oder in den Chloroplatinaten werden die Verb. grünlichstichig. Aus der essigsäuren Lsg. fällt A. oft eine schwarze teerige M., die ein gesättigtes Platinwolframat oder mehrere enthält. GIBBS (III, 252; IV, 75). — Die Formeln sind vielleicht zu verdoppeln. Die Lsgg. fast aller Salze wittern stark aus; die der Alkalisalze reagieren sehr deutlich sauer, sodaß die Grenze der Basicität der Säure wahrscheinlich höher als 8 liegt. GIBBS (I; II). — [S. a. bei den einzelnen Verb.]

C. *Ammoniumplatinwolframat*.  $4(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{PtO}_2, 10\text{WO}_3, 12\text{H}_2\text{O}$ . [?] — Darst. und Eigenschaften nach GIBBS (I; II) s. unter B, b), namentlich Darst. (2). — Konnte selbst im geschlossenen Rohr bei  $250^\circ$  nicht erhalten werden. ROSENHEIM (a. a. O., 2397). — [Analysenangaben fehlen bei GIBBS.]

D. *Platinisulfowolframat*.  $\text{Pt}(\text{WS}_4)_2$ . [?] — Wss.  $\text{K}_2\text{WS}_4$  gibt mit Platinsalzen eine tief dunkelrote Fl., die nach einiger Zeit einen schwarzen Nd. absetzt. BERZELIUS.

E. *Platinphosphorwolframate*. — Die sd. Lsg. von  $2\text{Na}_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 24\text{WO}_3$  löst leicht  $\text{Pt}(\text{OH})_4$  zu einer orangefarbigem Fl., die nach dem Filtrieren und Eindampfen schlecht definierte orangefarbige Kristalle absetzt. —  $\text{NH}_4\text{Cl}$  fällt aus jener Lsg. ein orangefarbiges kristallinisches Salz. GIBBS (III, 260; IV, 83).

F. *Kaliumplatinwolframat*.  $4\text{K}_2\text{O}, \text{PtO}_2, 10\text{WO}_3, 9\text{H}_2\text{O}$ . [?] — Darst. und Eigenschaften nach GIBBS (I; II) [der die Verb. nicht analysierte] s. unter B, b), namentlich bei Darst. (2). — Konnte selbst im geschlossenen Rohre bei  $250^\circ$  bis  $300^\circ$  nicht erhalten werden. ROSENHEIM.

G. *Natriumplatinwolframate*. — Allgemeines über Darst. und Eigenschaften s. a. unter B, b).

a)  $5\text{Na}_2\text{O}, 2\text{PtO}_2, 7\text{WO}_3, 35\text{H}_2\text{O}$ . Bzw. *Natriumparawolframat-Natriumplatinat*.  $3\text{Na}_2\text{O}, 7\text{WO}_3, 2\text{Na}_2\text{PtO}_4, 35\text{H}_2\text{O}$ . — 1. Man kocht konz.  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ -Lsg. anhaltend mit  $\text{Pt}(\text{OH})_4$ , filtriert möglichst schnell und läßt die h. stark alk. Lsg. erkalten. — 2. Man kocht Natriumparawolframat-Lsg. mit der ber. Menge  $\text{Pt}(\text{OH})_4$  und  $\text{NaOH}$  und läßt die klar gewordene Lsg. erkalten. — Kleine gelbe Nadeln. Wegen leichter Zersetzlichkeit nicht umkristallisierbar. Zeigt die Rkk. eines Parawolframats. ROSENHEIM (a. a. O., 2399).

ROSENHEIM.

$\text{Na}_2\text{O}$	10.25	10.55	10.30
$\text{PtO}_2$	15.21	15.02	15.12
$\text{WO}_3$	53.71	53.76	53.65
$\text{H}_2\text{O}$	20.83	20.58	20.76

---

$5\text{Na}_2\text{O}, 2\text{PtO}_2, 7\text{WO}_3, 35\text{H}_2\text{O}$       100.00      99.91      99.83

b)  $6\text{Na}_2\text{O}, \text{PtO}_2, 10\text{WO}_3, 28\text{H}_2\text{O}$ . — Die tief orangefarbene Lsg. von  $\text{Pt}(\text{HO})_4$  in  $5\text{Na}_2\text{O}, 12\text{WO}_3$  liefert beim Stehen eine M. orangefarbiger stumpfer schlecht ausgebildeter Kristalle, die umkristallisiert und auf Löschpapier getrocknet werden. — KBr gibt in Lsgg. beim Schütteln eine tief orangefarbene Paste. GIBBS (III, 253; IV, 75).

	Berechnet		GIBBS.		
			Gefunden		
$\text{PtO}_2$	226.5	6.61	6.96	7.05	
$10\text{WO}_3$	2320	67.79	67.56	67.83	67.57
$28\text{H}_2\text{O}$	504	14.73	14.94		

c)  $15\text{Na}_2\text{O}, 2\text{PtO}_2, 30\text{WO}_3, 89\text{H}_2\text{O}$ . — Jedenfalls  $[3\text{Na}_2\text{O}, 10\text{WO}_3, \text{H}_2\text{O}]$ ,  $[2(6\text{Na}_2\text{O}, \text{PtO}_2, 10\text{WO}_3)]$ ,  $88\text{H}_2\text{O}$ . — Entsteht unter denselben Bedingungen wie e). — Gelbliche stumpfe körnige auswitternde Kristalle. Verliert beim Glühen  $\text{H}_2\text{O}$  und O. Ll. in W. Die Lsg. reagiert sauer auf Lackmus; liefert mit  $\text{NH}_4$ - und K-Salzen weiße Schuppen, mit  $\text{BaCl}_2$  weiße Flocken und mit  $\text{Hg}_2\text{NO}_3$  einen hellgelben flockigen kristallinen Nd. GIBBS (III, 255; IV, 78).

	LOEB.			
$15\text{Na}_2\text{O}$	930	9.35		
$2\text{PtO}_2$	453	4.56	4.49	4.70
$30\text{WO}_3$	6960	69.98	70.03	70.06
$89\text{H}_2\text{O}$	1602	16.11	16.18	
$15\text{Na}_2\text{O}, 2\text{PtO}_2, 30\text{WO}_3, 89\text{H}_2\text{O}$	9945	100.00		

LOEB bei GIBBS.

d)  $4\text{Na}_2\text{O}, \text{PtO}_2, 10\text{WO}_3, 25\text{H}_2\text{O}$ . — Ueber Darst. und Eigenschaften der nicht analysierten Verb. nach GIBBS (I; II; auch III) s. unter B, b), namentlich bei Darst. (2).

e)  $9\text{Na}_2\text{O}, \text{PtO}_2, 20\text{WO}_3, 58\text{H}_2\text{O}$ . — Vielleicht  $[4\text{Na}_2\text{O}, 10\text{WO}_3]$ ,  $[5\text{Na}_2\text{O}, \text{PtO}_2, 10\text{WO}_3]$ ,  $58\text{H}_2\text{O}$ . — Man fügt  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  in jeweils kleinen Mengen zu der sd. Lsg. von Natriumwolframat, die einen beträchtlichen Ueberschuß  $\text{NaOH}$  enthält, und versetzt die gelbe Lsg. mit überschüssiger Essigsäure. Krist. bald. Die Mutterlauge weist noch ein Salz oder zwei auf. — Topasgelbe Kristalle. Verliert beim Glühen  $\text{H}_2\text{O}$  und O. Kann ohne Zers. umkrist. werden. Die Lsg. reagiert auf Lackmus stark sauer. Mit ihr gibt  $\text{NH}_4\text{Cl}$  farblose Schuppen von  $4(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}, 12\text{WO}_3$ ;  $\text{TiNO}_3$  weiße ziemlich grobe Körner;  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$  einen blaß lederfarbenen Nd., der bald blättrig-kristallinisch wird;  $\text{CuSO}_4$  sehr blaßblaue oder bläulich-weiße feine Körner;  $\text{AgNO}_3$  einen weißen feinkörnig-kristallinen Nd., der sich langsam absetzt;  $\text{HgNO}_3$  eine hellgelbe amorphe Fällung. GIBBS (III, 254; IV, 76).

	GIBBS.			Mittel	
$9\text{Na}_2\text{O}$	558	8.63			
$\text{PtO}_2$	226.5	3.50	3.73	3.65	3.83
$20\text{WO}_3$	4640	71.73	71.57	71.50	71.53
$58\text{H}_2\text{O}$	1044	16.14	16.00	16.09	16.05
$9\text{Na}_2\text{O}, \text{PtO}_2, 20\text{WO}_3, 58\text{H}_2\text{O}$	6468.5	100.00			

f)  $12\text{Na}_2\text{O}, \text{PtO}_2, 30\text{WO}_3, 72\text{H}_2\text{O}$ . — Wahrscheinlich  $2[4\text{Na}_2\text{O}, 10\text{WO}_3]$ ,  $[4\text{Na}_2\text{O}, \text{PtO}_2, 10\text{WO}_3]$ ,  $72\text{H}_2\text{O}$ . — Man kocht  $\text{Pt}(\text{OH})_4$  mit  $4\text{Na}_2\text{O}, 10\text{WO}_3$ -Lsg. einige Zeit im Platingefäß. Sehr gute Ausbeute. — Honiggelbe schwere Kristalle. Wird im Luftbade wasserfrei. Sil. in Wasser. GIBBS (III, 255; IV, 78).



			GIBBS.	
12Na <sub>2</sub> O	744	8.06		
PtO <sub>2</sub>	226.5	2.45	2.46	
30WO <sub>3</sub>	6960	75.44	75.53	75.43
72H <sub>2</sub> O	1296	14.05	13.84	13.99
<hr/>				
12Na <sub>2</sub> O, PtO <sub>2</sub> , 30WO <sub>3</sub> , 72H <sub>2</sub> O	9226.5	100.00		

H. *Baryumplatinwolframat.* — S. bei G, c).

Platin und Molybdän.

A. *Platinmolybdän.* — Aus den Einzelementen, [ältere Angabe], wie Platinchrom [S. 879]. C. BARUS (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 36, (1888) 433). Beide legieren sich. W. LEDERER (*Darst. u. Eigensch. reinen geschm. Molybdäns, Dissert., München [Techn. Hochschule] (Erlangen) 1911, 39.* — Aus gleichen Teilen harte, spröde M., auf dem Bruche dicht, hellgrau und metallglänzend; aus 4 T. Pt und 1 T. Mo blau-grau, hart, spröde, von körnigem Bruche. HJELM. [Vgl. *J. Franklin Inst.* 1, (1826) 316.] — Spez. elektrischer Widerstand bei 0° (s<sub>0</sub>) und Temp.-Koeffizienten (α) von Legierungen mit verschiedener Dichte nach BARUS:

D. <sup>o</sup>	21.26	21.26	21.30
s <sub>0</sub>	16.0	19.0	16.4
10 <sup>3</sup> × α <sup>100</sup> <sub>0</sub>	2.13	1.76	2.06
10 <sup>3</sup> × α <sup>367</sup> <sub>0</sub>	1.94	1.69	1.88

— Hieraus läßt sich schließen, daß die Legierungen mit etwa 8% Mo eine homogene feste Lsg. von Mo in Pt darstellen. W. GUERTLER (*Metallographie, Berlin 1912, I, 379.*)

B. *Platinmolybdänsäuren.* a) *Die Säuren.* α) H<sub>2</sub>O, PtO<sub>2</sub>, 2MoO<sub>3</sub>. — S. das NH<sub>4</sub>-Salz unter C, a).

β) 3H<sub>2</sub>O, 2PtO<sub>2</sub>, 8MoO<sub>3</sub>. — S. das NH<sub>4</sub>-Salz unter C, b).

γ) 4H<sub>2</sub>O, PtO<sub>2</sub>, 10MoO<sub>3</sub>. — Aus dem Ba-Salz durch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder dem Ag-Salz durch HCl. — Grünlich oder gelbgrün, kristallinisch. W. GIBBS (*Ber.* 10, (1877) 1385 [I]; *Am. J. sci. (Sill.)* [3] 14, (1877) 62 [II]).

b) *Die Salze.* — S. a. unter C., G. und H. — Stellt man aus C, a) das Mercurosalz dar und zers. mit Chloriden, so werden Platinmolybdate der betreffenden Basen erhalten. W. GIBBS (*Proc. Am. Acad.* 1894, 257 [III]; *Am. Chem. J.* 17, (1895) 80 [IV]).

C. *Ammoniumplatinmolybdate.* a) (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O, PtO<sub>2</sub>, 2MoO<sub>3</sub>, 9<sup>1</sup>/<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O. — Man verdampft die Mutterlauge von b), wäscht das schwere tief braunrote Oel, das sich unter einer dunkeln Fl. ansammelt, mit ein wenig eiskaltem W. und trocknet allmählich ein. Kaum rein. — Dunkel braunrote durchsichtige M., die in scharfe glänzende Bruchstücke zerspringt. W. zers. zu einer ledergelben undurchsichtigen Verb. GIBBS (III, 257; IV, 81).

			GIBBS.	
4NH <sub>3</sub>	68	4.72	4.91	4.87
2PtO <sub>2</sub>	453	31.48	31.63	
4MoO <sub>3</sub>	576	40.03		
19H <sub>2</sub> O	342	23.77	23.97	
<hr/>				
2(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O, 2PtO <sub>2</sub> , 4MoO <sub>3</sub> , 19H <sub>2</sub> O	1439	100.00		

b) 3(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O, 2PtO<sub>2</sub>, 8MoO<sub>3</sub>, 12H<sub>2</sub>O. — Man kocht frisches Na<sub>2</sub>O, 3PtO<sub>2</sub> mit (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(MoO)<sub>7</sub>-Lsg., läßt die orangefelbe Fl. stehen und krist. um. — Citronengelbe Kristalle. Verliert beim Glühen (mit Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>) O, H<sub>2</sub>O und NH<sub>3</sub>. Zil. in k., sll. in h. W. Mit der Lsg. gibt TiNO<sub>3</sub> blaßgelbe Flocken,

Croceokobaltinitrat ein hellgelbes kristallinisches Salz,  $\text{AgNO}_3$ , blaßgelbe Flocken, die beim Stehen kristallinisch werden,  $\text{HgNO}_3$  und  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  blaßgelbe Flocken. GIBBS (III, 256; IV, 80).

		GIBBS.		
6NH <sub>3</sub>	102	5.16	5.14	5.14
2PtO <sub>2</sub>	453	22.91	23.21	23.09
8MoO <sub>3</sub>	1152	58.27		23.15
15H <sub>2</sub> O	270	13.66	13.76	14.01

3(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O, 2PtO<sub>2</sub>, 8MoO<sub>3</sub>, 12H<sub>2</sub>O    1977    100.00

D. *Platinisulfomolybdate*. a)  $\text{Pt}(\text{MoS}_4)_2$ . — Schwarzbrauner Nd. BERZELIUS (*Pogg.* 7, (1826) 286).

b)  $\text{Pt}(\text{MoS}_5)_2$ . — Dunkelroter Nd. BERZELIUS.

E. *Molybdänsäure-Dichlorplatinisäuren*. — Die Kurve der spez. elektrischen Leitfähigkeiten [Zahlen für 25° im Original] einer Lsg., die in demselben Vol. auf eine bestimmte Menge  $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_4\text{Cl}_2$  (0.0651 g Pt in 1 ccm) wachsende Mengen  $\text{MoO}_3$  (1 ccm Lsg. mit 0.0302 g) aufweist, zeigt zwei Unstetigkeitspunkte, die Verbb.  $2\text{MoO}_3, \text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_4\text{Cl}_2$  und  $8\text{MoO}_3, \text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_4\text{Cl}_2$  entsprechen. A. MIOLATI (*J. prakt. Chem.* [2] 77, (1908) 447).

F. *Platiniphosphormolybdate*. — Bestehen wohl wie die Phosphorwolframate [S. 885]. GIBBS (III, 260; IV, 83).

G. *Kaliumplatinimolybdat*.  $10\text{K}_2\text{O}, \text{PtO}_2, 60\text{MoO}_3, 40\text{H}_2\text{O}$ . — Vielleicht  $4[2\text{K}_2\text{O}, 12\text{MoO}_3, 3\text{H}_2\text{O}]_2[2\text{K}_2\text{O}, \text{PtO}_2, 12\text{MoO}_3, 4\text{H}_2\text{O}], 24\text{H}_2\text{O}$ . — Man kocht Kaliummolybdat-Lsg. mit überschüssigem KOH, fügt  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  zu, bis eine kleine Menge  $\text{Pt}(\text{OH})_4$  ungel. bleibt, säuert mit Essigsäure an, läßt stehen und krist. aus h. W. um. Gute Ausbeute. — Gelbe körnige Kristalle. Verliert beim Glühen (mit  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ) O und  $\text{H}_2\text{O}$ . Ll. in h. W. ohne sichtbare Zers.  $\text{CuSO}_4$  gibt einen blaß grünlichblauen Nd., l. in überschüssigem  $\text{CuSO}_4$ ;  $\text{AgNO}_3$  einen sehr blaßgelben kristallinischen. GIBBS (III, 258; IV, 82).

			GIBBS.	
10K <sub>2</sub> O	994	8.97		
PtO <sub>2</sub>	226.5	2.16		2.20
60MoO <sub>3</sub>	8 640	82.04		81.85
40H <sub>2</sub> O	720	6.83	6.61	6.81

10K<sub>2</sub>O, PtO<sub>2</sub>, 60MoO<sub>3</sub>, 40H<sub>2</sub>O    10 580.5    100.00

H. *Natriumplatinimolybdat*.  $4\text{Na}_2\text{O}, \text{PtO}_2, 10\text{MoO}_3, 29\text{H}_2\text{O}$ . [?] — Konnte selbst im geschlossenen Rohr bei 250° bis 300° nicht erhalten werden. A. ROSENHEIM (*Ber.* 24, (1891) 2397). Vielleicht besteht ein metameres Salz. GIBBS (I; II). Konnte nicht wieder erhalten werden. GIBBS (III; IV). — Man kocht saures Natriummolybdat [welches genommen wurde, ist zweifelhaft, GIBBS (III, 260; IV, 84)] mit  $\text{Pt}(\text{OH})_4$ , bis eine tief olivengrüne Lsg. entstanden ist, die in dicken Schichten rot ist. — Bernsteinengelbe tafelarartige Kristalle. Sll. in W. Schwermetallsalze und Alkaloide geben nichtkristallinische Ndd. [Analysenangaben fehlen.] GIBBS (I; II).

## Platin und Uran.

A. *Platinuran*. — Man elektrolysiert geschm.  $K_2UCl_6$  mit Pt-Elektroden. J. ALOY (*Recherches sur l'Uranium et ses composés, Thèse No. 21, Paris 1901, 15*).

B. *Uranylplatosulfit-Ammoniak*.  $(UO_2)Pt(SO_3)_2 \cdot 2NH_3$ . Wasserfrei und mit 1 Mol.  $H_2O$ . — S.  $(UO_2)SO_3$ , trans- $[Pt(NH_3)_2SO_3]$ , bei den Diamminplatosalzen (Platiaken), S. 527.

C. *Uranylplatocyanid*.  $(UO_2)Pt(CN)_4 \cdot xH_2O$ . — Durch Umsetzung der ber. Mengen  $(UO_2)SO_4$  und  $BaPt(CN)_4$ . — Durch Verdunstenlassen des grünen Filtrats im Exsikkator erhält man rote metallisch grün schimmernde, beim Eindampfen auf dem Wasserbad gelbe, beim Abkühlen in die erstere Form übergehende Kristalle. Die rotgrüne Form verwandelt sich bei  $39^\circ$  in die gelbe. In trockenem  $CO_2$  entsteht eine grauschwarze Modifikation, die beim Erwärmen gelb wird. Der Farbenwechsel hängt wahrscheinlich mit der B. verschiedener Hydrate zusammen. L. A. LEVY (*Proc. Cambridge Phil. Soc.* 14, (1906/8) 160 [I]). — Keine Fluoreszenz. Die metallisch grüne Form hat vielleicht 4 oder 5 Mol.  $H_2O$ , während die gelbe unbestimmte Mengen enthält, die mattgelbe vielleicht wasserfrei ist. L. A. LEVY (*J. Chem. Soc.* 93, (1908) 1459 [II]).

## Platin und Radium.

*Radiumhaltiges Baryumplatocyanid*. — Aus radioaktivem  $BaCl_2$  dargestelltes  $BaPt(CN)_4$  zeigt ein starkes Leuchten, das stärker ist als dasjenige, das durch ein mechanisches Gemenge von radioaktivem  $BaCl_2$  und  $BaPt(CN)_4$  verursacht wird. LEVY (II, 1457; *Proc. Chem. Soc.* 24, (1908) 178).

## Platin und Vanadin.

A. *Platinvanadin*. — Bei öfterem Glühen von Vanadinpräparaten im Platintiegel erhält dieser leicht einen dünnen Ueberzug von Platinvanadin, ohne Aenderung von Glanz und Farbe. Beim Glühen an der Luft bedeckt er sich mit geschm.  $V_2O_5$ , das die weitere Oxydation des legierten Vanadins hindert. Daher muß man, um den Tiegel rein zu erhalten,  $V_2O_5$  durch KOH fortnehmen, wieder an der Luft glühen, wieder mit KOH behandeln und so fünf- bis sechsmal verfahren. BERZELIUS (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* 1831, 22; *Schw.* 62, (1831) 349; *Pogg.* 22, (1831) 1).

B. *Platowolfram- bzw. -molybdatvanadate*. — Verb., die G, c) und G, d) auf S. 896 u. 897 ähneln, sind zu erwarten. W. GIBBS (*Am. Chem. J.* 8, (1887) 2-9).

## Platin und Mangan.

A. *Platinmangan*. — Darst. entsprechend Platinchrom [S. 879]. — Spezifischer elektrischer Widerstand bei 0° ( $s_0$ ) und Temp.-Koeffizienten ( $\alpha$ ) von Legierungen verschiedener D. nach C. BARUS (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] **36**, (1888) 434):

D.°	$s_0$	$10^3 \times \alpha_0^{100}$	$10^3 \times \alpha_0^{357}$
20.81	25.6	1.28	1.14
19.43	48.9	0.52	0.43

Nach den Temp.-Koeffizienten dieser Legierungen mit etwa 5% und 15% Mn bestehen sie aus denselben homogenen festen Lsg. von Mn in Platin. W. GUERTLER (*Metallographic, Berlin* 1912, I, 105).

B. *Manganoplatonitrit*.  $\text{MnPt}(\text{NO}_2)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . — Aus der aus  $\text{BaPt}(\text{NO}_2)_4$  und  $\text{MnSO}_4$  erhaltenen Lsg. Abpressen. L. F. NILSON (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **33**, (1876) VII, 26 [I]; *Nova Acta Upsal.* [3] **9**<sup>a</sup>, (1877) XV, 69 [II]; *J. prakt. Chem.* [2] **16**, (1877) 258). — Rosarote durchsichtige glasglänzende gestreifte große triklinen Prismen. NILSON. Triklin pinakoidal.  $a : b : c = 0.7025 : 1 : ?$   $\alpha = 84^\circ 31'$ ;  $\beta = 107^\circ 52'$ ;  $\gamma = 98^\circ 43'$ . Prismen von  $b\{010\}$  und  $c\{001\}$ , mit den Endflächen  $a\{100\}$ ,  $m\{1\bar{1}0\}$ ,  $p\{110\}$ .  $(100) : (010) = 32^\circ 36'$ ,  $(1\bar{1}0) : (010) = 61^\circ 18'$ ,  $(1\bar{1}0) : (110) = 67^\circ 37'$ ,  $(010) : (001) = 93^\circ 0'$ ,  $(1\bar{1}0) : (001) = 72^\circ 54'$ ,  $(100) : (001) = 72^\circ 42'$ ,  $(110) : (001) = 78^\circ 7'$ . Sehr vollkommen spaltbar nach  $c\{001\}$  und  $b\{010\}$ . H. TOPSÖE (*Krystallogr. Undersögelser over en Raekke-Dobbelt-Platonitriter, Kopenhagen* 1879; *Danske Vidensk. Selsk. Förh.* 1879, 1; *Z. Kryst.* **4**, (1880) 489.) s. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* 1908, II, 49). Luftbeständig; allmähliche Dunkel-färbung durch ausgeschiedene braune Manganoxyde. Bei 100° geschwärzt unter Entw. von  $\text{N}_2\text{O}_3$  und Ueberführung des Mn in höhere Oxyde. NILSON.

	NILSON.	
	Berechnet	Gefunden
Mn	55	9.12
Pt	198	33.69

C. *Platin, Mangan und Schwefel*. a) *Manganoplatoplatinisulfid*.  $2\text{MnS}$ ,  $2\text{PtS}$ ,  $\text{PtS}_2$ . [2]. — Aus frisch bereitetem  $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{PtS}$ ,  $\text{PtS}_2$  durch Mn-Lsgg. jedenfalls wie die Ti-Verb. R. SCHNEIDER (*Pogg.* **138**, (1869) 663; *J. prakt. Chem.* [2] **2**, (1870) 167).

b) *Manganoplatosulfid-Ammoniak*.  $\text{MnPt}(\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . — S.  $\text{MnSO}_3$ , trans-[ $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_3$ ],  $4\text{H}_2\text{O}$  bei den Diamminplatosalzen (Platiaken), S. 527.

D. *Platin, Mangan und Halogene*. D<sup>1</sup>. *Manganoplatinchloride*. a) *Manganoplatochlorid*. *Manganochloroplatin*.  $\text{MnPtCl}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . — Aus  $\text{BaPtCl}_4$ ,  $3\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{MnSO}_4$ . NILSON (I, 15; II, 29; *J. prakt. Chem.* [2] **15**, (1877) 274). — Rhomboeder.  $\alpha =$  etwa  $113^\circ 40'$ . H. TOPSÖE u. C. CRISTIANSSEN (*Danske Skrifter* [5] **9**, (1873) 623; *Ann. Chim. Phys.* [5] **1**, (1874) 42). Verhalten wie bei der Mg-Verb. [S. 864]. Verliert bei 100° 4 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (gef. 14.44 u. 14.66%, ber. 14.31). NILSON.

	NILSON.	
	Berechnet	Gefunden
$\text{MnCl}_2$	126	24.28
$\text{PtCl}_2$	269	52.96
$\text{MnSO}_4 + \text{Pt}$	349	68.08

b) *Manganoplatinichloride*. b<sup>1</sup>) *Allein*. a) *Normal*.  $\text{MnPtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . *Manganochloroplatinat*.  $\alpha^1$ ) *Mit 6 Mol. H<sub>2</sub>O*. — Darst. wie bei  $\text{MgPtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [S. 864]. VON BONDORFF (*Pogg.* **17**, (1829) 250; **19**, (1830) 337). Bildet sich bei

höherer Temp. entweder beim langsamen Verdunsten in der Wärme oder beim langsamen Erkalten der heiß gesättigten Lsg. H. TOPSÖE (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* 1868, 148 [I]; *Arch. phys. nat.* [2] 35, (1868) 58 [I<sup>a</sup>]). — Dunkler gelb als das Mg-Salz. VON BONSDORFF. Orangefarbige Prismen. W. PETERS (*Ber.* 42, (1909) 4829; *Z. anorg. Chem.* 77, (1912) 177). Sehr regelmäßig ausgebildete Kristalle. Trigonal.  $\alpha = 111^\circ 47'$ . ( $a:c = 1:0.5310$ ). Prismen von  $a\{10\bar{1}\}$  mit  $r\{100\}$ .  $(100):(010) = *53^\circ 50'$ . Vollkommene Spaltbarkeit nach  $a$ . TOPSÖE (I). S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* 1906, I, 563) Optisch positiv. TOPSÖE u. CHRISTIANSEN. D. 2.692, Mol.-Vol. 213.0. TOPSÖE (*Arch. phys. nat.* [2] 45, (1872) 223 [II]). — Bei gewöhnlicher Temp. luftbeständig; verwittert schnell bei höherer. TOPSÖE (I). Zerfällt beim Verjagen des  $H_2O$  zu einem blaß citronengelben Pulver. VON BONSDORFF. Wird bei  $160^\circ$  braun, wahrscheinlich unter B. von  $MnPt(OH)Cl_5$ . Addiert dann im Eudiometer in  $NH_3$ -Atm. 11 Mol. (gef. 10.88 u. 10.87), indem es grünbraun wird, behält in der Leere 7 Mol. (gef. 6.974 u. 6.894) und nimmt dann von neuem 4 Mol. (gef. 4.148 u. 4.085) auf. PETERS.

$\alpha^2$ ) Mit 12 Mol.  $H_2O$ . — Darst. wie bei  $\alpha^1$ ), aber unter  $20^\circ$ . TOPSÖE (I). — Heller als  $\alpha^1$ ). Trigonal.  $\alpha = 106^\circ 36'$  ( $a:c = 1:0.7073$ ). Kombination von  $r\{100\}$  mit  $a\{10\bar{1}\}$ .  $(100):(010) = *66^\circ 26'$ . Positive Doppelbrechung. TOPSÖE (I). S. a. TOPSÖE u. CHRISTIANSEN und GROTH (*a. a. O.*, 567). D. 2,112, Mol.-Vol. 322.6. TOPSÖE (II). — Ziemlich luftbeständig bei niedriger Temp.; verwittert augenblicklich bei höherer. Verliert bei  $100^\circ$  10 Mol.  $H_2O$  (gef. im Mittel 27.08%, ber. 27.49). — TOPSÖE (I).

	VON BONSDORFF.			$\alpha^2$ )	Berechnet		Topsöz. Gefunden
$\alpha^1$ )				Mn	55	8.07	8.10
MnCl <sub>2</sub>	126	22.08	23.02	Pt	198	28.97	28.29
PtCl <sub>4</sub>	340	59.12	58.63	6Cl	213	31.26	30.73
6H <sub>2</sub> O	108	18.80	18.35				
MnPtCl <sub>6</sub> ,6H <sub>2</sub> O	574	100.00	100.00				

$\beta$ ) Basisch.  $MnPt(OH)Cl_5$ . — S. unter  $\alpha^1$ ).

$b^2$ ) Mit Ammoniak. — S. unter  $b^1$ ,  $\alpha^1$ ).

D<sup>2</sup>. Manganoplatinibromid. Manganobromoplatinat.  $MnPtBr_6, xH_2O$ .  $\alpha$ ) Mit 6 Mol.  $H_2O$ . — Dunkelrote sechsseitige Säulen, anscheinend isomorph mit  $MgPtCl_6, 6H_2O$  [S. 864]. In trockner Luft haltbar; an feuchter zerfließlich. VON BONSDORFF.

$\beta$ ) Mit 12 Mol.  $H_2O$ . — Beim langsamen Erkalten oder beim Verdunsten der Lsgg. bei gewöhnlicher oder höherer Temp. TOPSÖE (I, 135; I<sup>a</sup>). — Mehr hochrot als die Mg-Verb. und mit dieser isomorph. Trigonal.  $\alpha = 106^\circ 45'$  ( $a:c = 1:0.7025$ ).  $(100):(010) = *66^\circ 7'$ ,  $(11\bar{1}):(111) = 85^\circ 0'$ . TOPSÖE (I). S. a. GROTH (*a. a. O.*, 567). D. 2.759, Mol.-Vol. 343.7. TOPSÖE (II). — Ziemlich luftbeständig. Verwittert neben  $CaCl_2$  zu einem zinnoberroten Pulver. Verliert bei  $110^\circ$  bis  $120^\circ$   $10\frac{1}{2}$  Mol.  $H_2O$  (gef. 19.61%, ber. 19.92), den Rest erst unter Zers. TOPSÖE (I). [Analyse auf S. 892.]

D<sup>3</sup>. Manganoplatinjodide. a) Manganoplatinijodid. Manganojodoplatinat.  $MnPtJ_6, 9H_2O$ . — Darst. wie beim Ca-Salz [S. 858]. Trocknen zwischen Papier neben  $CaCl_2$ . H. TOPSÖE (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* 1869, 88 [III]; *Arch. phys. nat.* [2] 38, (1870) 297 [III<sup>a</sup>]). — Trigonal.  $\alpha = 72^\circ 8'$ . ( $a:c = 1:1.8685$ ).  $r\{100\}$ . untergeordnet:  $d\{110\}$ ,  $a\{10\bar{1}\}$ ,  $c\{111\}$ .  $(100):(010) = *103^\circ 35'$ ,  $(100):(111) = 65^\circ 8'$ . TOPSÖE (III). S. a. GROTH (*a. a. O.*, 566). D. 3.604, Mol.-Vol. 326.4. TOPSÖE

(II). Luftbeständig. Ll. Die Lsg. zers. sich äußerst leicht beim Stehen. TOPSÖE (III).

		TOPSÖE.				TOPSÖE.	
D <sup>2</sup> , β)				D <sup>3</sup> , a)		(Mittel)	
Mn	55	5.80	5.85	Mn	55	4.67	4.86
Pt	198	20.86	20.33	Pt	198	16.79	16.63
6Br	480	50.58	50.56	6J	762	64.77	64.84
12H <sub>2</sub> O	216	22.76		9H <sub>2</sub> O	162	13.77	
MnPtBr <sub>6</sub> , 12H <sub>2</sub> O	949	100.00		MnPtJ <sub>6</sub> , 9H <sub>2</sub> O	1177	100.00	

b) *Manganoplatonitritjodid*.  $\text{MnPt}(\text{NO}_2)_2\text{J}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . — Aus  $\text{BaPt}(\text{NO}_2)_2\text{J}_2$  und  $\text{MnSO}_4$ . Abpressen. — Gelbe durchsichtige unregelmäßig sechseckige große und sehr dünne Blätter. Wird an der Luft erst nach längerer Zeit und ebenso bei 100° völlig zers. Sll. in W. ohne Zers. Die Lsg. kann ohne nennenswerte Zers. auf dem Wasserbade konz. werden. L. F. NILSON (*Nova Acta Upsal.* [3] 10, (1879) XVI, 20; *J. prakt. Chem.* [2] 21, (1880) 190).

		NILSON.			
Mn	55	7.40	7.36	7.50	
Pt	198	26.65	26.68	26.25	
2NO <sub>2</sub>	92	12.38			
2J	254	34.17			34.02
8H <sub>2</sub> O	144	19.40			
MnPt(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> J <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	743	100.00			
MnSO <sub>4</sub> +Pt	349	46.97	46.91	46.83	

E. *Platin, Mangan und Kohlenstoff*. E<sup>1</sup>. *Manganoplatooxalat*.  $\text{MnPt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . — Darst. s. bei  $\text{H}_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [S. 335]. — Braune kupferglänzende Nadeln. Verliert bei 100° 5 Mol. H<sub>2</sub>O (gef. 15.78%, ber. 16.30). — Gef. 10.35% Mn, 35.57 Pt (ber. 9.96, 35.33). H. G. SÖDERBAUM (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 42, (1885) X, 34).

E<sup>2</sup>. *Manganoplatocyanid*.  $\text{MnPt}(\text{CN})_4$ . a) *Allein*. — Aus  $\text{KNaPt}(\text{CN})_4$  und  $\text{MnCl}_2$ . Trocknen bei 120°. W. PETERS (*Z. anorg. Chem.* 77, (1912) 171 [I]). — Eigelb. PETERS. Farblose kleine spulförmige unl. Kristalle. [Nähere Angaben fehlen.] N. O. HOLST (*Lunds Årsskr.* [II] 10, (1873) VI, 34). Addiert in NH<sub>3</sub>-Atm. im Eudiometer, indem es weiß wird, 2.848 bzw. 4.496 Mol. NH<sub>3</sub>, behält davon in der Leere (dann braunstichig) 2 Mol. (gef. 2.023 bzw. 2.086) und nimmt in NH<sub>3</sub> von neuem, unter Weißwerden, 4 Mol. (gef. 4.4046 bzw. 4.129) auf. PETERS.

b) *Mit Ammoniak*. — S. unter a).

E<sup>3</sup>. *Manganoplatinirhodanid*.  $\text{MnPt}(\text{SCN})_6$ . a) *Allein*. — Aus  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{SCN})_6$  und  $\text{MnCl}_2$ . Trocknen bei 100°. — Leuchtend rot. Addiert im Eudiometer ziemlich schnell 18 Mol. NH<sub>3</sub> (gef. 17.44 u. 17.65), indem es dunkelbraun wird, behält davon in der Leere, unter Hellbraunfärbung, 10 Mol. (gef. 10.133 u. 9.980) und nimmt dann von neuem 8 Mol. (gef. 7.778 u. 7.962) auf. PETERS (I, 181). Bindet schnell unter Braunfärbung 22 Mol. CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> (gef. 21.89), behält davon in der Leere 6 (gef. 6.023) und nimmt dann von neuem 16 (gef. 15.95) auf. Die entsprechenden Zahlen für die Aufnahme von (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH sind: 18, 6, 12 (gef. 17.94, 5.782, 11.81) Mol. W. PETERS (*Z. anorg. Chem.* 89, (1914) 199, 205).

b) *Mit Ammoniak*. — S. unter a).

c) *Mit Methylaminen*. — S. unter a).

E<sup>4</sup>. *Manganoplatinhalogenidcyanide.* a) *Manganoplatinichloridcyanid.*

$\text{MnPtCl}_2(\text{CN})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . — Bzw. *Chlorplatinidcyanmangan.*  $\text{Mn}(\text{CN})_4\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . — 1. Man leitet überschüssiges Cl in eine Lsg. von  $\text{MnPt}(\text{CN})_4$ , filtriert vom  $\text{MnO}_2$  ab und läßt kristallisieren. — 2. Durch Zers. von  $\text{BaPtBr}_2(\text{CN})_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{MnSO}_4$ . — Weißes fein kristallinisches Pulver (u. Mk. Würfel?), das in deutlichen Kristallen nicht erhalten werden konnte. Ll. in W. und Alkohol. HOLST.

b) *Manganoplatinibromidcyanid.*  $\text{MnPtBr}_2(\text{CN})_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . — Bzw. *Bromplatinidcyanmangan.*  $\text{Mn}(\text{CN})_4\text{PtBr}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . — Aus der Ba-Verb. und  $\text{MnSO}_4$ . — Gelbrote Würfel, bisweilen kombiniert mit sehr untergeordneten Rhombendodekaedern. HOLST (a. a. O., 32). Reguläre Kombinationen von {001} und {011}. Gelbrote Hexaeder mit von Rhombendodekaeder-Flächen abgestumpften Kanten. Genaue Messungen konnten wegen Streifung der Hexaederflächen nicht erhalten werden: (001):(100) =  $90^\circ 31'$  bis  $89^\circ 51'$ , (011):(100) =  $44^\circ 48'$  bis  $45^\circ 24'$ , (011):(011) =  $59^\circ 30'$  bis  $60^\circ 13'$ . Wegen nicht völliger Durchsichtigkeit scheinbar doppelbrechend. Torsöe bei HOLST (Ber. Wien. Akad. [II] 73, (1876) 93). S. a. GROTH (a. a. O., 549). Verliert bei  $176^\circ$  Br, noch bevor das gesamte  $\text{H}_2\text{O}$  abgegeben ist. HOLST.

a)	Berechnet	HOLST. Gefunden	b)	Berechnet	HOLST. Gefunden
Mn	11.88	12.40	Mn	9.08	8.68 9.80
Pt	42.55	41.98	Pt	32.51	32.24
Cl	15.33	15.02	Br	26.40	26.45
$\text{H}_2\text{O}$	7.78	7.80			

c) *Manganoplatinijodidcyanid.*  $\text{MnPtJ}_2(\text{CN})_4$ . — Bzw. *Jodplatinidcyanmangan.*  $\text{Mn}(\text{CN})_4\text{PtJ}_2$ . — Darst. wie bei der Ba-Verb. [s. 850]. — Grünschwärze schwach glänzende Würfel. — Obgleich die Analysen [die nicht angeführt werden] besser auf eine Formel  $\text{MnPt}(\text{CN})_4 \cdot 3\text{MnPtJ}_2(\text{CN})_4$  stimmen, ist obige Zus. doch anzunehmen, da das analysierte Prod. längere Zeit gelagert und dabei allmählich J abgegeben hatte. HOLST (a. a. O., 39).

## Platin und Arsen.

A. *Platinarsenide.* a) *Das System.* — Die Abkühlungskurve der Legierungen mit 100 bis 71.68% Pt (andere versagten) besteht aus zwei Stücken (Beginn der Ausscheidung von Kristallart I bei 96% Pt  $1486^\circ$ ,  $94.2\%$   $1364^\circ$ , von Kristallart II bei 71.68% Pt  $1369^\circ$ , 77.60%  $1213^\circ$ , 81.95%  $991^\circ$ ) und einer bei etwa  $597^\circ$  verlaufenden eutektischen Geraden. Die Zeiten der eutektischen Kristallisation sind (mit dem optischen Befunde in Uebereinstimmung) bei etwa 87% Pt am längsten. Danach erreicht die eutektische Gerade einerseits bei etwa 35% As, andererseits bei 100 oder nahezu 100% Pt ihr Ende. Die erstere Konz. entspricht nahezu  $\text{Pt}_2\text{As}_3$  (ber. 36.7% As). Auf der Pt-Seite kann ein größeres Feld von Mischkristallen nicht vorhanden sein, denn eine Legierung mit 97.3% Pt zeigt im Schliche noch bedeutende Mengen Eutektikum. Dessen sonst nicht wahrnehmbare Struktur läßt sich durch Aetzen mit schw. KOH kräftig herausarbeiten. K. FRIEDRICH u. A. LEROUX (*Metall.* 5, (1908) 148). Bei der Beständigkeit von  $\text{Pt}_3\text{As}_2$  [vgl. unter c,  $\alpha$ ] ist sein V. in der Schmelze nicht unwahrscheinlich. Die vor der B. von  $\text{PtAs}_2$  [vgl. unter c,  $\beta^2$ ] erhaltene leichter schmelzbare Legierung ist vielleicht ein Eutektikum zwischen  $\text{PtAs}_2$  und Platin. W. GUERTLER (*Metallographie, Berlin 1912, I, 856*).

b) *Legierungen von nicht angegebenen Formeln.* — 1. Erhitzen von 100 T. Platinschwamm mit überschüssigem As liefert unter lebhafter Feuererscheinung 173.5 T. Platinarsenid. A. F. GEHLEN (*Schw.* 20, (1817) 353). Die Rechnung für  $\text{PtAs}_2$  ergibt 175.76. S. M. JÖRGENSEN (*ds. Handb., 6. Aufl., III, 1192*). [Vgl. a. J. Franklin *Inst.* 1, (1826) 316.] In Platinfolie eingewickeltes As gibt vor dem

Lötöhre im Augenblicke des Schmelzens und der B. der Legierung sehr prächtige und schöne Feuererscheinungen. J. MURRAY (*Edinb. phil. J.* 4, (1821) 202). — 2. Beim Erhitzen von Pt mit  $\text{As}_2\text{O}_3$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  entstehen Platinarsenid und Natriumarsenat. Beim Erhitzen mit Pt allein wirken  $\text{As}_2\text{O}_3$  und  $\text{As}_2\text{O}_5$  nicht ein. GEHLEN. Mit Pt überzogener Arsenik raucht nach dem Erhitzen. N. W. FISCHER (*Kastn. Arch.* 11, (1827) 224). — S. a. S. 177. — Spröde und leichtflüssig. GEHLEN. Die leichte Zerstörung von Pt-Geräten beim Erhitzen mit arsenhaltigen Stoffen erklärt sich durch den außerordentlichen niedrigen Schmp. des Eutektikums Pt-As (597°). Die (aus den Bestandteilen im elektrischen Kohlenrohrfen aus den Bestandteilen) geschm. Legierungen entmischen sich während des Erstarrens sehr stark. FRIEDRICH u. LEROUX. Erhitzt man das Arsenid an der Luft immer stärker, ohne daß es schm., so verbrennt As allmählich, und man erhält poröses bearbeitbares Pt [S. 24]. R.W. FOX (*Ann. Phil.* 13, (1819) 467).

c) Bestimmte Verbindungen.  $\alpha$ )  $\text{Pt}_3\text{As}_2$ . — Man erhitzt  $\text{PtAsOH}$  in reinem und trockenem  $\text{CO}_2$  auf hohe Temp. — Weißglänzende metallisch aussehende geschm. M. Konz. sd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zers. — Gef. auf 1 g Pt 0,2524 g As, also Pt:As = 3:2. D. TIVOLI (*Gazz. chim. ital.* 14, (1884) 488).

$\beta$ )  $\text{Pt}_2\text{As}_3$ . — S. unter a).

$\gamma$ )  $\text{PtAs}_2$ .  $\gamma^1$ ) Natürlich. — Als Sperrylith. — V. siehe S. 20. — Regulär, pentagonal-hemiedrisch. Meist Würfel mit Oktaeder, erstere allein häufig, letztere selten; bei einigen dazu  $e\{210\}$ , höchst selten  $d\{110\}$ . Der Würfel zeigt nur ausnahmsweise pyritoedrische Streifung. S. L. PENFIELD (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 37, (1889) 71; *Z. Kryst.* 15, (1889) 290). Fast immer oktaedrischer Habitus.  $o\{111\}$  mit  $h\{100\}$ , zumeist auch  $e\{210\}$  und ein Dyakisdodekaeder, wohl  $x\{10.5.2\}$ . T. L. WALKER (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] 1, (1896) 110; *Z. Kryst.* 25, (1896) 561). Kubooktaeder oder Klumpen. W. E. HIDDEN (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] 6, (1898) 382). Kleine Körner mit glänzenden kristallinischen Flächen. DONALD (*Eng. Min. J.* 1893, Nr. 9; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* 52, (1893) 209). D<sup>20</sup>. 10.602. Härte 6 bis 7. Spröde. Bruch muschlig. Zinnweiß, ähnlich wie Pt; Strich schwarz. Lebhafte metallglänzend. Undurchsichtig. H. L. WELLS (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 37, (1889) 67 [I]). [S. a. C. HINTZE (*Handb. Miner., Leipzig 1904*, I<sup>1</sup>, 812).] Glanz etwa wie der des Hg; in gewissem Licht aber Farbe und Aussehen wie die der dunklen Zinkblende. Selbst in sehr dünnen Schichten völlig undurchsichtig. HIDDEN. Verspritzt schwach beim Erhitzen. Beim Erhitzen im geschlossenen Rohre unverändert bis zum Schmp. des Glases; gibt im offenen leicht ein Sublimat von  $\text{As}_2\text{O}_3$ ; schm. auf dem glühenden Pt-Blech unter Abgabe von  $\text{As}_2\text{O}_3$ -Dämpfen und Hinterlassung von porösem Pt. WELLS (I). Fast unl. in  $\text{HNO}_3$ . Ziemlich langsam l. in h. HCl, leichter l. in Königswasser. WALKER. Letzteres greift wenig an. WELLS (I). Nach WELLS (I):

	Pt	Rh	Pd	Fe	As	Sb	$\text{SnO}_2$	Summe
Gef.	52.53	0.75	Spur	0.08	40.91	0.42	4.69	99.38
	52.60	0.68	Spur	0.07	41.05	0.59	4.54	99.53
Ber.	56.47				43.53			100.00

S. a. die Angaben von WALKER auf S. 22.

$\gamma^2$ ) Künstlich. — 1. Nach GEHLEN und MURRAY unter b). Man leitet As-Dämpfe über rotglühendes Pt im H-Strom. 0,3806 (0,5725, 1,0657) g Pt nehmen 0,2922 (0,4354, 0,8112) g As unter Erglügen auf, also auf 1 At. Pt 2,02 (2,00, 2,00) At. As. Nachdem ein Teil des As aufgenommen ist, schm. die M. unter Rotglut, wird aber schließlich fest und läßt baumförmige Gebilde aufschießen. WELLS (I, 69). — 2. Beim Schmelzen von gewaschenen und getrockneten Anodenschlammern der elektrolytischen Kupferraffination mit Borax und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in der sehr dünnen Schicht Speise, die sich vom Metall schwierig absondert. Trennung durch Säuren und Waschen mit W., auf dem die Verb. schwimmt. E. J. WAGOR bei H. L. WELLS (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] 35, (1913) 171 [II]). — 3. Aus dem Gemenge der Hydroxyde. Unrein: Man schm. den getrockneten braunen Schlamm, der durch  $\text{NH}_3$  bei der Verarbeitung der platinhaltigen Rückstände von der Goldscheidung nach der Entfernung des größten Teils des Pt und des Pd erhalten wird, mit Fluß und Kohle und behandelt mit k. Königswasser, wobei Kristalle, die sich in einem



aus viel Bi und Cu sowie aus Platinmetallen bestehenden Schmelzfluß gebildet haben, zurückbleiben. F. ROESSLER (*Synthese einiger Erzminerale u. analoger Metallverb. usw.*, Dissert., Berlin 1895; *Z. anorg. Chem.* 9, (1895) 64). — Nach (1) porös, sehr spröde. WELLS (I). Nach (2) mkr. zinnweise isometrische Kristalle mit außerordentlich glänzenden Flächen und scharfen Kanten, Würfel mit Oktaeder und Pyritoeder, von muschligem Bruch, WAGOR; (111):(100) =  $54^{\circ}34'$ ,  $54^{\circ}49'$  u.  $55^{\circ}5'$  (ber.  $54^{\circ}44'$ ), (100):(210) =  $25^{\circ}40'$  u.  $26^{\circ}31'$  (ber.  $26^{\circ}34'$ ), (111):(210) =  $39^{\circ}3'$  u.  $39^{\circ}31'$  (ber.  $39^{\circ}14'$ ), W. E. FORD bei WELLS (II); von demselben Aussehen, derselben Größe und denselben pyrognostischen Eigenschaften wie  $\gamma$ ). WELLS (II). Nach (3) bleigraue, auf den Spaltflächen metallglänzende sehr harte (etwa Quarz) Würfel, {100} mit {111} und {201}, von meist mehreren mm Durchmesser, treppenförmig vereinigt oder regelmäßig durcheinander gewachsen, unvollkommen spaltbar nach dem Würfel. [Abbildungen im Original; über andere noch unreinere Kristalle vgl. *a. a. O.*, 61.] ROESSLER. Erhitzen auf helle Rotglut in H schm. nicht und verändert nicht; allmähliches (damit nach Abgabe eines Teils des As das Prod. nicht schm.) in Cl spaltet sämtliches As ab. WELLS (I). — [FRIEDRICH u. LEROUX konnten Legierungen mit mehr als 28% As wegen der starken Verluste an As nicht darstellen.] — Verlust beim Erhitzen an der Luft 42.7% (Unterschied vom ber. 0.8). WAGOR. Gef. nach (3) 51.07% Pt, 4.26 Ir, 0.42 Cu, 0.25 Fe, 39.69 As, 2.19 Sb, 0.95 Bi, Summe 98.83 (ber. 56.32 Pt, 43.68 As). ROESSLER.

B. *Platin, Arsen und Sauerstoff*. a) *Platinarsenite*.  $\alpha$ )  $3PtO_2, 2As_2O_3$ . *Platiniortharsenit*.  $Pt_3(AsO_3)_4$ . — Man vermischt alkoh.  $PtCl_4$ -Lsg. mit  $As_2O_3$ -Lsg. und fügt absol. A. zu. — Hellgelber Nd. Wird bei gewöhnlicher Temp. unter Abscheidung von arsenhaltigem Pt und B. von  $As_2O_3$  zers. A. STAVENHAGEN (*J. prakt. Chem.* [2] 51, (1895) 41; *Z. anorg. Chem.* 8, (1895) 404).

$\beta$ )  $PtO_2, As_2O_3$ . — Man gibt zu  $PtCl_4$ -Lsg. äq. Mengen  $K_2O, 2As_2O_3$  und trocknet bei  $100^{\circ}$ . — Hellgelb. Gibt beim Glühen  $As_2O_3$  ab und hinterläßt schwammiges Pt mit einem bedeutenden Gehalt an As. KOH greift nicht an. L. in KCN zu einer farblosen Lsg., die die Rkk. des Platino-dopelcyanids zeigt. C. REICHARD (*Ber.* 27, (1894) 1027).

	STAVENHAGEN.		$\beta$ )	REICHARD.
a)			Pt	45.71
$PtO_2$	63.19	63.15	As	35.34
$As_2O_3$	36.81	36.52	O	18.95
$3PtO_2, 2As_2O_3$	100.00	99.67	$PtAs_2O_5$	100.00

b) *Platinarsenat*. — In  $Pt(NO_3)_4$  durch Natriumarsenat hellbrauner Nd., l. in  $HNO_3$ . T. THOMSON (*Ann. Phil.* 15, (1820) 84; *Schw.* 29, (1820) 435). — Mengt sich in roten Kristallen dem  $K_2PtCl_6$  bei, wenn man die Lsg. des  $PtAsOH$  in Königswasser fällt. TIVOLI (*a. a. O.*, 489).

c)  $PtAsOH$ . — Man leitet  $AsH_3$ , der nur H, nicht  $H_2S$  und  $PH_3$  enthält, in  $PtCl_4$ -Lsg. (2 g Pt in 60 ccm), bis die nach wenigen Minuten auftretenden schwarzen glänzenden Flitter sich zusammengeballt haben und die Fl. vollständig entfärbt ist, und trocknet den nicht gewaschenen Nd. bei  $120^{\circ}$  bis  $130^{\circ}$ . Ausbente 2.9310 g (ber. 2.9304). — Schwarzes sehr feines Pulver. Glühen an der Luft hinterläßt reines Pt. Starkes Erhitzen in  $CO_2$  liefert  $Pt_3As_2$  (gef. 0.460 g  $H_2O$ , ber. 0.0455). Hygroskopisch. W. löst nicht, zers. etwas. KOH verändert nicht. Rauchende  $HNO_3$  greift nicht an. Konz.  $H_2SO_4$  zers. erst in der Hitze, dann aber schnell und vollständig in Platinschwamm und  $As_2O_3$  unter Entw. von  $SO_2$  (gef. 31.4, ber. 30.8 ccm). Verd. HCl zers. leicht; konz. sd. schneller, aber unvollständig, unter Hinterlassung eines schwarzen arsenärmeren Pulvers. Königswasser löst vollständig. A. zers. langsam unter Verlust an As. Flüchtige Oele entzündend (z. B. beim Trocknen der feuchten Verb. im Exsikkator, dessen Hahn mit Vaseline eingefettet ist), sodaß sich  $As_2O_3$ -Dämpfe entwickeln. — Gef. auf 2 g Pt 0.7580 u. 0.7564 g As, also Pt:As = 1:1; 1 g Pt in 1.4654 g der Verb. TIVOLI (*a. a. O.*, 487).

C. *Platin, Arsen und Stickstoff.* a) *Ammoniumplatoarsenit.* Bzw.  $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 3[2\text{PtO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . — Erwähnt von W. GIBBS (*Am. Chem. J.* 8, (1886) 290).

b) *Ammoniumplatinarsenit* [?]. — Beim Mischen von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  mit wss.  $\text{As}_2\text{O}_3$  und dann mit wenig  $\text{NH}_3$  entsteht ein gelber, bald lauchgrüner Nd. Beim Erhitzen sublimieren  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{As}_2\text{O}_3$  und hinterbleibt Platin. F. J. SIMON (*Pogg.* 40, (1837) 441; *Ann.* 23, (1837) 271). Der gelbe Nd. zeigt u. Mk. eine große Uebereinstimmung mit  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ . Ein Salz von konstanter Zus. läßt sich nicht darstellen. STAVENHAGEN.

D. *Platin, Arsen und Schwefel.* a) *Platinisulfarsenit.* — Der anfangs dunkelgelbe Nd. wird allmählich dunkelbraun und nach dem Trocknen schwarz. Er verliert bei der Dest. einen Teil des  $\text{As}_2\text{S}_3$ , schm. und gesteht dann beim Erkalten zu einer schwarzen M. von glasigem Bruche; entwickelt in der Weißglut noch mehr  $\text{As}_2\text{S}_3$  und schrumpft zu einem heller gefärbten porösen Klumpen zusammen, der noch S und As enthält und vor dem Lötrohr leicht schmilzt. BERZELIUS (*Pogg.* 7, (1826) 150).

b) *Platinisulfarsenat.* — Sowohl  $\text{Na}_3\text{AsS}_4$  als auch  $\text{NaAsS}_3$  gibt mit wss.  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  eine dunkelgelbe Fl., die sich allmählich dunkelbraun färbt und durch  $\text{FeSO}_4$  unter Fällung eines braunschwarzen Prod. entfärbt wird. BERZELIUS.

E. *Platin, Arsen und Halogene.*  $3\text{Pt} \cdot 2\text{AsCl}_3$  [?]. — Entsteht nach  $3\text{PtCl}_2 + 2\text{AsH}_3 = 3\text{Pt} \cdot 2\text{AsCl}_3 + 6\text{H}$ . NAPOLI (*J. prakt. Chem.* 64, (1855) 93). [Vgl. a. S. 193.]

F. *Platin, Arsen und Kohlenstoff.* a) *Platonitrat-Kakodyloxyd.*  $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{As}_2(\text{CH}_3)_4\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . — S.  $[\text{Pt}\{\text{As}_2(\text{CH}_3)_4\text{O}\}(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  bei den Monamminplatosalzen (Platiaken), S. 645.

b) *Platosulfat-Kakodyloxyd.*  $\text{PtSO}_4 \cdot \text{As}_2(\text{CH}_3)_4\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . — S. entsprechend a) auf S. 645.

c) *Platochlorid-Triäthylarsin.*  $\alpha)$   $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . — Siehe  $[\text{Pt}\{\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\}_2\text{Cl}_2]$  auf S. 602.

$\beta)$   $\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . — Siehe  $[\text{Pt}\{\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\}_4\text{Cl}_2]$  auf S. 492.

d) *Platinichlorid mit Alkyl- und Benzylarsinchlorhydraten und -arsoniumchloriden.* — Siehe S. 406 bis 408.

e) *Platohalogenide-Kakodyloxyd.*  $\alpha)$   $\text{PtCl}_2 \cdot \text{As}_2(\text{CH}_3)_4\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . — S. entsprechend a) auf S. 645.

$\beta)$   $\text{PtBr}_2 \cdot \text{As}_2(\text{CH}_3)_4\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . — S. entsprechend a) auf S. 646.

$\gamma)$   $\text{PtJ}_2 \cdot \text{As}_2(\text{CH}_3)_4\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . — S. entsprechend a) auf S. 646.

G. *Platin, Arsen und andere Metalle.* a) *Kaliumarsenit-Platochlorid.* Bzw.  $\text{K}_2\text{O}[\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{PtCl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . — Erwähnt von GIBBS.

b) *Platinsilicidarsenid.* — Beim Zusammenschmelzen von Pt mit Si und überschüssigem As unter einer Decke von Kryolith und NaCl, wie die Zinklegierung [*ds. Handb.* IV, 1, 104]. — Fast weiß, sehr hart. Fast unlöslich in  $\text{HNO}_3$ , selbst bei tagelangem Erwärmen. WINKLER (*J. prakt. Chem.* 91, 193; *C.-B.* 1864, 777).

c) *Wolframatarsenite.* Bzw. *Arsenosowolframate.*  $\alpha)$   $6\text{PtO} \cdot 6\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{O} \cdot 22\text{WO}_3 \cdot 6\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 40\text{H}_2\text{O}$ . Bzw.  $6\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{O} \cdot 3[2\text{PtO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3] \cdot 22\text{WO}_3 \cdot 3\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 40\text{H}_2\text{O}$ . — Durch Digerieren oder Kochen von C, a) mit sauren Wolframat oder von  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{PtCl}_4$  mit Arsenosowolframat. GIBBS.

$\beta)$   $12\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{O} \cdot 6\text{PtCl}_2 \cdot 24\text{WO}_3 \cdot 4\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 60\text{H}_2\text{O}$ . Bzw.  $12\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{O} \cdot 3[2\text{PtCl}_2 \cdot \text{As}_2\text{O}_3] \cdot 24\text{WO}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 60\text{H}_2\text{O}$ . — Durch Kochen von G, a) mit sauren Wolframat, oder wie  $\alpha)$ . GIBBS.

$\gamma)$  *Phosphorwolframatarsenite.* — Durch Kochen oder Digerieren von Arsenosophosphorwolframat mit  $\text{PtCl}_2$  oder der Tetraminverb. GIBBS.

d) *Molybdatarsenite*. Bzw. *Arsenosomolybdate*.  $\alpha2\text{PtO}, 2\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{O}, 12\text{MoO}_3, 2\text{As}_2\text{O}_3, 27\text{H}_2\text{O}$ . Bzw.  $2\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{O}, [2\text{PtO}, \text{As}_2\text{O}_3], 12\text{MoO}_3, \text{As}_2\text{O}_3, 27\text{H}_2\text{O}$ . — Durch Digerieren oder Kochen von  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{PtCl}_4$  mit Arsenosomolybdaten, oder von C, a) mit sauren Molybdaten. — Blaßgrün. GIBBS.

$\beta$ ) *Phosphormolybdatarsenit*. — Entsprechend c,  $\gamma$ . GIBBS.

## Platin und Antimon.

A. *Platinantimonide*. a) *Das System*. — Die thermische Unters., die mehrfach durch die optische zu bestätigen war, ergibt bei 0 bis 91.3% Pt für erstarrte Legierungen sicher die Gefügebildner: reines (Schmp. 631°) oder nahezu reines Sb,  $\text{PtSb}_2$  (ber. 44.7% Pt) und  $\text{Pt}_5\text{Sb}_2$ . Bei den platinreichsten Legierungen könnte außerdem noch reines Pt als Gefügebestandteil mit auftreten. Sb mit 0.1% Pt hat kein einheitliches Gefüge mehr. Die Linie für Sb (I) erreicht bei 44.7% Pt ihr Ende, die Kurve (II) für  $\text{PtSb}_2$  mit 1226° ihren Höchstpunkt (Beginn der Ausscheidung bei 5% Pt 861°, 20% 1114°, 30% 1181°, 40% 1221°, 44.7% 1226°, 50% 1211°, 55% 1177°, 60% 1115°). Während für Konz. unter 44.7% Pt aus der Schmelze sich  $\text{PtSb}_2$  unmittelbar ausscheidet und bei weiterer Abkühlung auch bestehen bleibt, setzt sich bei Konz. über 44.7% Pt die Verb. mit Resten der Mutterlauge um zu einem an Pt reicheren Prod. (III) ( $\text{PtSb}$  (ber. 61.8% Pt) bzw. Mischkristallen). Dieses scheidet sich bei 65% bis 76% Pt primär aus der Schmelze ab. Beginn der Ausscheidung bei 47.5% Pt 1045°, 50% 1042°, 52.5% 1035°, 55% 1044°, 57.5% 1050°, 60% 1050°, 62.5% 1053°, 65% 1041°, 70% 900°, 75% 723°. Die Kristallisation dauert am längsten zwischen 60% und 65% Pt. Das Prod. III wird bei weiterer Abkühlung zerstört unter Rückbildung eines an Sb reicheren Körpers, der sich in seiner Zus. wieder  $\text{PtSb}_2$  nähert. Die eutektische Gerade liegt bei etwa 680°. Sie konnte bis 50% Sb verfolgt werden. An der B. des Eutektikums ist außer dem an Sb reichen Körper ein an Pt sehr reicher, vielleicht Pt selbst, beteiligt. Durch Rk. im festen Zustande entsteht bei etwa 640° mit einer Zeithöchstdauer bei 80% Pt die Verb.  $\text{Pt}_5\text{Sb}_2$  (ber. 80.2% Pt). Das Gefüge kann schon nach dem Polieren erkannt werden. Ätzen verbessert es nicht, wohl aber Anlassen bei 200° bis 300°. Dadurch wird  $\text{PtSb}_2$  tief schwarz.  $\text{Pt}_5\text{Sb}_2$  erscheint weiß. K. FRIEDRICH u. A. LEROUX (*Metall.* 6, (1909) 1). Das zu weite Ausgreifen der  $\text{PtSb}$  entsprechenden Eutektikalen braucht nicht durch einen Rückzerfall der Verb. bei tieferen Temp. erklärt zu werden, sondern ergibt sich aus peritektischen Gleichgewichtstörungen. Es ist noch unentschieden, wie weit das Homogenfeld, in dem  $\text{Pt}_5\text{Sb}_2$  liegt, reicht. W. GUERTLER (*Metallographie*, Berlin 1912, I, 775). [Vgl. a. K. BORNEMANN (*Metall.* 8, (1911) 686).]

b) *Legierungen von nicht angegebener Formel*. — 1. Sb verbindet sich beim Schmelzen mit Pt schon über der Spiritusflamme unter Feuererscheinung. J. MURRAY (*Edinb. phil. J.* 4, (1821) 202). 1 At. Pt und 2 At. Sb liefern durch halbstündiges Schmelzen bei Rotglut und langsames Erkalten einen König mit viel unverbundenem Sb. CHRISTOFLE (*Rech. sur les combin. de l'antimoine*, Göttingen 1863, 1). 1 T. Pt-Schwamm vereinigt sich mit 2 T. Sb-Pulver leicht und unter lebhaftem Erglühen, schm. bei stärkerem Erhitzen. A. F. GEHLEN (*Schw.* 20, (1817) 353). Darst. wie bei Platinchrom [S. 879]. BARUS. — 2. Man erhitzt  $\text{PtCl}_4, 2\text{Sb}(\text{CH}_3)_2, \text{Cl}$ . So in Kugeln. H. LANDOLT (*Ann.* 84, (1852) 61). — Harter spröder König von D. 9.6 mit grauem kristallinischem Bruch, in den Höhlungen Kristalle, die nach SARTORIUS

VON WALTERSHAUSEN hexagonal sind. CHRISTOFLE. Hellstahlgrau, spröde, feinkörnig. GEHLEN. Ggw. von Pt macht die Kristalle des Sb kleiner, F. ROESSLER (*Dissert.; Z. anorg. Chem.* 9, (1895) 77). Die an Sb reichen Legierungen neigen zum starken Seigern. FRIEDRICH u. LEROUX. Spezifischer elektrischer Widerstand einer Legierung von D°. 20.75 bei 0° 29.5 mit den Temp.-Koeffizienten  $\alpha_0^{100} \times 10^3 = 1.11$ ,  $\alpha_0^{357} \times 10^3 = 1.09$ . C. BARUS (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 36, (1888) 434). — Verliert sein Sb beim Erhitzen an der Luft fast vollständig und hinterläßt hämmerbares Platin. FOX (*Ann. Phil.* 13, (1819) 467). Das Pulver schm. leicht vor dem Lötrohr und verliert sämtliches Sb. Unl. in HNO<sub>3</sub> und HCl, ll. in Königswasser. CHRISTOFLE. Durch Kochen mit Königswasser läßt sich das Sb nicht völlig entfernen. LANDOLT.

c) *Bestimmte Verbindungen.* α) Pt<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>. — S. unter a).

β) PtSb. — S. unter a).

γ) PtSb<sub>2</sub>. — S. a. unter a). — 1. Man schm. als Pulver 400 g Sb mit 10 g Pt unter Glas im Koksofen und behandelt den König, in dem die Kristalle der Verb. fast nur an der unteren Außenseite sitzen, längere Zeit mit einem Gemische von 1 T. verd. HNO<sub>3</sub> (D. 1.1) und 1 T. konz. Weinsäure. ROESSLER (*a. a. O.*, 67). — 2. Man leitet SbH<sub>3</sub> in PtCl<sub>4</sub>-Lsg. SIMON (*Pogg.* 42, (1832) 63). Der Nd. enthält auch PtCl<sub>2</sub> und Sb, die durch ein Gemisch von KCN und Kaliumsulfid ausgezogen werden können. CHRISTOFLE. Er weist wenig PtSb<sub>2</sub> auf. R. BARTELS (*Ueber die Einw. des SbH<sub>3</sub> auf Metallsalz-Lsgg., Dissert., Berlin 1889*, 10). [Vgl. a. S. 193.] — 3. Aus saurer Na<sub>2</sub>Pt(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. BARTELS. — Nach (1): Dunkelgraue glänzende sehr harte und spröde Oktaeder, zuweilen mit dem Würfel, meist einseitig ausgebildet [Abbildungen im Original], teilweise mehrere mm lang. ROESSLER. Schmp. 631°. FRIEDRICH u. LEROUX. — Nach (2): Verliert vor dem Lötrohr oder beim Glühen im trocknen Cl-Strom Sb völlig. CHRISTOFLE. — Gef. 44.37% Pt, 54.93 Sb, Summe 99.30 (ber. 44.83, 55.17). ROESSLER.

B. *Platin, Antimon und Kohlenstoff.* a) *Platochlorid-Triäthylstibin.* PtCl<sub>2</sub>·2Sb(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>. — Siehe [Pt<sub>3</sub>Sb(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>] auf S. 602.

b) *Platinichlorid-Tetraalkylstiboniumchloride.* — Siehe S. 409.

C. *Platin, Antimon und andere Metalle.* a) *Platinantimonstrontium.* — Aus den Bestandteilen. J. MURRAY (*Edinb. phil. J.* 6, (1822) 387).

b) *Platinantimonberyllium.* — Die Farbe liegt zwischen der von reinem Ni und raffiniertem Ag. Läßt sich kaum mit dem Messer schaben. Das im Stahlmörser erhaltene Pulver ist weniger körnig als das von a). MURRAY.

c) *Platinantimonialuminium.* — Sehr ähnlich b), einen Schatten dunkler. MURRAY.

d) *Platinantimonsilicid.* α) *Allein.* — Wenig hämmerbar. Zuweilen an den Kanten so hart (vielleicht wegen unvollkommenen Legierens des Si), daß es Glas ritzt. Weniger glänzend als β). MURRAY (*a. a. O.*, 386).

β) *Mit Kohlenstoff.* — Körnig. Schwierig mit dem Messer zu schaben. Im Stahlmörser stark glänzendes Pulver. MURRAY.

e) *Wolfram- und Molybdatantimonite.* — Werden bestehen und entsprechend den Arseniten [G, c) und G, d) auf S. 896 u. 897] zu erhalten sein. W. GIBBS (*Am. Chem. J.* 8, (1886) 289).

## Platin und Tellur.

A. *Platintelluride*. a) *Allgemeines*. — 1. Pt und Te, die fein verteilt und innig gemengt sind, vereinigen sich bei gelindem Erhitzen unter lebhaftem Erglühen. (S. a. den ersten Teil von Darst. (1) unter b,  $\beta$ .) (C. ROESSLER (Z. anorg. Chem. 15, (1897) 406). — 2. Pt-Lsgg. werden durch Te reduziert. [Vgl. aber unter B.]  $\text{Na}_2\text{Te}$ -Lsg. erzeugt in einer überschüssiges  $\text{PtCl}_4$  (dargestellt durch Erhitzen von  $\text{Ag}_2\text{PtCl}_6$  in wss. Aufschwemmung) enthaltenden Lsg. einen schwarzen schweren Nd. von reinem Pt. Das Te ist als  $\text{TeCl}_4$  in der Lsg. CH. AUSTIN TIBBALS JR. (J. Am. Chem. Soc. 31, (1909) 911). — 3. Man fällt eine Te enthaltende Platini-Lsg. (mit überschüssigem  $\text{PtCl}_4$ ) durch  $\text{SO}_2$ . Die Ndd. haben wechselnde Zus. Mengenverhältnis zwischen Pt und Te, Grad der Verd. und Dauer der Einw. von  $\text{SO}_2$  mögen von Einfluß sein. ROESSLER (a. a. O., 410). — Schwarz. Schm. man vor dem Lötrohr auf Kohle, so bleibt die unter Ausstoßung eines weißen Rauches gebildete Kugel nach Entfernung der Flamme noch einige Zeit fl. und erstarrt dann unter Zusammenzucken und Ausbildung der Oberfläche (unter der Lupe) als Kristall. Die Erscheinung kann oft [vgl. unter b,  $\alpha$ ], b,  $\beta$ ] und b,  $\gamma$ ] hervorgerufen werden, ehe die Oberfläche des Kornes rein kuglig wird. ROESSLER (a. a. O., 406).

b) *Einzelne Verbindungen*.  $\alpha$ )  $\text{Pt}_2\text{Te}$ . — Schm. man ein Tellurid [vgl. unter a) und b,  $\gamma$ ] wiederholt und läßt erkalten, so tritt die polyedrische Kristallisation auf der Oberfläche so lange ein, bis der Te-Gehalt auf den etwa  $\alpha$ ) entsprechenden gesunken ist. — Von mattgrauem kristallinischem Bruch. ROESSLER (a. a. O., 409).

	ROESSLER.			
Pt	75.30	72.96	73.46	72.85
Te	24.70	26.85	25.80	25.22
$\text{Pt}_2\text{Te}$	100.00	99.81	99.26	98.07

$\beta$ )  $\text{PtTe}$ . — 1. Man mengt im einseitig geschlossenen Glasrohr 150 mg fein verteiltes Pt und 100 mg gepulvertes Te, erhitzt gelinde, bis die Elemente sich verbunden haben und dann in der h. Gebläseflamme, bis die M. mit dem Glase zusammengeschmolzen ist, sprengt letzteres durch Eintauchen in k. W. ab, schm. das Korn, an dem noch keine Kristallflächen sichtbar sind, in der gerade hinreichenden Höhlung einer möglichst waagrecht liegenden Kohle in der Flamme eines Gaslötrohrs, bis es vollkommen dünnfl. geworden ist, und läßt in der rußenden Flamme erkalten. Dadurch bewahrt man den Polyederflächen spiegelnden Glanz, während sie beim Erkalten an der Luft matt anlaufen. Die Darst. ist besonders geeignet, wenn man die Kristallisationserscheinungen der Verb. beobachten will. — 2. Man erhitzt  $\gamma$ ) auf Kohle vor dem Lötrohr mit oxydierender Flamme so lange, bis es eben zu einer dünnfl. leicht beweglichen Kugel zusammengeflossen ist. — Polyeder, die wie Einzelkristalle aussehen. Die häufigste Form gleicht der eines Ikositetraeders. Doch treten auch verwickelte unsymmetrische Gestalten auf, die zu keinem Kristallsysteme in Beziehung zu stehen scheinen. Mit spiegelndem Glanze; matt beim Erkalten der Schmelze an der Luft. Von ausgesprochener Spaltbarkeit. ROESSLER (a. a. O., 408).

	ROESSLER.				
Pt	60.38	nach	61.28	61.52	59.92
Te	39.62		38.51	38.07	
$\text{PtTe}$	100.00		99.79	99.59	

Das Original gibt bei den ber. Zahlen für Pt irrtümlich 60.30, bei den gef. 60.28 statt 61.28 an. P.

$\gamma$ )  $\text{PtTe}_2$ . — 1. Man erhitzt ein inniges Gemenge von fein verteiltem Pt mit überschüssigem Te gelinde, kocht die gröblich zerstoßene erstarrte Schmelze mit konz. KOH (2 T. KOH auf 1 T. W.) (auch verd. k.  $\text{HNO}_3$  ist anwend-

bar) so lange, bis dieses sich nicht mehr rot färbt, wäscht und trocknet. — 2. Deutlichere Kristalle: Man schm. fein verteiltes Pt mit etwa 10 T. Te in einem Tiegelchen bei hoher Temp. unter Borax zusammen, läßt langsam erkalten und behandelt mit verd. k.  $\text{HNO}_3$ . — Graues kristallinisches Pulver; nach (2) bei schwacher Vergrößerung verzerrte glänzende Oktaederchen. Unschmelzbar unter Luftabschluß unter dem Sdp. des Te. Schm. in der Lötrohrflamme nach Verlust von wenig Te zu einer teigigen M., die unter Verlust von Te immer dünnflüssiger [vgl. unter  $\beta$ ], dann wieder strengflüssiger wird und nach Abgabe des gesamten Te zu Pt erstarrt. Sd. konz. KOH entzieht kein Te; färbt bei Ggw. von Zn bald tief rot. Konz.  $\text{HNO}_3$  greift selbst beim Kochen schwierig an. ROESSLER (*a. a. O.*, 406).

	Pt	43.24	BOESSLER.	
			44.12	43.98
	Te	56.76	56.10	56.23
<hr/>				
	PtTe <sub>2</sub>	100.00	100.22	100.21

δ) PtTe<sub>4</sub>. — Aus Pt und Te. [Vgl. a. unter a.)] TIBBALS.

B. *Platin, Tellur und Sauerstoff. Platotellurit* [2]. — Te schlägt [vgl. a. bei (2) unter A, a)] aus Pt-Lsg. sehr langsam ein schwarzes Pulver nieder, das eine Verb. beider Oxyde zu sein scheint. N. W. FISCHER (*Pogg.* 12, (1828) 503).

C. *Platinisulfotellurit*. 3PtS<sub>2</sub>, 2TeS<sub>2</sub>. — K<sub>2</sub>TeS<sub>3</sub> färbt H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>-Lsg. dunkelgelb. Nach einigen Tagen fällt die Verb. — Dunkelblaue durchscheinende Flocken, getrocknet schwarz. BERZELIUS (*Schw.* 34, (1822) 81).

D. *Platinichlorid-Trimethyltelluroniumchlorid*. PtCl<sub>4</sub>, 2(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>TeCl. — Siehe r) auf S. 409.

## Platin und Wismut.

A. *Platinwismut*. a) *Das System und Legierungen von nicht angegebener Formel*. — Das System ist, so weit unsere Kenntnisse reichen, sehr ähnlich Platinblei. W. GUERTLER (*Metallographie, Berlin 1912*, I, 622). — Pt wird von fl. Bi leicht und reichlich aufgenommen. CL. WINKLER [nach Verss. von W. OHL] (*Z. anal. Chem.* 13, (1874) 375). Beide (1 T. Pt-Schwamm auf 2 T. Bi) verbinden sich leicht, ohne Feuererscheinung, A. F. GEHLEN (*Schw.* 20, (1817) 353), unter sehr schöner, J. MURRAY (*Edinb. phil. J.* 4, (1821) 202) [vgl. a. *J. Franklin Inst.* 1, (1826) 316], zu einer bläulichgrauen spröden leichtfl. Legierung von blättrigem Bruch. GEHLEN. Man schm. Bi auf Kohle vor dem Lötrohr, trägt Pt-Blechschnitzel in die fl. Metallkugel ein und bläst weiter bis zum Gleichmäßigwerden (leicht). So mit 90% bis 99% Bi. WINKLER (*a. a. O.*, 369). Verf. wie bei Platinchrom [s. 879]. BARUS. — Ggw. von Pt macht die Kristalle des Bi kleiner. F. ROESSLER (*Dissert.; Z. anorg. Chem.* 9, (1895) 77). — Die Legierungen mit 90% bis 99% Bi sind sehr spröde. WINKLER (*a. a. O.*, 375). — Erniedrigung des Punktes der beginnenden Erstarrung des Bi durch 0.2 bis 1.2 At.-% Pt im Mittel 2.02. C. T. HEYCOCK u. F. H. NEVILLE (*Chem. N.* 62, (1890) 280; *J. Chem. Soc.* 61, (1892) 911). Im einzelnen (*a. a. O.*, 896):

At.-% Pt	0.206	0.638	1.19	1.093	1.01	0.939
Erniedrigung	2.09	2.18	1.84 (gesätt.)	1.9 (gesätt.)	2.14	2.16

Bei etwa 1 At.-% Pt scheint ein eutektischer Punkt erreicht zu sein. GUERTLER. Bei ruhigem Schmelzen trennen sich beide Metalle unvollkommen nach ihrem spez. Gew. [Aeltere Angabe, Fox?] — Spezifischer elektrischer Widerstand

der Legierung von D<sup>o</sup>. 21.33 bei 0° 15.83, mit den Temp.-Koeffizienten  $\alpha_{0}^{100} \times 10^3 = 2.10$  und  $\alpha_{0}^{207} \times 10^3 = 2.03$ . C. BARUS (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 36, (1888) 434). — Bei starkem Glühen an der Luft verbrennt das meiste Bi zu Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, bis der Rückstand nicht mehr schmelzbar ist. Fox (*Ann. Phil.* 13, (1819) 467). L. in HNO<sub>3</sub> [im Gegensatz zu den Legierungen des Pt mit Na, Cu, Ag, A. VON DER ROFF (*Eine Unters. über die Oxydation des Pt durch HNO<sub>3</sub> u. s. w.*, *Dissert., Berlin 1900*, 19)] unter Abscheidung nur eines Teils des Pt, in ziemlich kompakter, fast körniger Gestalt. Die Löslichkeit des Pt steigt mit sinkendem Gehalte der Legierung daran. Die Konz. der HNO<sub>3</sub> ist von Einfluß. Im einzelnen werden aus Legierungen mit p% Bi x% Pt gel. von:

p% Bi	HNO <sub>3</sub> von D. 1.398				HNO <sub>3</sub> von D. 1.298			
	90.00	95.01	97.40	98.95	90.04	94.93	97.02	98.90
x% Pt	13.87	20.74	25.36	49.12	19.31	20.22	41.51	64.16
Durchschnitt		27.27				36.30		

p% Bi	HNO <sub>3</sub> von D. 1.190				rauchender HNO <sub>3</sub> von D. 1.298	
	90.07	95.00	97.56	98.87	89.75	96.84
x% Pt	4.48	5.92	8.46	10.00	3.23	18.40
Durchschnitt		7.40				10.81

WINKLER (*a. a. O.*, 375).

b) PtBi<sub>2</sub>. — Man schm. 400 g Bi mit 10 g Pt unter Glas im Koks-Ofen, läßt langsam erkalten und behandelt mit verd. k. HNO<sub>3</sub>. — Dunkelgraue, braun und blau anlaufende, außerordentlich spröde, unregelmäßig durcheinander gewachsene quadratische(?) Blättchen, zum Teil von einigen mm Durchmesser. Verd. HNO<sub>3</sub> löst wohl etwas Bi. (Daher der zu geringe Gehalt bei der Analyse.) — Gef. 34.08% Pt, 64.19 Bi und (aus dem Bi angereichert) 0.85 Ag, Summe 99.12 (ber. 31.92, 68.08). F. ROESSLER (*Z. anorg. Chem.* 9, (1895) 69).

B. *Wismutplatocyanid*. — K<sub>2</sub>Pt(CN)<sub>4</sub> gibt mit Bi-Salzen einen weißen pulverigen Nd. GMELIN.

## Platin und Zink.

I. *Platin und Zink allein, mit Stickstoff und mit Schwefel*. A. *Platinzink*. a) *Das System*. — Nach den bekannt gewordenen Angaben treten im Zustandsdiagramm an der Seite des Pt feste Lsgg. von Zn in Pt auf, bis etwa 12% Zn oder wahrscheinlich noch etwas mehr. Ferner deutet schon die kräftige Verb.-Wärme auf das Vorhandensein mindestens einer intermediären Kristallart. Wahrscheinlich sind mehrere anzunehmen. Unter ihnen hat die zinkreichste vielleicht die Formel Pt<sub>2</sub>Zn<sub>3</sub> und ist bei recht hohen Tempp. schmelzbar. Zwischen ihr und Zn ist nach CH. T. HEYCOCK u. F. H. NEVILLE (*J. Chem. Soc.* 71, (1897) 421) eine Peritektikale vorhanden, auf der nach Kristallisation von Pt<sub>2</sub>Zn<sub>3</sub> reines Zn krist. W. GUERTLER (*Metallographie, Berlin 1912*, I, 483). — Auf geätzten Schliften einer Legierung mit 10% Pt erscheinen dicht gedrängte Stäbchen und Nadeln, auf Schliften einer Legierung mit 3% Pt nach Aetzung mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf fein körnigem glänzendem Grunde von fast reinem Zn unregelmäßige Grübchen von 50 bis 300 μ und auf deren Grunde bräunliche Nadeln, Kreuze und sechsstrahlige Rosetten von annähernd PtZn<sub>2</sub>. H. BEHRENS (*Das mikr. Gefüge der Metalle u. Legier., Hamburg u. Leipzig 1894*, 42). Tropft man bis 4% Pt in geschm. Zn, so scheint es sich schnell zu lösen, ändert aber den Punkt der beginnenden Erstarrung des Zn nicht wesentlich. HEYCOCK u. NEVILLE.

b) *Legierungen von nicht angegebener Formel.* — 1. Pt löst sich einfach in Zink. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE u. H. DEBRAY (*Compt. rend.* 94, (1882) 1559). 1 T. Pt-Schwamm verbindet sich mit  $1\frac{1}{2}$  bis 2 T. Zn noch vor dem Glühen unter lebhafter, bis zur Explosion steigender Feuererscheinung. A. F. GEHLEN (*Schw.* 20, (1817) 353); R. W. FOX (*Ann. Phil.* 13, (1819) 467). In Platinfolie eingewickeltes Zn legiert sich unter Ausstrahlung eines kräftig blauen Lichtes. Die Rk. ist lebhafter als bei andern Metallen. J. MURRAY (*Edinb. phil. J.* 4, (1821) 203; 6, (1822) 386). Ueber Licht- und Wärme-Entw. bei Vereinigung von Pt mit Zn s. a. R. BÖTTGER (*Pharm. C.-B.* 1838, 128). Man schm. im Thontiegel unter Boraxglas. Dann verdampfen (bei Legierungen mit 90 bis 99% Zn) etwa 8% des Zinks. Cl. WINKLER [nach Veress. von W. ÖHL] (*Z. anal. Chem.* 13, (1874) 376). Nach dem Verf. bei Platinchrom [s. 879]. C. BARUS (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 36, (1888) 433). — 2. Zn-Dampf wirkt bei Ggw. von H oder in der Leere auf dünne über den Sdp. des Zn erhitzte Platinfolie langsamer als Cd-Dampf. HODGKINSON, WARING u. DESBOROUGH (*Chem. N.* 80, (1899) 185). Zinkdämpfe greifen, wohl unter B. einer Legierung, Pt-Elektroden in Entladungsröhren stark an, schwellen sie stark auf und machen sie brüchig. A. POSPIELOW (*Ber. d. physik. Ges.* 5, (1907) 345). — 3. Auf Pt elektrolytisch niedergeschlagenes Zn legiert sich damit. CH. A. KOHN u. J. WOODGATE (*J. Soc. Chem. Ind.* 8, 256; *C.-B.* 1889 II, 55). Auch T. SLATER PRICE (*Chem. N.* 97, 89; *C.-B.* 1908 I, 1329). — 4. Elektrolysiert man  $ZnSO_4$ -Lsg. mit Pt-Anoden, so nimmt das kathodisch niedergeschlagene Zn äußerst geringe Mengen Pt (1 mg auf 80 g Zn) auf. F. MYLIUS u. O. FROMM (*Z. anorg. Chem.* 9, (1895) 161). Der Angriff der Anoden erfolgt namentlich bei Ggw. geringer Mengen organischer Verbb. oder von Fluoriden. Zuweilen lösen sie sich mit einer Stromausbeute bis zu 40%. Das an der Kathode mit abgeschiedene Pt veranlaßt B. von Zinkschwamm. V. ENGELHARDT (*Metall* 10, (1912/13) 65). — 5. Wärmeentw. bei Einw. von Pt und Zn-Na-Legierung auf einander: J. W. DÖBEREINER (*Schw.* 42, (1824) 182; *Kastn. Arch.* 3, (1824) 89). — 6. Zink scheidet, wie bekannt, aus verd. Pt-Lsgg. Platinzink ab. F. MYLIUS u. O. FROMM (*Ber.* 27, (1894) 630).

Bläulichweiß, sehr hart, leicht schmelzbar. Pt wird durch  $\frac{1}{4}$  T. Zn, Zn durch  $\frac{1}{20}$  Pt spröde. GEHLEN; FOX. Die Legierungen mit 90% bis 99% Zn sind sehr spröde. WINKLER. Spezifischer elektrischer Widerstand bei 0° ( $s_0$ ) und Temp.-Koeffizienten ( $\alpha$ ) von Legierungen verschiedener Dichte nach BARUS:

D°.	$s_0$	$\alpha^{100} \times 10^3$	$\alpha^{357} \times 10^3$
20.10	44.2	0.51	0.32
20.98	24.5	1.34	1.14

— Beim Glühen an der Luft geht der größte Teil des Zn als ZnO fort, bis die Legierung unschmelzbar geworden ist. FOX. —  $HNO_3$  greift sehr lebhaft unter Abscheidung eines Teils des Pt und Lösen eines andern Teils [unähnlich dem Verhalten gegen die Legierungen des Pt mit Na, Cu und Ag, A. VON DER ROPP (*Eine Unters. über die Oxydation des Pt durch  $HNO_3$  u. s. w., Berlin 1900, 19*)] an. Aus Legierungen mit p% Zn werden x% Pt gel. von:

	$HNO_3$ von D. 1.398				$HNO_3$ von D. 1.298			
p % Zn	90.00	94.43	97.38	98.71	90.46	95.05	97.47	98.87
x % Pt	10.29	15.86	16.23	19.67	10.70	11.75	24.42	31.66
Durchschnitt		15.51					19.63	

	$HNO_3$ von D. 1.190				rauchender $HNO_3$ von D. 1.298	
p % Zn	89.84	94.59	97.80	98.83	90.79	96.74
x % Pt	19.40	5.73	19.25	37.14	4.86	10.76
Durchschnitt		20.38				7.81

WINKLER. Beim Behandeln mit einer das Zn lösenden Säure werden 10% bis 12% Zn vom Pt festgehalten. Der Rückstand erleidet beim Erhitzen in der Leere keinerlei isomere Umwandlung. [s. dagegen Os



und Zn.] H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE u. H. DEBRAY (*Compt. rend.* 94, (1882) 1559). Der Rückstand enthält (im Gegensatz zu dem vom Platinzinn) weder  $H_2O$  noch O und verpufft daher auch nicht beim Erhitzen in der Leere. H. DEBRAY (*Compt. rend.* 104, (1887) 1580). Die Explosivität des Pt von DESCOTILS [vgl. a. S. 177] wird durch Platinzink veranlaßt. J. B. BOUSSINGAULT (*Ann. Chim. Phys.* 53, (1833) 441 [1]; *Pogg.* 31, (1834) 542; *J. prakt. Chem.* 1, (1834) 251). Die Explosivität der Rückstände von der Behandlung mit HCl ist in hohem Maße abhängig von nicht völlig kontrollierbaren Einflüssen. [Einzelheiten im Original; vgl. auch bei Rh und Zn.] E. COHEN u. Th. STRENGERS (*Z. physik. Chem.* 61, (1908) 741). Vgl. a. Th. STRENGERS (*De explosieve Platinmetalen, Dissert., Utrecht* 1907). Das schwarze Pulver, das bleibt, wenn man die Legierung von 1 T. Pt und 4 T. Zn mit verd.  $H_2SO_4$  behandelt, enthält noch 31% Zn. Beim Glühen an der Luft nimmt sein Gewicht um 3% zu. BOUSSINGAULT (I, 444).

c) *Bestimmte Verbindungen.* α) PtZn. — Aus γ) bei vierstündigem starken Erhitzen. — Kristallinisch. Außenst spröde.  $HNO_3$  löst mit dem Zn einen Teil des Pt. — Gef. 24.45% Zn (ber. 25). HODGKINSON, WARING u. DESBOROUGH.

β)  $Pt_2Zn_3$ . — S. unter a).

γ)  $PtZn_2$ . — S. auch unter a). — 1. Erhitztes Pt kann [vgl. (2) unter b)] in 5 Stdn. 45.57% Zn (ber. 40) aus dem Dampf absorbieren. HODGKINSON, WARING u. DESBOROUGH. — 2. Aus der mit überschüssigem Zn erhaltenen Legierung durch Ausziehen mit HCl. Enthält noch unverbundenes Pt. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE u. H. DEBRAY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 56, 430; *J.-B.* 1859, 240). Aus der Legierung mit (a) 10% oder (b) 3% Pt durch verd.  $H_2SO_4$ . BEHRENS. — Kristallinisches Pulver. DEVILLE u. DEBRAY. Bräunliche, oft zierlich verästelte, vielleicht hexagonale Nadeln. BEHRENS. — Gef. nach (2, a) 38.3, nach (2, b) 37.6% Zn (ber. 40). BEHRENS.

B. *Zinkplatonitrit.*  $ZnPt(NO_2)_4 \cdot 8H_2O$ . — Aus  $ZnSO_4$  und  $BaPt(NO_2)_4$ . Abpressen. — Farblose oder schwach gelbliche durchsichtige glasglänzende sehr große Kristalle. L. F. NILSON (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 33, (1876) VII, 27 [I]; *Nova Acta Upsal.* [3] 9<sup>a</sup>, (1877) XV, 73 [II]; *J. prakt. Chem.* [2] 16, (1877) 262). Triklin pinakoidal. Isomorph mit dem Ni- und Manganosalz. Rhomboederähnliche oder prismatische Kombination der Formen c{001}, b{010}, m{110}, p{110} und a{100}. (100):(010) = 84° 5', (110):(010) = 60° 12', (110):(110) = 67° 40', (010):(001) = 93° 40', (110):(001) = etwa 72° 5'. Sehr vollkommen spaltbar nach c{001} und b{010}. H. TOPSÖE (*Krystallogr. Undersögelser over en Raekke Dobbelt-Platonitriter, Kopenhagen* 1879; *Danske Vidensk. Selsk. Förh.* 1879, 1; *Z. Kryst.* 4, (1880) 490). S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* 1908, II, 50). — Wird an der Luft hier und da gefleckt, sonst unverändert. Bei 100° unter Entw. von rotgelben Dämpfen neben dem  $H_2O$  völlig zers. Sil. in Wasser. NILSON.

	NILSON.			
Zn	65	11.00	11.66	11.28
Pt	198	33.50	32.93	32.43
4NO <sub>2</sub>	184	31.13		
8H <sub>2</sub> O	144	24.37		
ZnPt(NO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ·8H <sub>2</sub> O	591	100.00		
ZnO + Pt	279	47.21	47.46	47.49

C. *Zinkplatoptatinisulfid.*  $2ZnS \cdot 2PtS \cdot PS_2$ . — Aus frisch bereitetem  $2Na_2S \cdot 2PtS \cdot PS_2$  durch Zinklsgg. jedenfalls wie die TI-Verb. R. SCHNEIDER (*Pogg.* 138, (1869) 663; *J. prakt. Chem.* [2] 2, (1870) 167).

D. *Zinkplatosulfid-Ammoniak.*  $ZnPt(SO_3)_2 \cdot 2NH_3 \cdot 6H_2O$ . — S.  $ZnSO_4$  mit trans-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] $\cdot 4H_2O$  bei den Diamminplatosalzen (Platiaken), S. 527.

**II. Platin, Zink und Halogene.** A. *Zinkplatinchloride.* a) *Zinkplatochlorid.* *Zinkchloroplatinat.*  $\text{ZnPtCl}_4$ .  $\alphaWasserfrei. [?] — Wahrscheinlich  $\text{ZnPtCl}_6$  mit weniger als 6 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . NILSON (I, 15; *J. prakt. Chem.* [2] 15, (1877) 278 [III]). — Man fällt die Lsg. von Pt in überschüssigem Königswasser nur teilweise durch Zn, sodaß sie blasser gelb erscheint, und dampft das Filtrat ab, wobei zuerst die Kristalle der Verb., dann die von  $\text{ZnPtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  entstehen. Wirkt das Zn kürzere Zeit ein, so erhält man hauptsächlich Kristalle von  $\text{ZnPtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; wirkt es ein, bis neben dem Pt ein gelbliches Pulver niederfällt, kocht man aus und filtriert, so schießt vorzugsweise die Verb. an. — Hellgelbe glänzende ziemlich harte kleine Kristalle. Färbt sich beim Erhitzen ohne Wasserverlust dunkelorange, dann braungelb und zerfällt in Cl, Pt und  $\text{ZnCl}_2$ . Swl. in k. W., leichter l. in sd. Aus dieser Lsg. durch Abkühlen oder A. abscheidbar.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  greift wenig an. Die wss. Lsg. gibt mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  einen braunen Nd., mit der Lsg. von  $\text{CuCl}$  in  $\text{HCl}$  einen schön gelben, mit  $\text{AgNO}_3$  einen schmutzig fleischroten. — Gef. 16.0% Zn, 47.8 Pt, 34.6 Cl (ber. 16.05, 48.89, 35.06). HÜNEFELD (*Schw.* 60, (1830) 197).$

$\beta$ ) *Mit 6 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .* — Durch doppelte Umsetzung von  $\text{BaPtCl}_4$  und  $\text{ZnSO}_4$ . — Tafeln von derselben Form wie die übrigen Chloroplatinite der Mg-Gruppe [s. z. B. das Mg- und Co-Salz]. Zerfließt in feuchter Luft langsam, verwittert in trockner. Gibt bei 100°, ohne zu schmelzen,  $\text{H}_2\text{O}$  völlig ab, und zerfällt in b) und Platin. NILSON (I, 15; II, 32; III, 277).

	NILSON.			
Zn	65	12.67	12.22	12.09
Pt	198	38.60	37.65	37.52
4Cl	142	27.68		
$6\text{H}_2\text{O}$	108	21.05	21.01	21.60
$\text{ZnPtCl}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	513	100.00		

b) *Zinkplatinichlorid.* *Zinkchloroplatinat.*  $\text{ZnPtCl}_6$ .  $\alphaWasserfrei. — Aus  $\gamma$ ) beim Erhitzen, HÜNEFELD, bei 160°. W. PETERS (*Ber.* 42, (1909) 4829; *Z. anorg. Chem.* 77, (1912) 177). — Braun. Von  $\text{NH}_3$  werden im Eudiometer unter Schwachgelbfärbung addiert 11 Mol. (gef. 11.04 u. 11.09), in der Leere behalten 7 Mol. (gef. 6.877 u. 6.860) und dann in  $\text{NH}_3$  von neuem aufgenommen 4 Mol. (gef. 3.780 u. 3.981). PETERS.$

$\beta$ ) *Mit weniger als 6 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .* — S. die Bemerkung von NILSON bei a,  $\alpha$ ).

$\gamma$ ) *Mit 6 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .* — 1. Man verfährt wie bei a,  $\alpha$ ), läßt aber das Zn kürzere Zeit einwirken. Die zuerst ausfallenden Kristalle von a,  $\alpha$ ) trennt man von den später anschließenden von b,  $\gamma$ ) durch A., in dem die Verb.l.ist. HÜNEFELD. — 2. Man mischt konz. Lsgg. von  $\text{ZnCl}_2$  und  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , wobei unter starker Wärme-Entw. sich sogleich die Kristalle der Verb. absetzen. VON BONDORFF (*Pogg.* 17, (1829) 250; 19, (1830) 337). — Hellgelbe, H. TOPSÖE (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* 1868, 151 [I]; *Arch. phys. nat.* [2] 35, (1869) 58), pomeranzengelbe große Säulen von der Form des Zirkons. HÜNEFELD. Orangefarbige Prismen. PETERS. Trigonal.  $\alpha = 112^\circ 10'$ . ( $a:c = 1:0.5169$ ). Meist Prismen von a {101} mit r {100}. (100): (010) =  $52^\circ 42'$ . Vollkommen spaltbar nach a. TOPSÖE. Rhomboeder,  $126^\circ 10'$  bis  $127^\circ 32'$ , mit positiver Doppelbrechung. H. TOPSÖE u. C. CHRISTIANSEN (*Danske Skrifter* [5] 9, (1873) 623; *Ann. Chim. Phys.* [5] 1, (1874) 41). S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig 1906*, I, 563). Isomorph mit den Salzen des Mg und Mn [S. 864 u. 891]. VON BONDORFF. D. 2.717. S. M. JÖRGENSEN (*Danske Skrifter* [5] 6, (1865)). Ueber das Mol.-Vol. s. R. ROMANIS (*Chem. N.* 49, (1884) 273; *J. B.* 1884, 78). Von schrumpfendem Geschmack. HÜNEFELD. — Verliert bei 100° 4 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (gef. 12.71%, ber. 12.33). TOPSÖE (I). Wird beim Erhitzen unter Verlust des  $\text{H}_2\text{O}$  braun, dann grau, HÜNEFELD, bei 160° wasserfrei und braun.

PETERS. Liefert beim Glühen Cl und sublimiertes  $ZnCl_2$  und hinterläßt Pt. Zerfließt [nicht, VON BONSDORFF, TOPSÖE (I)] an der Luft. Ll. in W. und A.  $H_2SO_4$  zers. leicht unter Entw. von Cl und HCl. HÜNEFELD.

			HÜNEFELD.	TOPSÖE.
Zn	65	11.14	10.76	
Pt	198	33.90	33.34	33.24
6Cl	213	36.47	35.26	
$6H_2O$	108	18.49		
$ZnPtCl_6, 6H_2O$	584	100.00		

B. *Zinkhydroxychlorplatinat*. a) *Zinkpentachlorplatinat*.  $ZnPt(OH)(Cl)_5$  (?) — Konnte nicht erhalten werden. A. MIOLATI u. I. BELLUCCI (*Z. anorg. Chem.* 26, (1901) 219).

b) *Zinktetrachlorplatinat*.  $ZnPt(OH)_2Cl_4, 3H_2O$ . — Man läßt auf eine gelinde erwärmte konz. Lsg. von  $PtCl_4, 5H_2O$  frisch gefälltes überschüssiges  $Zn(OH)_2$  einwirken, filtriert nach einiger Zeit, stellt in die Leere über  $H_2SO_4$ , löst das braune teigige klare Gummi in abs. A., versetzt mit trockenem Ae., filtriert schnell und bringt mit dem Filter über  $P_2O_5$  in die Leere. — Chamois-gelbe Flocken, die sich nach kurzer Zeit wieder zu einem Gummi zusammenballen. Dieses wird in 24 Stdn. hart und spröde und läßt sich dann leicht pulvern. Aeufßerst ll. in W. und Alkohol. A. MIOLATI (*Z. anorg. Chem.* 22, (1900) 458).

	Berechnet	MIOLATI. Gefunden	
Pt	39.8	40.0	39.9
Cl	28.9	28.7	

Ber. für  $ZnPt(OH)_2Cl_4$  44.7% Pt, 32.5 Cl. MIOLATI.

C. *Zinkplatinchloride-Ammoniak*. a) *Zinkplatochlorid-Ammoniak*.  $ZnPtCl_4, 4NH_3$ .  $\alphaTetramminplatozinkchlorid. — S.  $[Pt(NH_3)_4]ZnCl_4$  bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken), S. 440.$

$\beta$ ) *Tetramminzinkplatochlorid*.  $[Zn(NH_3)_4]PtCl_4$ . — Versetzt man die Lsg. von Zinkchlorid-Ammoniak mit  $(NH_4)_2PtCl_4$ , so bilden sich an der Oberfläche kleine Nadeln, die sich langsam absetzen und dabei sehr bedeutend vergrößern. — Rotgelbe mehrere cm lange sehr spröde Nadeln. Wl. in W.; ll. in HCl, daraus unverändert durch  $NH_3$  fällbar. J. THOMSEN (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* 1867, 227; *J. B.* 1868, 278. — Gef. 41.35% Pt, 30.52 Cl (ber. 41.49, 30.21). N. S. KURNAKOFF. (*Z. anorg. Chem.* 17, (1898) 218 *Ann.*; *J. russ. phys. Ges.* 31, (1899) 688).

b) *Zinkplatinichlorid-Ammoniak*. — S. unter A, b,  $\alpha$ ).

D. *Zinkplatinibromid*. *Zinkbromoplatinat*.  $ZnPtBr_6, 12H_2O$ . — Wie  $MnPtBr_6, 6$  bzw.  $12H_2O$  [S. 891]. VON BONSDORFF (*Pogg.* 19, (1830) 343); TOPSÖE (I, 135). — Etwas dunkler und mehr karmoisinrot als das Mn-Salz. Trigonal.  $\alpha = 106^\circ 52'$ . ( $a : c = 1 : 0.6990$ .)  $r$  {100},  $a$  {101},  $s$  {111}.  $(100) : (010) = 65^\circ 54'$ ;  $(11\bar{1}) : (1\bar{1}1) = 86^\circ 16'$ . TOPSÖE (I). S. a. GROTH (*a. a. O.*, 567). Rhomboeder,  $114^\circ 0'$  bis  $114^\circ 12'$ , mit positiver Doppelbrechung. TOPSÖE u. CHRISTIANSEN. D. 2.877; Mol.-Vol. 333.4. TOPSÖE (*Arch. phys. nat.* [2] 45, (1872) 223 [III]). Etwas zerfließlich an der Luft. TOPSÖE (I).

			TOPSÖE (Mittel).
Zn	65	6.78	20.34
Pt	198	20.65	50.02
6Br	480	50.05	22.52
$12H_2O$	216	22.52	
$ZnPtBr_6, 12H_2O$	959	100.00	

E. *Zinkplatinijodid*. *Zinkjodoplatinat*.  $\text{ZnPtJ}_6, 9\text{H}_2\text{O}$ . — 1. Aus der Lsg. von  $\text{PtJ}_4$  in wss.  $\text{ZnJ}_2$ . H. TOPSÖE (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* 2, (1869) 90 [II]; *Arch. phys. nat.* [2] 38, (1870) 297). — 2. Man verdunstet ein Gemenge der Lsgg. von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  und überschüssigem  $\text{ZnJ}_2$  über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . TOPSÖE (II). — In Farbe, Glanz und Habitus dem Mg- und Mn-Salz [S. 865 u. 891] ganz ähnliche Kristalle. Trigonal.  $\alpha = 72^\circ 13'$ . ( $a : c = 1 : 1.8685$ .)  $r\{100\}$ ,  $a\{10\bar{1}\}$ ,  $d\{110\}$ ,  $c\{111\}$ .  $(100) : (010) = 103^\circ 35'$ ,  $(100) : (111) = 65^\circ 8'$ ,  $(110) : (101) = 78^\circ 52'$ ,  $(110) : (111) = 47^\circ 10'$ . TOPSÖE (II). S. a. GROTH (*a. a. O.*, 566). D. 3.689; Mol.-Vol. 321.7. TOPSÖE (III). Nach LASSAIGNE [ohne nähere Angaben] undeutlich kristallisierende zerfließliche Salzmasse von schrumpfendem Geschmack.

	Zn	65	5.48	TOPSÖE.	
				nach (1)	(2)
Pt	198	16.64		5.48	16.58
6J	762	64.23	64.24		
$9\text{H}_2\text{O}$	162	13.65			
$\text{ZnPtJ}_6, 9\text{H}_2\text{O}$	1187	100.00			

F. *Zinkplatonitritjodid*.  $\text{ZnPt}(\text{NO}_2)_2\text{J}_2, 8\text{H}_2\text{O}$ . — Aus der durch Umsetzung von  $\text{BaPt}(\text{NO}_2)_2\text{J}_2$  mit  $\text{ZnSO}_4$  erhaltenen konz. Lsg. Abpressen. — Grünlichgelbe vierseitige kleine Säulen. An der Luft beständig. Bei  $100^\circ$  völlig zers. Sll. in Wasser. L. F. NILSON (*Ber.* 11, (1878) 879; *Nova Acta Upsal.* [3] 10, (1879) XVI, 24; *J. prakt. Chem.* [2] 21, (1880) 193).

	Zn	65	8.63	NILSON.	
				9.35	9.23
Pt	198	26.30	25.66	25.72	
$2\text{NO}_2$	92	12.22			
2J	254	33.73			33.16
$8\text{H}_2\text{O}$	144	19.12			
$\text{ZnPt}(\text{NO}_2)_2\text{J}_2, 8\text{H}_2\text{O}$	753	100.00			
$\text{ZnO} + \text{Pt}$	279	37.05	37.32	37.23	

III. Platin, Zink und Kohlenstoff. A. *Zinkplatooxalat*.  $\text{ZnPt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, 7\text{H}_2\text{O}$ . — Darst. s. S. 336. — Rotbraune kupferglänzende Nadeln. Verliert bei  $100^\circ$  5 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (gef. 16.69%, ber. 16.01). — Gef. 11.09% Zn, 34.51 Pt (ber. 11.57, 34.70). H. G. SÖDERBAUM (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 42, (1885) X, 34).

B. *Zinkplatocyanid*.  $\text{ZnPt}(\text{CN})_4$ . a) *Allein*. —  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$  gibt mit Zinksalzen einen schwachen weißen Nd. GMELIN. — Aus  $\text{KNaPt}(\text{CN})_4$  und  $\text{ZnSO}_4$ . Trocknen bei  $150^\circ$ . — Weiß. Addiert, ohne die Farbe zu ändern, in  $\text{NH}_3$ -Atm. (Eudiometer) 4 Mol. davon (gef. 4.061, 3.997 u. 4.062), behält in der Leere 1 Mol. (gef. —, 1.214 u. 1.185) und nimmt dann wieder 3 Mol. (gef. —, 2.776 u. 2.834) auf. W. PETERS (*Z. anorg. Chem.* 77, (1912) 170 [II]). Für  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  sind die entsprechenden Mol.-Zahlen bei schneller Addition und ohne Farbenänderung 6 (gef. 5.920 bzw. 5.847), 3 (gef. 2.956 bzw. 2.851), 2 (gef. 1.936 bzw. 2.241) und 4 (gef. 3.833 bzw. 3.847), 2 (gef. 2.187), 2 (gef. 1.572). W. PETERS (*Z. anorg. Chem.* 89, (1914) 197 und 203 [III]).

b) *Mit Ammoniak*. a)  $\text{ZnPt}(\text{CN})_4, 2\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$ . — Aus mit  $\text{NH}_3$  übersättigter Lsg. von  $\text{ZnCl}_2$  und  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ . — Sehr blaß gelbgrüne große Kristalle. Verwittert etwas über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und zers. sich an der Luft noch unter Glühhitze, indem es mit schwachem Rauch verglimmt und 67.6% eines Gemenges von  $\text{ZnO}$  und Pt hinterläßt. W. KNOP u. G. H. E. SCHNEDERMANN (*J. prakt. Chem.* 37, (1846) 461).

β) *Mit 4 Mol. Ammoniak*. — S. die Angaben bei a).

c) *Mit Methylaminen.* — S. die Angaben bei a).

C. *Zinkplatosulfat-Pyridin.*  $\text{ZnPt}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . — S.  $[\text{PtC}_5\text{H}_5\text{N}_4]\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken), S. 469.

D. *Zinkplatinirhodanid.*  $\text{ZnPt}(\text{SCN})_6$ . a) *Allein.* — Aus  $\text{ZnSO}_4$ -Lsg. und  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{SCN})_6$ -Lsg. Eindunsten über  $\text{CaCl}_2$  im Exsikkator und Trocknen bei  $110^\circ$ . — Orangerote monokline Prismen. Addiert in  $\text{NH}_3$  im Endiometer ziemlich schnell unter Rotbraunfärbung 15 Mol. davon (gef. 15.23) behält in der Leere 8 Mol. (gef. 8.126) und nimmt dann von neuem 7 Mol. (gef. 6.976) auf. PETERS (II, 180). Entsprechend sind die Zahlen für die Aufnahme von  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  und von  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ , wobei die Verb. bei langsamer Addition fl. und dunkelbraun wird, 23, 6, 17 (gef. 23.22, 5.740, 17.20) und 18, 6, 12 (gef. 18.15, 6.086, 11.91). PETERS (III, 199 u. 205).

b) *Mit Ammoniak.* — S. die Angaben bei a).

c) *Mit Methylaminen.* — S. die Angaben bei a).

E. *Zinkplatochlorid-Pyridin.*  $\text{ZnPtCl}_4 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ . — S.  $[\text{PtC}_5\text{H}_5\text{N}_4]\text{ZnCl}_4$  bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken), S. 470.

F. *Zinkplatinhalogenidcyanide.* a) *Ohne Angabe des Halogens.*  $\text{ZnPtX}_2(\text{CN})_4$ . — Würfel. C. W. BLOMSTRAND (*Ber.* 2, (1869) 203; *Bull. soc. chim.* [2] 13, (1870) 144).

b) *Zinkplatinibromidcyanid.*  $\text{ZnPtBr}_2(\text{CN})_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . — Bzw. Bromplatinidcyanzink.  $\text{Zn}(\text{CN})_4 \cdot \text{PtBr}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . — Aus dem Ba-Salz und  $\text{ZnSO}_4$ . — Rotgelbe prismatische oder tafelförmige Kristalle. Swl. (leichter l. als die Salze des Co, Ni und Fe, schwerer als die des Mn und Cd). N. O. HOLST (*Lunds Årsskr.* [II] 10, (1873) VI, 36).

	Berechnet	HOLST. Gefunden	
Zn	10.55	10.56	10.76
Pt	31.98	31.83	
Br	25.98	25.39	

IV. **Platin, Zink und andere Metalle.** *Platinzinkbaryumoxyd.* — Raub. schlackig, sehr hart. J. MURRAY (*Edinb. phil. J.* 6, (1822) 387).

## Platin und Cadmium.

A. *Platincadmium.* a) *Von nicht angegebener Formel.* — 1. Aus den Elementen durch Zusammenschmelzen. Ueber Erhitzung und Leuchten bei Vereinigung von Pt mit Cd s. a. R. BÖTTGER (*Pharm. C.-B.* 1838, 128). Cd-Dämpfe greifen wohl unter B. einer Legierung, Pt-Elektroden in Entladungsröhren sehr an, schwellen sie stark auf und machen sie brüchig. A. POSPIELOW (*Ber. d. physik. Ges.* 5, (1907) 345). — 2. Cd (Stab) fällt Pt aus seinen verd. Lsgg. mit starkem Gehalt an Cd. F. MYLIUS u. O. FROMM (*Ber.* 27, (1894) 630). — Härte und Sprödigkeit: Wood (*Chem. N.* 6, (1862) 135). — Erniedrigung des Punktes der beginnenden Erstarrung des Cd durch 1 At.-% Pt etwa 4.5. Im einzelnen für 0.0567 At.-% Pt 4.67, 0.1083: 4.43, 0.1573 gesättigt. C. T. HEYCOCK u. F. H. NEVILLE (*Chem. N.* 62, (1890) 280; *J. Chem. Soc.* 61, (1892) 911, 901). — Ueber den spezifischen elektrischen Widerstand und den Temp.-Koeffizienten einer Legierung mit 11% HCl entwickelt stürmisch Wasserstoff. MYLIUS u. FROMM (*a. a. O.*, 637).

b)  $\text{PtCd}_2$ . [?] — 1. Man erhitzt Pt mit überschüssigem Cd, bis der Ueberschuß verdampft ist. STROMEYER (*Schw.* 22, (1818) 362). — 2. Man leitet Cd-Dämpfe in trockenem H oder in der Leere über dünne Pt-Folie, die über den Sdp. des Cd erhitzt ist. Einmal nahmen 0.5832 g Pt 0.6892 g Cd, also ziemlich genau der Formel entsprechende Mengen, auf. HODGKINSON, WARING u. DESBOROUGH (*Chem. N.* 80, (1899) 185). — Fast silberweiß, sehr feinkörnig, sehr spröde, strengflüssig. STROMEYER. Weiß kristallinisch, sehr spröde.  $D^{15}$ . 13.53 (ber. 12.59). Bei starker Rotglut verdampft kaum Cd.  $\text{HNO}_3$  löst mit dem Cd etwas Platin. HODGKINSON, WARING u. DESBOROUGH. — Gef. 46.02% Pt, 53.98 Cd (ber. 47.14, 52.86). STROMEYER.

B. *Cadmiumplatonitrit*.  $\text{CdPt}(\text{NO}_2)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . — Aus der bei Umsetzung von  $\text{BaPt}(\text{NO}_2)_4$  mit  $\text{CdSO}_4$  erhaltenen Lsg. Abpressen. — Wachsgelbe durchsichtige glänzende große vierseitige monokline Prismen mit Pyramidenflächen. L. F. NILSON (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 33, (1876) VII, 27 [I]; *Nova Acta Upsal.* [3] 9<sup>a</sup>, (1877) XV, 74 [II]; *J. prakt. Chem.* [2] 16, (1877) 262). Monoklin prismatisch.  $a : b : c = 1.0627 : 1 : 1.5850$ .  $\beta = 98^\circ 25.5'$ . Pseudobipyramidale Kombination von  $m\{110\}$ ,  $o\{11\bar{1}\}$  und  $c\{001\}$ .  $(\bar{1}11) : (001) = *70^\circ 3'$ ,  $(11\bar{1}) : (1\bar{1}\bar{1}) = *86^\circ 24'$ ,  $(\bar{1}10) : (110) = *84^\circ 46'$ ,  $(110) : (001) = 84^\circ 12'$ ,  $(110) : (1\bar{1}0) = 92^\circ 52'$ . Sehr vollkommen spaltbar nach c. Zwillinge nach c. H. TOPSÖE (*Krystallogr. Undersögelse over en Raekke Dobbelt-Platonitriter, Kopenhagen 1879; Danske Vidensk. Selsk. Forh.* 1879, 1; *Z. Kryst.* 4 (1880) 485). S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig 1908, II, 48). — An feuchter Luft beständig; verwittert an trockener. Verliert bei  $100^\circ$  ohne Zers.  $\text{H}_2\text{O}$  völlig. Ll. in Wasser. NILSON.

	NILSON.			
Cd	112	20.44	20.95	20.88
Pt	198	36.13	35.43	35.53
$4\text{NO}_2$	184	33.58		
$3\text{H}_2\text{O}$	54	9.85	9.64	9.62
$\text{CdPt}(\text{NO}_2)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	548	100.00		
$\text{CdO} + \text{Pt}$	326	59.49	59.37	59.39

C. *Cadmiumplatinisulfid*.  $2\text{CdS} \cdot 2\text{PtS} \cdot \text{PtS}_2$ . [?] — Aus frisch bereitetem  $2\text{Na}_2\text{S}_2 \cdot 2\text{PtS} \cdot \text{PtS}_2$  durch Cd-Lsg. jedenfalls wie die Ti-Verb. R. SCHNEIDER (*Pogg.* 138, (1869) 663; *J. prakt. Chem.* [2] 2, (1870) 167).

D. *Cadmiumplatinchloride*. a) *Cadmiumplatochlorid*. *Cadmiumchloroplatinat*.  $\text{CdPtCl}_4$ . (?) — Scheint [vgl. dagegen z. B. die Zn-Verb. (S. 904)] in fester Form nicht zu bestehen. Aus den Lsgg. von  $\text{CdSO}_4$  und unreiner  $\text{H}_2\text{PtCl}_4$  bzw.  $\text{BaPtCl}_4$  scheidet sich beim Abdampfen in der Wärme oder beim freiwilligen Verdunsten  $\text{CdCl}_2$  ab. NILSON (I, 15; II, 34; *J. prakt. Chem.* [2] 15, (1877) 279).

b) *Cadmiumplatinchlorid*. *Cadmiumchloroplatinat*.  $\text{CdPtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .  $\alpha$ ) Mit 3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . — Schwach gelbe Nadeln. Nach dem Trocknen bei  $170^\circ$  bis  $180^\circ$  (wohl schon etwas zers.) hellgrau. Addiert dann im Endiometer von LEY u. WIEGNER schnell 17 Mol.  $\text{NH}_3$  (gef. 16.86 u. 16.87), wobei es dieselbe Farbe behält, aber ein größeres Vol. annimmt, hält in der Leere 6 Mol. (gef. 5.826 u. 5.809) fest und nimmt dann in  $\text{NH}_3$  wieder 12 Mol. (gef. 11.17 u. 11.03) auf. Formaldehyd und Ameisensäure scheiden beim Kochen der Lsg. nur Spuren Pt ab. W. PETERS (*Ber.* 42, (1909) 4829; *Z. anorg. Chem.* 77, (1912) 177).

$\beta$ ) Mit 6 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . — Darst. und Eigenschaften wie beim Mg-Salz [S. 864], nur dunkler gelb. VON BONSDORFF (*Pogg.* 17, (1829) 250; 19, (1830) 337). Völlig dem Zn-Salz [S. 904] gleichende Kristalle. Trigonal  $\alpha = 112^\circ 0'$ . ( $a : c = 1 : 0.5235$ ). Prismen von  $a\{10\bar{1}\}$  mit  $r\{100\}$ .  $(100) : (010) = *53^\circ 14'$ . Vollkommen spaltbar nach a. Positive Doppelbrechung. H. TOPSÖE (*Danske Vidensk. Selsk.*

*Forh.* 1868, 153 [I]; *Arch. phys. nat.* [2] 35, (1869) 58). Auch von H. TOPSÖR u. C. CHRISTIANSEN (*Danske Skrifter* [5] 9, (1873) 623; *Ann. Chim. Phys.* [5] 1, (1874) 41) kristallographisch untersucht. S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig 1906, I, 564*). D. 2.882; Mol.-Vol. 218.7. H. TOPSÖE (*Arch. phys. nat.* [2] 45, (1872) 223). Bei gewöhnlicher Temp. luftbeständig. Bei 100° wasserfrei. TOPSÖR (I).

			TOPSÖR.
Cd	112	17.75	
Pt	198	31.38	30.96
6Cl	213	33.76	33.59
6H <sub>2</sub> O	108	17.11	17.53
<hr/>			
CdPtCl <sub>6</sub> ,6H <sub>2</sub> O	631	100.00	

E. *Cadmiumhydrozochlorplatinat.* a) *Cadmiumpentachlorplatinat.*

CdPt(OH)Cl<sub>5</sub>. [?] — Das durch Neutralisation der Säure erhaltene Salz ist so zerflüchtig, daß es sich nicht reinigen läßt. A. MIOLATI u. I. BELLUCCI (*Z. anorg. Chem.* 26, (1901) 219).

b) *Cadmiumtetrachlorplatinat.* CdPt(OH)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>. — Darst. und Eigenschaften wie bei dem Zn-Salz [S. 905]. — Gef. 23.7% Cd, 39.9 Pt, 30.4 Cl (ber. 23.2, 40.4, 29.4). A. MIOLATI (*Z. anorg. Chem.* 22, (1900) 459).

F. *Cadmiumplatinchloride - Ammoniak.* a) *Von der Platoverbindung.*

*Tetrammincadmiumplatochlorid.* [Cd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub>. — Darst. wie bei der Zn-Verb. [S. 905]. — Ziegelrotes Kristallmehl. J. THOMSEN (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* 1867, 227; *J. B.* 1868, 278).

b) *Von der Platinverbindung.* — S. unter D, b, a.)

G. *Cadmiumplatonitritjodid.* CdPt(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>J<sub>2</sub>,2H<sub>2</sub>O. — Durch doppelte Umsetzung von BaPt(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>J<sub>2</sub> und CdSO<sub>4</sub>. Abpressen. — Lebhaft gelbe glänzende dreiseitig zugespitzte und zu einer zackigen M. vereinigte kleine Kristalle. Beständig an der Luft und bei 100°. Sll. in Wasser. L. F. NILSON (*Nova Acta Upsal.* [3] 10, (1879) XVI, 25; *J. prakt. Chem.* [2] 21, (1880) 194).

				NILSON.
Cd	112	16.18	16.02	15.78
Pt	198	28.61	28.87	29.18
2NO <sub>2</sub>	92	13.29		
2J	254	36.71		36.80
2H <sub>2</sub> O	36	5.21		
<hr/>				
CdPt(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> J <sub>2</sub> ,2H <sub>2</sub> O	692	100.00		
CdO+Pt	326	47.11	47.17	47.21

H. *Cadmiumplatooxalat.* CdPt(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>,xH<sub>2</sub>O. a) *Dunkle Modifikation.*

α) *Mit 4 1/2 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Aus der Mutterlauge von β). — Zeisiggrüne Nadeln, viel heller als β). Verliert bei 100° 1 Mol. H<sub>2</sub>O (gef. 2.72%, ber. 3.19). H. G. SÖDERBAUM (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 42, (1886) X, 35).

β) *Mit 5 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Aus dunklem Na<sub>2</sub>Pt(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>,4H<sub>2</sub>O und Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. — Dunkelolivengrüne mkr. Nadeln. Gibt bei 100° 2 Mol. H<sub>2</sub>O ab (gef. 6.20%, ber. 8.28). SÖDERBAUM (*a. a. O.*, 34).

α)	Berechnet	SÖDERBAUM. Gefunden	β)	Berechnet	SÖDERBAUM. Gefunden
Pt + CdSO <sub>4</sub>	71.46	71.92	Pt + CdSO <sub>4</sub>	70.33	69.88
Pt	34.57	34.92	Pt	34.03	34.81

b) *Helle Modifikation.* Mit 4 Mol.  $H_2O$ . — Aus hellem  $Na_2Pt_2(C_2O_4)_2$ ,  $5H_2O$  und  $Cd(NO_3)_2$ . — Orangerote glänzende Nadeln. Gibt bei  $100^\circ$   $1/2$  Mol.  $H_2O$  ab (gef. 1.36%, ber. 1.62). SÖDERBAUM (a. a. O., 35).

	Berechnet	SÖDERBAUM. Gefunden
$Pt + CdSO_4$	72.62	72.83
Pt	35.13	35.26

J. *Cadmiumplatocyanid.*  $CdPt(CN)_4$ . a) *Allein.* — Man fällt  $K_2Pt(CN)_4$  mit  $CdCl_2$ . [Trocknen bei  $100^\circ$ . W. PETERS (Z. anorg. Chem. 77, (1912) 171 [I].) — Gelblichweißes blau schillerndes kristallinisches Pulver. — Gef. 25.88% Cd, 47.32 Pt (ber. 27.05, 47.82). C. A. MARTIUS (Ueber die Cyanverbb. der Platinmetalle, Dissert., Göttingen 1860; Ann. 117, (1861) 376).

b) *Mit Ammoniak.* a) *Mit 2 Molekülen.*  $CdPt(CN)_4, 2NH_3, H_2O$ . — Man läßt die Lsg. von  $CdPt(CN)_4$  in wss.  $NH_3$  verdunsten. — Weiße große Nadeln. — Gef. 6.52%  $NH_3$ , 4.30  $H_2O$  (ber. 7.29, 3.86). MARTIUS.

β) *Mit 6 Molekülen.* —  $CdPt(CN)_4$  addiert im Eudiometer, wobei der gelbe Stich verschwindet, 6 Mol.  $NH_3$  (gef. 5.721 u. 5.864), behält in der Leere  $2 1/2$  (gef. 2.397 u. 2.559) und nimmt in  $NH_3$  von neuem  $3 1/2$  Mol. (gef. 3.610 u. 3.595) auf. PETERS (I).

K. *Cadmiumplatinirhodanid.*  $CdPt(SCN)_6$ . a) *Allein.* — Aus  $K_2Pt(SCN)_6$  und  $CdCl_2$ . — Dunkelrot. PETERS (I, 181). Feuerrot. W. PETERS (Z. anorg. Chem. 89, (1914) 199 [II]).  $NH_3$  wird im Eudiometer schnell addiert und färbt dunkelbraun. Es werden aufgenommen 18 Mol. (gef. 18.03 u. 18.04), in der Leere behalten 9 (gef. 8.991 u. 8.718) und wieder aufgenommen 9 (gef. 8.873 u. 8.813). PETERS (I, 181). Entsprechend werden von  $CH_3NH_2$  langsam unter Weichwerden und Braunfärbung bzw. von  $(CH_3)_2NH$  addiert 18 Mol. (gef. 18.16 bzw. 17.69), in der Leere behalten 6 (gef. 6.259 bzw. 5.991) und im Eudiometer von neuem aufgenommen 12 (gef. 12.00 bzw. 11.79). PETERS (II, 199 bzw. 205).

b) *Mit Ammoniak.* — S. unter a).

c) *Mit Methylaminen.* — S. unter a).

L. *Cadmiumplatochlorid-Pyridin.*  $CdPtCl_3, 4C_5H_5N$ . — S.  $[Pt(C_5H_5N)_4]CdCl_4$  bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken), S. 471.

M. *Cadmiumplatinibromidcyanid.*  $CdPtBr_2(CN)_4, 5H_2O$ . — Bzw. *Bromplatinidcyanocadmium.*  $Cd(CN)_4, PtBr_2$ . — Aus  $BaPtBr_2(CN)_4, 5H_2O$  und  $CdSO_4$ . — Sehr ähnlich dem Mn-Salz [s. 893]. N. O. HOLST (Lunds Årsskr. [II] 10, (1873) VI, 38). Braungelbe Hexaeder von sehr vollkommener Spaltbarkeit nach {100}. H. TOPSÖE (Ber. Wien. Akad. [II] 73, (1876) 93). Nach P. GROTH (Chem. Kryst., Leipzig 1906, I, 550). Verwittert. HOLST. [Analysen fehlen.]

## Platin und Indium.

A. *Platinindium.* — In legiert sich mit der Pt-Kathode, auf der es elektrolytisch niedergeschlagen wird. A. THIEL (Ber. 37, (1904) 176).

B. *Indiplatinitrit.* *Basisch.*  $InPt_2O(OH)(NO_2)_4, 5H_2O$ . — Man zers.  $InCl_3$  mit der äq. Menge  $Ag_2Pt(NO_2)_4$  und verdunstet das Filtrat. Abpressen. — Rote sehr kleine büschelförmig aneinander gereihte Nadeln. Verliert bei



100° 3½ Mol. H<sub>2</sub>O (gef. 7.52%, ber. 7.72). Wl. in k. W. mit roter Farbe. L. F. NILSON (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 33, (1876) VII, 29 [I]; *Nova Acta Upsal.* [3] 9<sup>a</sup>, (1877) XV, 81 [II]; *J. prakt. Chem.* [2] 16, (1877) 269).

	Berechnet		NILSON. Gefunden	
2In	226.8	13.89	13.62	
4Pt	792.0	48.51	48.61	
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 4Pt	1066.8	65.33	65.11	

C. *Indiplatinchloride*. a) *Indiplatochlorid* (?). — Konnte nicht dargestellt werden. NILSON (I, 17; II, 5; *J. prakt. Chem.* [2] 15, (1877) 282 [III]).

b) *Indiplatinnichlorid*. 2InCl<sub>3</sub>, 5PtCl<sub>4</sub>, 36H<sub>2</sub>O. — Man versetzt 2 Mol. H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, 6H<sub>2</sub>O mit etwa 1 Mol. in HCl gelöstem In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dampft auf dem Wasserbade zur Trockne, löst den kristallinischen Rückstand in W., läßt über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> stehen und preßt zwischen Papier. — Honiggelbe schiefe vierseitige ziemlich große Prismen mit schiefen Endflächen. An der Luft schnell zerfließlich. Schm. bei 100° im Kristallwasser und verliert dabei allmählich 18 Mol. (gef. 11.37 u. 11.61%, ber. 11.62). NILSON (I, 17; II, 5; III, 180).

	Berechnet		NILSON. Gefunden	
2In	226.8	8.14	8.87	8.70
5Pt	990.0	35.51	35.21	35.40

Platin und Germanium.

*Platingermanium*. — Pt wird sehr leicht von geschm. Ge durchfressen. WINKLER bei V. MEYER (*Ber.* 20, (1887) 499). [S. a. S. 177.]

Platin und Zinn.

I. **Platin und Zinn allein und mit den Metalloiden.** A. *Platinzinn*. a) *Das System*. — Die thermische Analyse [Arbeitsweise unter b)] ergibt nach FR. DOERINCKEL (*Z. anorg. Chem.* 54, (1907) 349):

Gew.-% Pt	0	5.0	10.0	20.0	30.0	35.0	40.0	45.0	50.0	55.0
At.-% Pt	0	3.1	6.4	13.2	20.7	25.7	28.9	33.3	37.9	42.7
t°	232	501	555	692	796	852	940	1040	1120	1205
	A	B		C		D				
Gew.-% Pt	60.0	62.5	65.0	70.0	75.0	80.0	82.5	85.0	90.0	100
At.-% Pt	48.0	50.4	53.2	58.8	64.5	70.9	74.2	77.5	84.8	100
t°	1266	1281	1251	1146	1133	1362			1510	1744
	E	F		G		H				

Die Abkühlungskurve hat 7 Aeste (AB, BC u. s. w. bis GH), DOERINCKEL; N. PODKOPAJEW (*J. russ. phys. Ges.* 40, 249; *C.-B.* 1908 II, 493). Beim Abkühlen einer platinreichen Legierung krist. primär Pt aus, bis sich bei G aus der Schmelze und den Pt-Kristallen die Verb. Pt<sub>3</sub>Sn bildet: Maximum der Haltezeiten mit 90 Sek. (1364°) bei 83.5° Pt, Nullwerden der eutektischen Haltezeiten (1083° bis 1080°) (Haltepunkt 1079°, Haltedauer 70 Sek.) bei 83% Pt, mkr. Befund der Schliche. Pt<sub>3</sub>Sn scheidet sich weiter aus, bis bei F ein eutektisches Gemisch von Pt<sub>3</sub>Sn und PtSn auftritt. Von hier beginnt, neben weiterer Abscheidung des Eutektikums, die B. von PtSn, die bis E zunimmt und dort allein erfolgt: Einheitlicher Schmp. (1281°), auf der angeätzten Schlichfläche in

sich völlig homogene Kristallart, Nullwerden der eutektischen Haltezeiten (1079° bis 1083° bei 62.0% Pt, Nullwerden der Haltezeiten, die der bei 846° zwischen der Schmelze D und PtSn erfolgenden Rk. entsprechen, bei 61.7% Pt. Weiter scheidet sich PtSn aus den Schmelzen primär aus, bis es bei 846° mit der Schmelze der Zus. D eine neue Verb. bildet, die als  $Pt_2Sn_3$  anzusprechen ist. Ihre Zus. liegt zwar bei 52.1% Pt. Die Ergebnisse der thermischen Analyse aber (Maximum der einen Haltezeit (850°) bei 50% Pt, Nullwerden der anderen (537°) bei 49.0% Pt) und der mkr. Unters. (Gleichartigkeit der Kristallart des Schliffs mit 50% Pt) deuten auf eine Verb. mit 50% Pt. Es bilden sich bei der Rk. zwischen Kristall und Schmelze u. Mk. deutlich erkennbare Umhüllungen, die die Rk. nicht bis zum Ende verlaufen lassen. Eine zweite Modifikation von  $Pt_2Sn_3$  entsteht bei 738° aus der ersten durch eine polymorphe Umwandlung (die Schmelzröhren springen zwischen 800° und 700° bei den Legierungen zwischen 40% und 60% Pt regelmäßig). Sie bildet bei 537° mit der Schmelze der Zus. B eine neue Verb., wahrscheinlich  $Pt_3Sn_3$ . Diese scheidet sich von B bis A (537° bis 232°) primär aus, ohne daß ein Eutektikum zu beobachten ist, da es wahrscheinlich ganz nahe am reinen Sn liegt. Auftreten von Mischkristallen in nächster Nähe des Sn ist sehr unwahrscheinlich. DOERINCKEL. Man erhält als Bodenkörper: 1. vom Schmp. des Sn (232°) bis zu dem des Eutektikums (224°) Sn, 2. bis zum Umwandlungspunkte 505°  $PtSn_4$  [nach dem Diagramm  $PtSn_3$ ;  $PtSn_4$  Druckfehler in C.-B. ?], 3. bis zum Umwandlungspunkte 746°  $Pt_2Sn_3$ , 4. bis zum Umwandlungspunkte 846° wahrscheinlich ein Polymerisationsprod. ( $Pt_2Sn_3$ )<sub>x</sub>, 5. über dem Dystektikum bei 1324° bis herab zum Eutektikum bei 1060° die Verb.  $PtSn$ , 6. bis zum Dystektikum bei 1400° die bei 1266° schm. Verb.  $Pt_3Sn$  und 7. von da ab Pt. Mischkristalle treten nicht auf. PODKOPAJEW. [Diagramm nach DOERINCKEL auch bei K. BORNEMANN (*Metall.* 8, (1911) 295; *Die binären Metalllegierungen, Halle a. S.* 1912, 103). Nach den Angaben von BARUS [s. unter b)] über den elektrischen Widerstand müssen die Legierungen mit 1.4, 2.3 und 6% Sn feste Lsgg. von Sn in Pt darstellen, die jedenfalls einen Sättigungspunkt bei 1365° mit etwa 9 At.-% Sn haben. Statt  $Pt_3Sn_3$  ist die einfache Formel  $PtSn_3$  wahrscheinlicher, wenn man die Störungen durch die peritektischen Umhüllungen bei 539° berücksichtigt. Die Horizontale bei 232° ist jedenfalls eine Eutektikale. Die Löslichkeit von Pt in Sn ist danach außerordentlich gering. W. GUERTLER (*Metallographie, Berlin* 1912, I, 697).

b) *Mit nicht angegebener Formel.* — 1. Erhitzt man 1 T. Pt-Schwamm mit 2 T. Zinnfeile, so legieren sich die Metalle unter heftigem Erglühen zur Rotglut. A. F. GEHLEN (*Schw.* 20, (1817) 353). Trägt man reinen Pt-Schwamm in die vier- bis fünffache Gew.-Menge geschm. Zinns ein und erhitzt auf etwa 400°, so vereinigen sich die Metalle unter Entw. von Wärme und Licht. P. SCHÜTZENBERGER (*Compt. rend.* 98, (1884) 985; *J. prakt. Chem.* [2] 29, (1884) 304). Rollt man Stanniol mit feinem Platinblech zusammen und erhitzt vor dem Lötrohr auf der Kohle, so erfolgt die Vereinigung unter Explosion. E. D. CLARKE (*Ann. Phil.* 14, (1819) 229 u. 470); MURRAY (*Edinb. phil. J.* 4, (1821) 202). [Vgl. a. J. Franklin *Inst.* 1, (1826) 316.] Die Metalle legieren sich schon unter dem Schmp. GOLDSCHMIDT (*St. u. Eisen* 31, (1911) 1231; *Z. angew. Chem.* 24, (1911) 2119). Man schm. (zur Gewinnung zinnreicher Legierungen) Pt mit der 20- bis 50fachen Menge Zinn als feine Pulver im Porzellantiegel zusammen und läßt langsam erkalten. H. DEBRAY (*Compt. rend* 104, (1887) 1470). Man schm. chemisch reines Pt und Sn in Röhren aus schwer schmelzbarem Porzellan unter Durchleiten von sauerstoffreiem N im Kohlenrohrkurzschlußofen zusammen. Dabei wird bei Konz. zwischen 40 und 70% Pt viel Wärme frei. DOERINCKEL (*a. a. O.*, 349, 356). Herst. nach BARUS wie bei Platinchrom [S. 879]. — 2. Man reduziert „Platinpurpur“ [s. unter B, c)] durch H bei Rotglut. B. DELACHANAL u. S. MERMET (*Compt. rend.* 81, (1875) 370; *Bull. soc. chim.* [2] 24, (1875) 435). Ähnliche Darst.-Weise s. unter c,  $\beta$ ) und  $\delta$ ). — 3. Geschm.  $SnCl_2$  gibt bei der Elektrolyse an einer Platinkathode eine schm. Pt-Sn-Legierung. FARADAY (*Exp. Res. Ser.* 7, (1834) § 819). —

4. Sn schlägt aus Pt-Lsgg. eine Legierung als Pulver nieder. N. W. FISCHER (*Pogg.* 12, (1828) 502). Eine Platte fällt aus verd. Pt-Lsgg. Ndd. von nicht aufgekklärter Natur. F. MYLIUS u. O. FROMM (*Ber.* 27, (1894) 630). [Vgl. Darst. (2) von B, c), S. 916.]

1 T. Pt und 2 T. Sn geben eine zinnweiße spröde Legierung von blättrigem Gefüge, GEHLEN; 1 T. Pt u. 4 bis 5 T. Sn nach dem Granulieren eine fast zinnweiße, SCHÜTZENBERGER; gleiche Teile eine dunkle, harte, spröde, grobkörnige, ziemlich schmelzbare; 1 T. Pt und 12 T. Sn eine etwas streckbare. [Aeltere Angabe.] — Bruch bis zu 20% Pt grob kristallinisch und zinnfarben, bei 30% hellgrau mit etwas feinerem Korn, zwischen 40% und 55% noch feiner kristallinisch und etwas dunkler, bis 62.5% Pt zunehmender Glanz der Bruchflächen ohne Veränderung von Farbe und Korngröße, bei noch mehr Pt langsame Verminderung des Glanzes und etwas dunklere Farbe. Die Härte scheint bis zu einem Gehalt von 30% Pt etwas zu wachsen, ist aber kaum von der der Bestandteile verschieden, steigt bis 60% Pt ziemlich schnell an (bei 40% ungefähr gleich der des Kalkspats, bei 60% größer als die des Flußspats) und ist bei 80% und bei 90% am höchsten (wohl noch etwas größer als die des Apatits). Die Widerstandsfähigkeit gegen das Zersprengen durch Druck im Schraubstock ist bei den Legierungen mit 60% und besonders mit 62.5% Pt kleiner als bei den platinärmeren, steigt bis 70% sehr schnell an, sinkt bei 75% und 80% wieder etwas und ist bei 90% Pt außerordentlich groß. DOERINGKEL (*a. a. O.*, 356). — Elastizitätskoeffizient einer Legierung mit 50 At. Sn auf 1 At. Pt (D. 7.578) Luft=1) 7.890. G. WERTHEIM (*Ann. Chim. Phys.* [3] 12, (1844) 581; *Pogg. Ergänz.* 2, (1848) 84). — Elektrische Leitfähigkeit von Sn mit 0.10 At. Pt bei 21.1° 9.37 (Ag=100). A. MATTHIESSEN (*Pogg.* 110, (1860) 221). Spezifischer elektrischer Widerstand bei 0° ( $s_0$ ) und dessen Temp.-Koeffizient ( $\alpha$ ) für Legierungen verschiedener D. nach C. BARUS (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 36, (1888) 434):

D.°	21.11	20.97	20.45
$s_0$	21.5	25.6	39.8
$\alpha^{100} \times 10^3$	1.55	1.27	0.69
$\alpha^{367} \times 10^3$	1.49	1.20	0.66

EMK [bei welcher Zus.?] gegen amalgamiertes Zn in  $H_2SO_4$  (1 T. von D. 1.838 in 19 T. W.) 0.548 Volt, in fast konz.  $ZnSO_4$ -Lsg. 0.484; für die amalgamierte Legierung 0.552 bzw. 0.409 Volt. HOCKIN u. TAYLOR (*J. Electr. Eng.* 8, (1879) 282; *Wied. Ann. Beibl.* 3, (1879) 751).

Verd. Mineralsäuren greifen die Legierungen mit 0 bis 30% Pt leicht an, die reicheren immer weniger; auf 40% ige Legierung wirken selbst konz. Säuren sehr langsam. DOERINGKEL (*a. a. O.*, 357). Verd. HCl kann zum Isolieren der Verb.  $Pt_2Sn_3$  [und anderer Verb., vgl. unter c)] dienen. DEVILLE u. DEBRAY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 56, (1859) 430). Sie (1 Vol.: 1 Vol.) löst in der Hitze aus der Legierung mit 1 T. Pt auf 4 bis 5 T. Sn in H oder  $CO_2$  einem Teil des Sn als  $SnCl_2$  (daneben auch etwas Pt) und hinterläßt graphitähnliche Blättchen. [Weiteres unter  $Pt_2Sn_3O_2(OH)_2$  und Stanniplatichlorid.] Werden diese lange mit stark konz. h. HCl behandelt, so kann wahrscheinlich sämtliches Sn entfernt werden. SCHÜTZENBERGER. Die graphitähnlichen schwärzlichen Schuppen, die außer Pt und Zinn O und  $H_2O$  enthalten, bleiben zurück, wenn sehr verd. HCl (1:10 Vol.) mehrere Tage auf  $PtSn_4$  einwirkt, fast augenblicklich durch k. konz. oder h. verd. HCl. Sie werden auch unmittelbar aus platinhaltigem Zinn durch konz. oder

sd. HCl, aus 20% Pt aufweisender Legierung durch h. konz. Säure erhalten. [Weiteres unter c, *e*) und B. a.)] H. DEBRAY (*Compt. rend.* 104, (1887) 1577; auch *Bull. soc. chim.* [2] 48, (1887) 649). Die Rk. scheint beschleunigt und die Oxydation (und das teilweise Lösen) des Pt bewirkt zu werden durch elektrische Ströme, die durch Zerstörung der Gleichmäßigkeit der Legierung entstehen können. DEBRAY (*a. a. O.*, 1668). Königswasser greift die Legierungen bis 80% Pt leicht an, obschon mit steigendem Pt-Gehalt etwas langsamer. Bei 85% Pt wird eine Aetzung durch Königswasser bei gewöhnlicher Temp. erst in 10 bis 15 Minuten erzielt. Die 90% Pt enthaltende Legierung wird sowohl von Königswasser als von Cl nur schwer angegriffen. DOERINCKEL (*a. a. O.*, 357).

c) *Bestimmte Verbindungen.* — [Als vollständig sicher kann wohl nur das Bestehen von  $Pt_3Sn$  und  $PtSn$  gelten. P.]

a)  $Pt_3Sn$ . — S. unter a). — Schmp. 1266°. PODKOPAJEW. Nicht unzers. schmelzbar. DOERINCKEL.

$\beta$ )  $Pt_4Sn_3$ . — Man reduziert  $PtO_2 \cdot 4SnO_2$  bei beginnender Rotglut durch H und behandelt mit w. HCl, die einen Teil des Sn löst. — Glänzende Blättchen von schwärzlichem Reflex. — Die Analyse durch Cl bei 300° ergibt 4Pt:3.028 Sn. M. LÉVY u. L. BOURGEOIS (*Compt. rend.* 94, (1882) 1366; *Bull. soc. franç. minér.* 5, (1882) 140).

$\gamma$ )  $PtSn$ . — S. unter a). — Hexagonale Kristalle. Sehr spröde. PODKOPAJEW. Schmp. 1281°, DOERINCKEL (*a. a. O.*, 353); 1324°. PODKOPAJEW.

$\delta$ )  $Pt_2Sn_3$ . — Die Formel ist nicht völlig sicher, aber wahrscheinlich. DOERINCKEL (*a. a. O.*, 355). — Vgl. unter a). — 1. Aus der langsam erkalteten Schmelze von 1 T. Pt mit 6 T. Sn durch Entfernung des überschüssigen Sn mit HCl. DEVILLE u. DEBRAY. [Nach den Angaben unter b) und bei  $PtSn_4$  ist es zweifelhaft, daß so die Verb. erhalten wird. P.] — 2. Aus  $Pt_2Sn_3O_2(OH)_2$  oder  $Pt_2(SnO)_2SnO_2$  durch H. SCHÜTZENBERGER (*a. a. O.*, 986). — Drusen von Würfeln oder Rhomboedern von nahezu 90°, mit wenig spiegelnden Flächen. DEVILLE u. DEBRAY. Grauweißes Pulver. Sehr wenig schmelzbar. SCHÜTZENBERGER. Es gibt zwei allotrope Modifikationen, von denen die eine unterhalb 738°, die andere bei 738° bis 846° stabil ist. DOERINCKEL. Katalysator wie fein verteiltes Pt. Bei Dunkelrotglut wird in O unter Erglügen  $Pt_2(SnO)_3$  gebildet. Cl wirkt unter starker Erwärmung;  $SnCl_2$  destilliert. SCHÜTZENBERGER. — 5.2724 g enthalten 2.801 g Pt und 2.471 g Sn. SCHÜTZENBERGER.

DEVILLE u. DEBRAY.			
2Pt	396	52.8	52.9
3Sn	354	47.2	47.1
$Pt_2Sn_3$	750	100.0	100.0

$\epsilon$ )  $Pt_4Sn_7(?)$ . — S. unter  $PtSn_2$ .

$\zeta$ )  $PtSn_2$ . — Ist eine Verb. — Mäßig hart, sehr spröde, leicht zu pulvern. D. 10.72. Hg greift das Pulver erst nach Zusatz von etwas Na ein wenig an. Der Rückstand, dessen Einheitlichkeit nicht sicher ist, hat nach dem Reinigen mit verd.  $HNO_3$  die Zus.  $Pt_4Sn_7$  (gef. 48.08% Pt, ber. 48.33). J. W. MALLETT (*Proc. Roy. Soc. [A]* 80, 83; *C.-B.* 1908 I, 1033).

$\eta$ )  $Pt_3Sn_8$ . — S. unter a). — Die Formel ist wahrscheinlich richtig, nicht sicher. [Dieselbe Verb. wie *e*)? P.] — Lange Nadeln. Nicht unzers. schmelzbar. DOERINCKEL (*a. a. O.*, 355).

$\theta$ )  $PtSn_3$ . — S. unter a).

c)  $\text{PtSn}_4$ . — Vgl. a. unter a). — Man behandelt eine 2% Pt enthaltende Legierung mit sehr verd. HCl und löst die sich an der Oberfläche bildenden glänzenden Blättchen mit einem Glasstab (leicht) ab. In einer Legierung mit 10% Pt durch verd. HCl auftretende große Facetten, die Spaltungsflächen gleichen, lassen sich nicht trennen, weil die Wrkg. der Säure aufhört und bei Verwendung stärkerer oder h. Säure durch Zers. von  $\text{PtSn}_4$  schwärzliche Lamellen oder Schuppen [vgl. unter b) und B, a)] von wechselnder Zus. auftreten. Dieselben erhält man aus der 2% ig. Legierung, wenn man den unvollständigen Angriff durch Erhöhung der Konz. der HCl oder durch Erhitzen weiter gehen zu lassen sucht. DEBRAY (a. a. O., 1470; *Bull. soc. chim.* [2] 48, (1887) 648). — Lange Blätter. PODKOPAJEW. Glänzende Blättchen. Trocknes Cl bildet aus dem mit der doppelten Menge NaCl hergestellten gepulverten Gemisch bei Rotglut sehr flüchtiges  $\text{SnCl}_2$  und Natriumplatinichlorid. HCl läßt bei lebhafter Rotglut metallglänzendes Pt zurück. — Gef. 29.0 u. 29.5% Pt (ber. 29.6). DEBRAY (a. a. O., 1470).

B. *Platin, Zinn und Sauerstoff.* a) *Platinstannite* [?]. — Als Metallradikale aufzufassen. SCHÜTZENBERGER. —  $\alpha$ )  $\text{Pt}_2(\text{SnO})_3$ . — 1. Man erhitzt  $\text{Pt}_2\text{Sn}_3$  in trockenem O auf Dunkelrotglut. Aus 5.2724 g werden unter Erglügen 5.608 g erhalten. — 2. Ebenso aus  $\beta^1$ ). Erglügen. Aus 5.7674 g werden 5.8433 g erhalten. — Graphitähnliche dünne Lamellen. Wirkt wie fein verteiltes Pt katalytisch. SCHÜTZENBERGER.

$\beta$ ) *Wasserhaltig.*  $\beta^1$ )  $\text{Pt}_2(\text{SnO})_2\{\text{Sn}(\text{OH})_2\}$ . — Man wäscht die graphitähnlichen Blättchen, die bei der Zers. von Platinzinn durch HCl entstehen [s. unter A, b); vgl. a. Stanniplatochlorid], mit W., entfernt das gebundene Cl (schnell) durch verd. h.  $\text{NH}_3$  und trocknet in der Leere über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — Wie das Chlorid aussehende dünne Lamellen mit etwas bräunlichem Stich. Sehr katalytisch wie fein verteiltes Pt: Erhitzt sich stark mit H, oxydiert A. leicht zu Aldehyd. H reduziert zu  $\text{Pt}_2\text{Sn}_3$ , O oxydiert zu Verb. b). — 5.7674 g liefern 5.8433 g  $\text{Pt}_2(\text{SnO})_2\text{SnO}_2$  und 0.120 g  $\text{H}_2\text{O}$ . SCHÜTZENBERGER.

$\beta$ ) *Von wechselnder Zusammensetzung.* — Die Rückstände von der Einw. von HCl auf Platinzinn [s. 913] verhalten sich wie Platinmohr, d. h. erhitzen sich in H unter Gas-Kondensation und Reduktion (B. von W.) und können Knallgas zum Explodieren bringen; verlieren beim Erhitzen in der Leere ihr  $\text{H}_2\text{O}$  und verpuffen dann, ohne O zu entwickeln, zuweilen schon bei beginnender Rotglut und unter Erglügen; sind veränderlicher als Pt. Die beim Erhitzen der gut gewaschenen und in trockener Leere getrockneten Rückstände in der Leere auf 300° bis 400° erhaltenen Prodd. wirken nicht mehr katalytisch, werden bei beginnender Rotglut durch H reduziert. DEBRAY (a. a. O., 1578). Zus. der Rückstände [wohl nur nach dem Waschen in trockener Leere getrocknet] (Sn aus der Differenz) nach DEBRAY (a. a. O., 1579):

	(1)	(2)	(3)	(4)
Sn	43.1	14.6	65.4	38.1
Pt	47.2	76.2	31.8	50.5
O	4.7	5.2	2.2	6.0
$\text{H}_2\text{O}$	5.0	4.0	0.6	5.4

(1) Aus  $\text{PtSn}_4$  (29.5% Pt) durch 24stündige Einw. von k. konz. HCl; (2) durch sd. konz. HCl; (3) feine von den Körnern losgel. Teile, die aus einer in W. gegossenen Legierung von 1 T. Pt und 10 T. Sn durch k. verd. HCl erhalten werden; (4) aus derselben Legierung durch h. verd. HCl.

b) *Platinstannitstannat* [?].  $\text{Pt}_2(\text{SnO})_2\text{SnO}_2$ . — Man erhitzt a,  $\beta^1$ ) in trockenem O. Aus 5.7674 g werden 5.8433 g erhalten. — Schwarz. Katalysator wie fein verteiltes Pt. H reduziert zu  $\text{Pt}_2\text{Sn}_3$  (aus 5.8433 g werden 5.2724 g Legierung erhalten). SCHÜTZENBERGER (a. a. O., 987).

c) „Platinpurpur.“ — Adsorptions-Verb. der Kolloide des Pt und des  $\text{Sn}(\text{OH})_4$  bzw. des  $\text{Sn}(\text{OH})_2$ . c) und nicht d<sup>2</sup>) entsteht nach den dort angegebenen Darst.-Weisen. L. WÖHLER mit A. SPENDEL (*Z. Chem. Ind. Koll.* 7, (1910) 244). Das Prod. ist ein Hydroxyd und hat je nach den Bedingungen der Darst. eine wechselnde Zus. B. DELACHANAL u. A. MERMET (*Compt. rend.* 81, (1875) 370; *Bull. soc. chim.* [2] 24, (1875) 435). — 1. Man reduziert  $\text{PtO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  durch  $\text{SnCl}_2$ , löst in konz. HCl und kocht. L. WÖHLER (*Z. anorg. Chem.* 40, (1904) 439). — 2. Man bringt ein Zinnblech in eine  $\text{PtCl}_4$ -Lsg., wodurch sich nach anfänglicher Dunkel-färbung der Lsg. ein Nd. abscheidet, der durch Verd. mit viel W. und Kochen reichlicher wird (diese Darst. gleicht der des Cassius-Purpurs nach PELLETIER) und trocknet bei 160°. DELACHANAL u. MERMET. — 3. Man fällt die gemischten Lsgg. von  $\text{PtCl}_2$  und  $\text{SnCl}_2$  (Verhältnis der Metalle 1:3) unter Luftabschluß mit  $\text{NH}_3$ . WÖHLER mit SPENDEL. — 4. Man mischt Lsgg. von  $\text{PtCl}_4$  und  $\text{SnCl}_2$ , verd. stark mit W., kocht, wäscht den Nd. mehrere Stunden mit h. W., bis er kein Cl mehr enthält, und trocknet bei 160° [ $\alpha$ ]. DELACHANAL u. MERMET. Man fällt die aus  $\text{PtCl}_4$  und  $\text{SnCl}_2$  (Verhältnis der Metalle 1:6) erhaltene rote Lsg. unter Luftabschluß durch Hydrolyse [ $\beta$ ]. WÖHLER mit SPENDEL. — 5. Man zieht die durch Einw. von  $\text{SnCl}_2$  auf  $\text{PtCl}_4$  erhaltene Lsg. mit Essigester aus und gießt den Auszug in viel W. Wenn man dann noch mit W. auskocht, so wird die Fällung heller braun und schneller chlorfrei. WÖHLER mit SPENDEL. — 6. Man fällt durch Hydrolyse (starke Verd.) das Gemisch der sauren Lsgg. von  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  und  $\text{SnCl}_2$ . WÖHLER mit SPENDEL. [Vgl. a. unter d<sup>1</sup>) und d<sup>3</sup>].] — 7. Man versetzt die h. Lsg. von  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  mit fast neutralem  $\text{SnCl}_2$ , bis der sofort entstehende braune Nd. sich nicht mehr vermehrt und dekantiert zur Befreiung von anscheinend chemisch gebundenem Chlorid oftmals kochend h., wobei die vorher grobflockige Fällung dunkler und pulvrig wird, ihre leichte Löslichkeit in verd. HCl verliert, jedoch vor dem Trocknen in konz. HCl l. bleibt, welche letztere Löslichkeit sie nach dem Trocknen nur manchmal zeigt. WÖHLER mit SPENDEL. — Nach (1) rotbrauner, dem  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ähnlicher flockiger Niederschlag. WÖHLER. Nach (2) und (4, $\alpha$ ) u. Mk. gelbliche amorphe durchsichtige Körner. DELACHANAL u. MERMET. Nach (3), (4, $\alpha$ ), (5), (6), (7) schokoladenbrauner Nd., beim Eintrocknen gelatinöse M. Flockt viel leichter aus als Goldpurpur, altert schneller und wird schneller unl. WÖHLER mit SPENDEL. Verliert bei 100° W.; zieht, wenn man es nach dem Glühen der Luft aussetzt, schnell W. an. Scheint beim langen Glühen O zu verlieren. H reduziert bei Rotglut völlig zu einer Pt-Sn-Legierung. DELACHANAL u. MERMET. L. in  $\text{NH}_3$ , KOH, WÖHLER mit SPENDEL, in konz. HCl mit roter Farbe (aus der Lsg. mit Ae. ausschüttelbar), WÖHLER, in HCl, doch umso weniger, je dunkler der zuerst durch Zugabe des  $\text{SnCl}_2$  erhaltene Nd. ist. Dann wird auch die mehr ins Braune gehende Färbung der Lsg. umso unvollkommener von Essigester oder gar Ae. aufgenommen. [Weitere Angaben im Original.] Verliert die Löslichkeit durch Trocknen. WÖHLER mit SPENDEL. Sd. Alkalihydroxyde und Königswasser greifen an. DELACHANAL u. MERMET. L. in Ae. und Essigester. WÖHLER mit SPENDEL. Alkalikarbonate geben bei Schmelz-Temp. Kaliumstannat und verteiltes Pt. Glasfluß löst und färbt sich dadurch grau. DELACHANAL u. MERMET. Die Verb. ist als scharfes und charakteristisches Reagens auf Pt sehr wertvoll und kann selbst zu kolorimetrischen Bestt. dienen. WÖHLER. — Enthält Sn, Pt und O, mit viel mehr Sn als Platin. WÖHLER.

		Berechnet			WÖHLER mit SPENDEL.				
		Darst.	Pt	Sn	O	H <sub>2</sub> O	Gefunden		
							Pt	Sn	O
DELACHANAL u.		3.	1	5.80	7.45	9.0	20.59	66.76	12.6
MERMET.		4, $\beta$ .	1	5.5	11.35	10.0	18.9	63.5	17.6
Sn	60.00	5.	1	5.82	11.51	15.6	18.3	65.1	17.3
Pt	11.49	6.	1	5.76	11.67	12.4	18.2	64.2	17.5
O	28.51	7.	1	7.84	11.28	11.9	14.9	71.3	13.8
100.00									
100.00									

d) *Platinstannate*. d<sup>1</sup>) *Platostannate*. — Der in  $H_2PtCl_6$ -Lsg. durch  $SnCl_2$  erzeugte Nd. ist vielleicht ein Platostannat. FISCHER (*Schw.* 57, (1829) 361.) [Vgl. a. unter c.]

a) *Plato-a-Stannat* [?]. — [Ist wohl in der mit überschüssigem  $PtCl_2$  nach b) erhaltenen roten Fl. vorhanden. P.]

$\beta$ ) *Platometastannat*.  $PtO_5SnO_2$ .  $\beta^1$ ) *Wasserfrei*. — Aus  $\beta^2$ ) bei Dunkelrotglut unter heftigem Verglühen. — Schwarzes Pulver. Unl. selbst in h. konz. HCl. A. DITTE (*Compt. rend.* 94, (1882) 1114; *Ann. Chim. Phys.* [5] 27, (1882) 179).

$\beta^2$ ) *Mit 4 Mol.  $H_2O$* . — Man gießt  $PtCl_2$ -Lsg. in schwach überschüssige  $SnCl_2$ -Lsg. (nicht zu stark [s. unten]), wäscht den blutroten Nd., der sich sofort bildet und leicht von der farblosen Fl. zu trennen ist, und trocknet in der Leere. Gibt man  $SnCl_2$  zu überschüssigem  $PtCl_2$ , so erhält man eine tief dunkelrote Fl. Diese setzt beim Eindunsten in der Leere bei 13° über KOH-Stücken zunächst rote Nadeln von  $H_2PtCl_6$  ab und liefert bei weiterem Eindunsten des tief dunkel rotbraunen Sirups eine melasseähnliche M., die begierig Feuchtigkeit aus der Luft aufnimmt und sich verflüssigt, aber keine Kristalle absetzt. Stannisalze geben die Rkk. nicht. — Braunrotes Pulver. Verhalten beim Erhitzen s. unter  $\beta^1$ ). Unl. in  $NH_3$ . L. in k.  $HNO_3$ , die es schwach gelb färbt. Sl. in verd. HCl zu einer roten durchsichtigen Fl. L. in überschüssigem  $SnCl_2$ . Deshalb erhält man beim Eingießen von  $PtCl_2$  in etwas konz.  $SnCl_2$ -Lsg. nur eine stark rot gefärbte Fl., aus der sich die Verb. erst auf Zusatz von etwas mehr  $PtCl_2$  oder beim Verd. mit W. abscheidet. — Gef. 20.01% PtO, 72.75  $SnO_2$ , 7.24  $H_2O$  [dieses aus der Differenz?] (ber. 20.65, 72.39, 6.96). DITTE.

d<sup>2</sup>) *Stannoplatostannat*.  $2SnO, PtO, SnO_2$ . — Nicht diese Verb., sondern c) wird nach den folgenden Darst. erhalten. WÖHLER mit SPENGLER. — Enthält vielleicht einwertiges Pt. — 1. Man versetzt in einem dicht verschließbaren Gefäße eine in 1 cem 0.01 g Pt enthaltende  $H_2PtCl_6$ -Lsg. mit einer mäßig konz. Lsg. von frisch bereitetem  $SnCl_2$  in verd. HCl, wobei sich die Fl. immer dunkler rotbraun färbt, bis auf 1 Mol.  $H_2PtCl_6$  3 Mol.  $SnCl_2$  verbraucht sind (eine Ausscheidung findet, auch beim Verd. mit W. nicht statt), läßt 12 Stunden bei Luftabschluß stehen und neutralisiert vorsichtig mit  $NH_3$ . Das Filtrat ist fast platinfrei; bei weniger  $SnCl_2$  enthält es Pt. — 2. In einer durch  $SO_2$  entfärbten  $PtCl_4$ -Lsg. erzeugt  $SnCl_2$  dieselbe Färbung und beim Neutralisieren mit  $NH_3$  dieselbe Fällung. — Dunkelschwarzbrauner voluminöser Nd. Trocknet nach dem Auswaschen bei Luftabschluß neben  $H_2SO_4$  zu glänzenden spröden Stücken von dunkel schwarzbraunem Pulver. Verliert beim Erhitzen an der Luft etwas W., verändert sich aber selbst beim Glühen nicht weiter. Erhitzen in H liefert  $H_2O$  und ein Gemenge von Sn und Pt. Konz. Alkalihydroxyde zers., indem neben den Oxyden des Sn Alkaliplatinat in Lsg. tritt und Platin-schwamm zurückbleibt. Verd. NaOH zieht den größeren Teil des Sn aus und hinterläßt  $Na_2O, 2PtO, SnO, SnO_2$ . R. SCHNEIDER (*Pogg.* 136, 105; *J. B.* 1869, 296 [I]).

	SCHNEIDER.		
Pt	198	31.33	29.10
3Sn	354	57.60	57.05
5O	80	12.67	13.85
PtSn <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	632	100.00	100.00

d<sup>3</sup>) *Platinistannat*.  $PtO_2, 4SnO_2$ . — Man schm. in einem Pt-Tiegel bei Weißglut 1 T. gefällte Zinnsäure mit 4 T.  $Na_2CO_3$ , hält noch 15 Min. auf Hellrotglut, bis sich auf der Oberfläche der Schmelze Blättchen gebildet haben, löst andere Stannate durch W., das mit  $HNO_3$  angesäuert ist, fort und trocknet vorsichtig. Ausbeute klein. — Gelbliche stark glänzende hexagonale Blättchen von oft 1 mm Durchmesser, musivgoldähnlich, sehr zer-

brechlich; besitzen, ohne optische Anomalie, die Eigenschaften von Kristallen mit einer negativen Achse. D. 6.70. — H reduziert bei beginnender Rotglut zu  $Pt_4Sn_3$ . Konz. sd. Säuren greifen sehr schwer an. — Gef. 22.48% Pt, 57.94 Sn, 19.58 O [wohl aus der Differenz] (ber. 19.39 O). M. LÉVY u. L. BOURGEOIS (*Compt. rend.* 94, (1882) 1365).

e) *Platiniperstannat* [?]. — Platinisalze geben mit  $K_2SnO_4$  Ndd., die Gemenge von Platiniperstannat mit  $Pt(OH)_4$  sind. — W. zers. sehr bald unter lebhafter O-Entw. S. TANATAR (*Ber.* 38, (1905) 1186).

C. *Platinsulfostannate*. a) *Platosulfostannate*.  $\alpha$ )  $4Pt_3Sn_2S_2$ . — Man schm. 4 T.  $Pt_2Sn_6O_{10}$  mit etwa 8 T. S zusammen und reinigt die Verb. durch fortgesetztes Schlämmen von beigemengtem Natriumplatosulfostannat. — Schwarzgraues Kristallpulver, u. Mk. gleichmäßiges Aggregat kleiner glänzender Nadeln. An der Luft bei gewöhnlicher Temp. durchaus unveränderlich. Starkes andauerndes Erhitzen unter Luftzutritt zers. völlig unter Entw. von  $SO_2$  und Hinterlassung eines schwarzgrauen Gemenges von Pt und Platostannat. Sd.  $HNO_3$  und sd. HCl greifen nicht an. Sd. Königswasser zers. sehr träge. R. SCHNEIDER (*Pogg.* 148, (1873) 625; *J. prakt. Chem.* [2] 7, (1873) 221 [II]).

SCHNEIDER.			
4Pt	789.6	71.81	71.85
Sn	118	10.73	10.64
6S	192	17.46	16.75
$Pt_4Sn_6$	1099.6	100.00	99.24

$\beta$ )  $3PtS_2H_2S_2SnS_2$ . — Entsteht bei Einw. von HCl oder Essigsäure auf  $K_2S_3PtS_2SnS_2$  zunächst. R. SCHNEIDER (*Pogg.* 136, (1869) 109 [I]).

b) *Platoplatinisulfostannat*.  $2PtS_2PtS_2SnS_2$  (?). — Diese Zus. hat der bei Einw. von Luft auf  $\alpha, \beta$ ) verbleibende Rückstand. — Sd.  $HNO_3$  und HCl greifen nicht, Königswasser träge an. SCHNEIDER (I).

D. *Platoselenostannat*.  $4PtSe_2SnSe_2$  (?). — Beim Zusammenschmelzen von 10 T. Platinschwamm, 6 bis 8 T.  $SnSe$ , 30 bis 40 T.  $Na_2CO_3$  und 30 bis 40 T. Se im bedeckten Porzellantiegel und Ausziehen der Schmelze mit W. bilden sich (neben  $Na_2Se_3PtS_2SnSe_2$  als Hauptprodukt) auch veränderliche Mengen (besonders in der oberen Schicht der Schmelze) einer in schwarzgrauen dünnfasrigen Kristallen anschließenden Verb., die durch Schlämmen nur schwer abzusondern sind. Diese Kristalle scheinen nur Pt, Se und Sn zu enthalten und haben wahrscheinlich obige Zus. R. SCHNEIDER (*J. prakt. Chem.* [2] 44, (1891) 509 [III]).

E. *Platin, Zinn und Halogene*. a) *Stannoplatochloride* [?].  $\alpha$ ) *Mit weniger Zinn*. — Grünbraun, kristallinisch, sehr zerfließlich. Größere Mengen W. zers. in ein Gemenge von  $Sn(OH)_4$  und  $Pt(OH)_4$  [ $Pt(OH)_2$ ?, GMELIN]. R. J. KANE (*Phil. Mag.* [3] 7, (1835) 399; *J. prakt. Chem.* 7, (1836) 135; *Ann.* 20, (1836) 187).

$\beta$ ) *Mit mehr Zinn*. — Sattrot. Wl. in W. mitlebhaft roter Farbe. Mehr W. zers. in HCl und ein schokoladebraunes Pulver, das neben Stannoplatochlorid auch  $SnO$  enthält, beim Uebergießen mit  $NH_3$  schwarze Kristallkörner liefert und beim Erhitzen, gleich Zunder, zu  $SnO_2$  und Pt verbrennt. KANE.

b) *Stanniplatinchloride*.  $\alpha$ ) *Stanniplatochlorid* [?]. — Bei der Einw. von h. verd. HCl auf die Legierung aus 1 T. Pt und 4 bis 5 T. Sn (in H oder  $CO_2$ ) bleiben [vgl. unter A, b) auf S. 913] schwärzlichgraue schillernde graphitähnliche sehr dünne Blättchen zurück, die nach dem Fortwaschen des Sn durch angesäuertes und reines W. und nach dem Trocknen sich fettig wie Graphit anfühlen, wie dieser Finger und Papier beschmutzen, beim Drücken zwischen den Fingern keinen harten Körper fühlen lassen und außer Sn und Pt beträchtliche Mengen Cl, nebst O und  $H_2O$ , enthalten. Es ist Stanniplatochlorid gebildet worden, das aber nicht isoliert werden kann, da Waschen mit h. W. ständig HCl entfernt. Nicht völlig unl. in W. Verd. h.  $NH_3$  bildet  $Pt_2(SnO)_2[Sn(OH)_2]$  [S. 915]. P. SCHÜTZENBERGER (*Compt. rend.* 98, (1884) 985).



β) *Stanniplatinnichlorid*.  $\text{SnPtCl}_8, 12\text{H}_2\text{O}$ . — Man trocknet eine Mischung von ungefähr 2 Mol.  $\text{H}_2\text{PtCl}_6, 6\text{H}_2\text{O}$  und 1 Mol.  $\text{SnCl}_4$  auf dem Wasserbade völlig ein, nimmt den Rückstand mit W. auf, dunstet zur Sirupdicke ein und preßt zwischen Papier ab. — Hellgelbe glänzende sehr dünne kleine Lamellen, u. Mk. vierseitige, vielleicht etwas schiefe Tafeln. An trockner Luft unverändert; an feuchter zerfließlich. Verliert bei  $100^\circ$  2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (gef. 3.86 u. 4.25%, ber. 4.41). L. F. NILSON (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 33, (1876) VII, 4; *Nova Acta Upsal.* [3] 9<sup>a</sup>, (1877) XV, 6; *J. prakt. Chem.* [2] 15. (1877) 181).

	Berechnet		NILSON. Gefunden	
Sn	118	14.46	13.94	14.98
Pt	198	24.27	24.79	24.75

c) *Zinnplatochlorid - Ammoniak*. α) *Stannoplatochlorid - Ammoniak*.  $\text{SnPtCl}_4, 4\text{NH}_3$  (?). — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{SnCl}_4$  bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken), S. 441.

β) *Stanniplatochlorid - Ammoniak*.  $\text{SnPtCl}_6, 4\text{NH}_3$  (?). — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{SnCl}_6$  auf S. 441.

F. *Platin, Zinn und Kohlenstoff*. a) *Zinnplatoeyanide* [?]. — In Stanno- und Stannisalzen gibt  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$  einen schwachen weißen Nd. GMELIN.

b) *Alkylammoniumstanniplatinnichloride*. — Ueber isomorphe Mischungen von  $2(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}, \text{PtCl}_4$  mit  $2(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}, \text{SnCl}_4$  und von  $2(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}, \text{PtCl}_4$  mit  $2(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}, \text{SnCl}_4$  siehe A. RIES (*Z. Kryst.* 49, (1911) 610).

c) *Stannoplatochlorid - Propylsulfid*.  $\text{SnPtCl}_4, 2(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{S}$ . — S.  $\text{SnCl}_2, [\text{Pt}\{(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{S}\}_2\text{Cl}_2]$  bei den Diamminplatosalzen (Platiaken), S. 574.

## II. Platin, Zinn und andere Metalle. A. Platin, Zinn und Kalium.

a) *Kaliumplatosulfostannat*.  $\text{K}_2\text{S}_3\text{PtS}_2\text{SnS}_2$ . — 1. Man schm. ein inniges Gemenge von 2 T. Platinschwamm, 1 T. Musivgold, 3 T.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und 3 T. S über dem Gebläse zusammen, läßt langsam erkalten und behandelt mit W. In der ungelöst bleibenden Verb. finden sich etwa 75% des angewandten Pt, der Rest löst sich als Kaliumsulfoplatinplatinnat. Man trocknet in der Leere über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . R. SCHNEIDER (*Pogg.* 136, (1869) 109 [I]; 138, (1869) 612 [II]). — 2. Man schm. (besser als nach (1)) ein inniges Gemenge von 1 T. Platinschwamm, 2 T. Musivgold, 6 bis 8 T. trockenem  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und 6 bis 8 T. S bei gelinder Hitze, dann über dem Gebläse, erhält etwa 10 Minuten in gleichmäßigem Fluß, erschöpft die Schmelze mit W. und wäscht den Rückstand völlig aus. R. SCHNEIDER (*J. prakt. Chem.* [2] 45, (1892) 401) [IV]). — 3. Man schm. 4 T. bei  $100^\circ$  getrocknetes Stannoplatostannat [S. 917] mit 6 T.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und 8 bis 10 T. S oder 3 bis 4 T. Kalischwefelleber zusammen. So anscheinend weniger rein als nach (1). SCHNEIDER (I).

Dunkel cochenillerotes grobkörniges Pulver aus lebhaft glänzenden, mit dunkelgranatroter Farbe durchscheinenden, anscheinend mit  $\text{K}_2\text{S}_3\text{PtS}_2\text{SnS}_2$ , isomorphen kleinen Tafeln. SCHNEIDER (I; II). U. Mk. (bei 50- bis 60-facher Vergrößerung) sind die dicksten Kristalle undurchsichtig schwarzbraun, die dünneren prachtvoll granatrot, die dünnsten rötlichgelb durchscheinend. In gut verschlossenen Gefäßen längere Zeit haltbar. SCHNEIDER (IV, 402). — Nimmt nach längerem Trocknen bei  $100^\circ$  allmählich O auf und hält selbst bei  $110^\circ$  hartnäckig etwas W. zurück. Verträgt bei Luftabschluß eine der Rotglut nahe Temp. ohne Zers., färbt sich nur vorübergehend dunkler. Erhitzen an der Luft zers. unter Erglügen und reichlicher Entw. von  $\text{SO}_2$ . Dem gerösteten Rückstande entzieht W.  $\text{K}_2\text{SO}_4$  nebst etwas freier  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , während ein Gemenge von Pt und  $\text{SnO}_2$  zurückbleibt. — Verliert nach

scharfem Trocknen schon bei mäßigem Erwärmen in  $H \frac{2}{3}$  des S (gef. 13,09 %, ber. 13), aber kein W. Der Rückstand, ein dunkel graubraunes dichtes Pulver, gibt an W. wenig Lösliches ab, doch reagiert die Lsg. alkal., ist gelblich und gibt mit HCl etwas PtS und SnS. In verd. HCl tritt er ohne namhafte Entw. von  $H_2S$  das gesamte K ab und verwandelt sich dabei, falls Luft Zutritt, unter Volumvergrößerung in ein lockeres schwarzbraunes Pulver. Dieses verliert, wenn es nach dem Auswaschen und Trocknen bei Luftabschluß erhitzt wird, selbst bei Rotglut keinen S; wird in H zu einem Gemenge von Sn, Pt und  $K_2S, PtS$ , wovon das  $K_2S, PtS$  mit lufthaltigem HCl W., KCl und  $PtS_2$  bildet.

SCHNEIDER (I; II). Diese Rkk. werden im wesentlichen bestätigt. SCHNEIDER (IV). In trockenem HCl wird die scharf getrocknete Verb. bei schwacher Hitze grau, ohne W., und, falls die Hitze nicht zu stark ist, auch ohne  $H_2S$  zu verlieren. Der Rückstand gibt an W. fast das gesamte K als KCl ab. Nach dem Erschöpfen durch W., wird er von  $HNO_3$  oder HCl gar nicht, von Königswasser nur sehr träge angegriffen. Beim Erhitzen an der Luft verghmmt er wie Zunder unter Entw. von  $SO_2$  und etwas  $SO_3$  und Hinterlassung von  $SnO_2$  und Pt. In H wird er beim Erhitzen leicht zu Sn und Pt reduziert. — K. W. löst nicht; beim Erhitzen reagiert der Auszug alkal. Verd. HCl und Essigsäure ziehen das gesamte K aus, ohne  $H_2S$  zu entwickeln. Der bei Luftzutritt zurückbleibende Rückstand enthält nahezu das gesamte Pt, Sn und den gesamten S der Verb. Er wird nicht durch sd. HCl oder  $HNO_3$  und nur träge von Königswasser angegriffen:  $K_2S, 3PtS, SnS_2 + 2HCl = 2KCl + H_2S, 3PtS, SnS_2$  und  $H_2S, 3PtS, SnS_2 + O = H_2O + 2PtS, PtS_2, SnS_2$ . SCHNEIDER (I; II).

	SCHNEIDER.				
K	8.06	7.94	8.00	7.95	7.90
Pt	60.02	60.03	60.37	60.26	60.55
Sn	12.15			11.91	12.07
S	19.77			19.71	19.71
$K_2Pt_3SnS_6$	100.00			99.83	100.23

Die drei ersten Analysen beziehen sich auf die bei  $100^\circ$  bis  $110^\circ$  getrocknete Verb., die also etwas O aufgenommen hatte. Bei der vierten ist dieser auf das Mittel aus jenen Analysen verrechnet. SCHNEIDER (II).

b) *Kaliumplatosenostannat*.  $K_2Se, 3PtSe, SnSe_2$ . — Wegen der Konstitution s. das Original. — Man schm. 10 T. Platinschwamm und 6 bis 8 T. SnSe mit 30 bis 40 T.  $K_2CO_3$  und 30 bis 40 T. Se im bedeckten Porzellantiegel zusammen, hält nach dem Aufhören des Schäumens 8 bis 10 Minuten in gleichmäßigem Fluß und zieht die Schmelze erst mit W., dann durch wiederholtes Digerieren mit mäßig konz. KOH aus. Die Ausbeute entspricht nicht ganz der Menge des benutzten Pt. — Pulver aus im auffallenden Licht dunkel bleigrauen, schwach rötlich getönt, lebhaft metallglänzenden scharf ausgebildeten kleinen hexagonalen Tafeln; u. Mk. durchaus gleichmäßig und von fremden Beimengungen völlig frei; in äußerst dünnen Schichten rotbraun durchscheinend. Anscheinend isomorph mit der S-Verb. Bei gewöhnlicher Temp. an der Luft unverändert. Verliert beim Erhitzen Se völlig, zum Teil als solches, zum Teil als  $SeO_2$ . Der Rückstand besteht im wesentlichen aus Pt und Kaliumstannat. Unl. in k. und w. W.,  $NH_3$  und KOH. HCl greift selbst beim Erwärmen nicht an. R. SCHNEIDER (*J. prakt. Chem.* [2] 44, (1891) 507 [III]).

	SCHNEIDER.		
2K	78.26	6.23	
3Pt	582.90	46.41	45.60
Sn	118.00	9.39	9.37
6Se	477.00	37.97	37.35
$K_2Pt_3SnSe_6$	1256.16	100.00	

B. *Platin, Zinn und Natrium*. a) *Natriumstannoplatostannat*.  $Na_2O, SnO, 2PtO, SnO_2$  (?). — Man digeriert feuchtes Stannoplatostannat [S. 917] mit verd. NaOH, wobei der größte Teil des Sn in Lsg. geht und die Verb. zurückbleibt. — Schwarzes ziem-

lich dichtes Pulver, das in feuchtem Zustand zur Oxydation neigt und auch beim anhaltenden Waschen mit W. und A. nicht erheblich Na verliert. — Gef. 6.0% Na, 29.3 Sn, 50 Pt, 13.5 O (ber. 6, 30.5, 51, 12.5). SCHNEIDER (I).

b) *Natriumplatostulfostannat*.  $\text{Na}_2\text{S}_3\text{PtS}_2\text{SnS}_2$ . — Darst. wie bei der K-Verb., aber aus 1 T. Platinschwamm,  $\frac{1}{2}$  T. Musivgold, 3 T.  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\frac{1}{6}$  T.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und 3 T. S. Auch aus a),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und S, doch anscheinend nicht ganz rein. Zur B. ist stets das Vorhandensein von wenig  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  neben viel  $\text{K}_2\text{CO}_3$  notwendig. Mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  allein erhält man als Haupt-Prod. graue glänzende Nadeln, die Sn, Pt und S, aber kein Na enthalten. — Ganz ähnlich der K-Verb., nur etwas kleinere bräunlich stichige Kristalle. SCHNEIDER (I; II).

			SCHNEIDER.
2Na	46	4.84	4.82
3Pt	594	62.53	62.54
Sn	118	12.42	12.24
6S	192	22.21	20.02
$\text{Na}_2\text{Pt}_3\text{SnS}_6$	950	100.00	99.62

Die Analysenzahlen geben das Mittel an, wobei der gef. O. [s. die K-Verb.] abgezogen und auf das Ganze verrechnet ist. SCHNEIDER (II).

c) *Natriumplatosenostannat*.  $\text{Na}_2\text{Se}_3\text{PtSe}_2\text{SnSe}_2$ . — [Ueber die Konstitution vgl. das Original.] — 1. Man verfährt wie bei der K-Verb., nur mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , und trennt (schwierig) von beigemengtem  $4\text{PtSe}_2\text{SnSe}_2$  [s. 918]. — 2. Man schm. ein inniges Gemenge von 10 T. Platinschwamm, 5 bis 6 T.  $\text{SnSe}_2$ , 40 T.  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 5 bis 6 T.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und 40 T. Se über einem mäßig starken Gebläse, hält etwa 10 Minuten im Fluß und behandelt die Schmelze nach dem Erkalten zunächst mit W., dann mit KOH-Lsg. — U. Mk. völlig gleichmäßiges aus lebhaft metallglänzenden bleigrauen hexagonalen Blättern bestehendes Pulver. Völlig ähnlich, auch im Verhalten, der K-Verb. Nach dem Trocknen bei  $100^\circ$  bis  $110^\circ$  tritt in trockenem H erst bei beginnender Rotglut Reduktion ein (unter B. von  $\text{H}_2\text{Se}$  und wenig Se). Nach sehr tragem Fortschreiten der Reduktion verbleibt als Rückstand eine weiche blättrige grauweiße schwach zusammengesinterte M., die im wesentlichen ein Gemenge von Pt, Sn und  $\text{Na}_2\text{Se}$  zu sein scheint. SCHNEIDER (III, 509).

			SCHNEIDER.
2Na	46.0	3.76	3.58
3Pt	582.9	47.63	46.83
Sn	118.0	9.64	9.20
6Se	477.0	38.97	38.35
$\text{Na}_2\text{Pt}_3\text{SnSe}_6$	1223.9	100.00	

## Platin und Thallium.

A. *Platinthallium*. a) *Das System*. — Der Schmp. liegt bis  $10^\circ$  Pt etwas unter dem des Tl, wird bald höher, bis  $685^\circ$  bei 48.8% Pt (Verb. PtTl), sinkt etwas, steigt schnell bis  $855^\circ$  bei 65% Pt und geht bald über  $1000^\circ$ . Weiter wurde er nicht verfolgt. Die höchste Sprödigkeit wird bei PtTl erreicht, das sich leicht im Porzellanmörser pulvern läßt. U. Mk. bei den thalliumreichen Legierungen ziemlich leicht polierbare, weiße und sehr glänzende Kristalle auf einem dunkleren, sehr matten und schwer polierbaren eutektischen Grunde. Die Kristalle nehmen bei steigendem Pt-Gehalte zu, bis sie bei PtTl als Filz die ganze M., mit ziemlich zahlreichen Leeren dazwischen, erfüllen. Die an Pt reicheren Legierungen sind schöner polierbar, zeigen selbst bei der Vergrößerung 100 homogene Flächen, sondern sich aber schon bei schwacher Oxydation in der Bunsenflamme in

zwei Schichten (Pt unverändert). L. HACKSPILL (*Compt. rend.* 146, (1908) 820). — Nach diesen Angaben zeichneten das Diagramm K. BORNEMANN (*Metall.* 7, (1910) 606; *Die binären Metalllegierungen, Halle a. S.* 1912, 87) und W. GUERTLER (*Metallographie, Berlin* 1912, I, 617), wobei die Annahme gemacht wurde, daß von dem nach 50 At.-% Pt liegenden Schmp.-Minimum an die Linie der beginnenden Erstarrung gerade bis zum Schmp. des Pt ansteigt. — Das Minimum zwischen PtTl und Tl ist ein eutektischer Punkt. PtTl nimmt nach den Rückstandsanalysen unter c) wohl kein Tl in fester Lsg. auf. BORNEMANN. Nach 10% Pt zu sind die von HACKSPILL beobachteten Punkte schon solche der eutektischen Horizontalen, oberhalb der sich ein von ihm übersehenes Flüssiges befinden muß. Wie PtTl nicht Tl, so nimmt auch Tl nicht nennenswerte Mengen Pt in fester Lsg. auf. Dagegen scheint nach dem oxydierenden Erhitzen Pt mit erheblichen Mengen Tl feste Lsgg. zu bilden. GUERTLER. — Erstarrungspunkte ( $t^0$ ) und atomare Erniedrigung (i) nach C. T. HEYCOCK und F. H. NEVILLE (*J. Chem. Soc.* 65, (1894) 34):

At.-% Pt	0	0.106	0.372	0.720	1.188	1.930	2.255
$t^0$	301.95	301.41	299.65	297.39	294.55	291.11	291.16
i		5.08	6.19	6.33	6.23	gesättigt.	

b) Von nicht angegebener Formel. — Beide Metalle schm. sehr leicht unter bedeutender Wärmeentw. zusammen. W. CROOKES (*J. Chem. Soc.* 17, (1864) 112). Pt-Schwamm, der auf geschm. Tl geworfen wird, löst sich ebenso leicht wie in Blei. HACKSPILL. — 2. Durch Glühen von  $Tl_2PtCl_6$ . KUHLMANN (*Compt. rend.* 58, (1864) 1037). — Kristallinisch, sehr hart und brüchig. CROOKES. Härter als Pt und Tl, sehr spröde. Angreifbarkeit durch Säuren s. unter c). HACKSPILL.

c) PtTl. — Verd.  $HNO_3$  (1:10) legt in Legierungen mit nicht mehr als 10% Pt langsam die Verb. bloß. Sie wird zuletzt vollständig frei, gleichgültig ob die Legierungen langsam oder schnell abgekühlt sind. — Stahlgraue glänzende prismatische Nadeln, größer aus einer langsam als aus einer schnell abgekühlten Legierung, aber immer von derselben Form. Die physikalischen Eigenschaften sind denen des PtPb sehr ähnlich.  $D^{14}$ . 15.65. Härte 3 (Mohs). Spez. Wärme 0.0450. Schmp. 685°. — Verliert beim Erhitzen über den Schmp. etwas Tl, hinterläßt aber selbst bei langem Schmelzen im Knallgasgebläse kein reines Pt. — Ll. in schm. Zn, Pb, Ag. Hg bildet unter seinem Sdp. ein Amalgam. — Die Halogene wirken ein. Schm.  $Na_2O_2$  greift außerordentlich langsam an,  $KHSO_4$  oberflächlich, bis das frei gewordene Pt bald die weitere Einw. hindert. Alkalikarbonatgemische verändern nicht. —  $HNO_3$  und  $H_2SO_4$  greifen oberflächlich an, HCl selbst in der Wärme nicht. Königswasser löst leicht zu einer trüben Fl. bei mäßigem Erhitzen; beim Kochen bildet sich unl.  $Tl_2PtCl_6$ . HACKSPILL.

B. *Thalloplatinhydroxyd*.  $2TlOH, Pt(OH)_4$ . Bzw. *Thallohexaoxyplatinat*.  $Tl_2Pt(OH)_6$ . — Darst. und Eigenschaften wie bei der Ag-Verb. I. BELLUCCI (*Atti dei Linc.* [5] 12, (1904) II, 635; *Gazz. chim. ital.* 35, (1905) I, 163; *Z. anorg. Chem.* 44, (1905) 176).

	Berechnet	BELLUCCI. Gefunden	
Tl	57.90	57.13	57.38
Pt	27.63	27.81	27.96

C. *Thalloplatonitrit*.  $Tl_2Pt(NO_2)_4$ . — Man läßt das Filtrat des Gemischs von  $BaPt(NO_2)_4$  und  $Tl_2SO_4$  erkalten und preßt ab. — Farblose diamantglänzende halb durchsichtige vier- oder sechsseitige kleine nadelförmige Prismen. L. F. NILSON (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 33, (1876) VII, 24 [I]; *Nova Acta Upsal.* [3] 9<sup>a</sup>, (1877) XV, 59 [II]; *J. prakt. Chem.* [2] 16, (1877) 250).

Monoklin prismatisch.  $a:b:c=1.2309:1:0.9034$ .  $\beta=105^\circ 30'$ . Nach der b-Achse verlängerte Nadeln von  $c\{001\}$ ,  $a\{100\}$  und  $r\{201\}$ , an den Enden  $m\{110\}$ ,  $q\{011\}$  und seltener  $o\{11\bar{1}\}$ .  $(100):(001)=74^\circ 30'$ ,  $(201):(001)=66^\circ 45'$ ,  $(110):(100)=49^\circ 52'$ ,  $(110):(001)=80^\circ 5'$ ,  $(011):(100)=78^\circ 22'$ ,  $(011):(001)=41^\circ 3'$ ,  $(011):(110)=50^\circ 49'$ ,  $(11\bar{1}):(110)=45^\circ 23'$ ,  $(11\bar{1}):(1\bar{1}\bar{1})=78^\circ 14'$ ,  $(11\bar{1}):(100)=70^\circ 14'$ . Ohne deutliche Spaltbarkeit. H. TORSSÖE (*Kristallogr. Undersøgelser over en Raekke Dobbelt-Platonitriter, Kopenhagen 1879; Danske Vidensk. Selsk. Forh.* 1879, 1; *Z. Kryst.* 4, (1880) 476). S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* 1908, II, 36). — An feuchter und trockner Luft und bei  $100^\circ$  beständig. Sehr träge l. in k., zll. in sd. Wasser. NILSON.

		NILSON.			
2Tl	408	51.64	51.31	50.71	
Pt	198	25.06	25.50	25.06	
4NO <sub>2</sub>	184	23.30			
<hr/>					
Tl <sub>2</sub> Pt(NO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	790	100.00			
Tl <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +Pt	702	88.86	88.89	88.83	

D. *Thalloplatoplatinisulfid*. 2Tl<sub>2</sub>S, 2PtS, PtS<sub>2</sub>. — Man versetzt die kupferroten schnell ausgewaschenen Nadeln von 2Na<sub>2</sub>S, 2PtS, PtS<sub>2</sub> [s. 822] mit überschüssiger verd. Tl<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. und rührt fleißig um, wobei sich die Verb. sofort bildet, wäscht aus und trocknet scharf. — Stahlgraue matt glänzende Pseudomorphosen der Na-Verb. Bei gewöhnlicher Temp. luftbeständig. Erhitzen an der Luft liefert unter Entw. von SO<sub>2</sub> und starkem Zusammensintern ein Gemenge von Tl<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Platin. K. W. löst nichts, verd. HCl allmählich das gesamte Tl, ohne daß sich auch nur Spuren von H<sub>2</sub>S entwickeln. R. SCHNEIDER (*Pogg.* 138, (1869) 626; *J. prakt. Chem.* [2] 2, (1870) 162).

		SCHNEIDER.		
4 Tl	816.0	50.99	50.07	50.28
3 Pt	592.2	37.02	37.18	36.14
6 S	192.0	11.99		12.33
<hr/>				
Tl <sub>4</sub> Pt <sub>3</sub> S <sub>6</sub>	1600.2	100.00		

E. *Platin, Thallium und Chlor*. E'. *Thalliumplatinchloride*. a) *Thalloplatinchloride*. α) *Thalloplatochlorid*. *Thallochloroplatinat*. Tl<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. — Man vermischt w. Lsgg. von Tl<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und den Chloroplatiniten von K, Rb, Cs oder NH<sub>4</sub>, krist. den voluminösen kristallinischen Nd., der wie wasserhaltiges MnS aussieht, aus viel sd. W. um und trocknet bei  $100^\circ$ . NILSON (I, 13; II, 20; *J. prakt. Chem.* [2] 15, (1877) 266). — U. Mk. feine Prismen. NILSON. Magnetisierungszahl  $-0.205 \times 10^{-6}$ , Atommagnetismus  $-0.132 \times 10^{-6}$ , beide bei  $20^\circ$ . St. MEYER (*Ber. Wien. Akad.* [II<sup>a</sup>] 108, (1899) 877). Swl. selbst in sd. W. NILSON.

		NILSON.			
2TlCl	479	64.04	63.99	64.53	
Pt	198	26.47	26.21	25.94	
2Cl	71	9.49	9.80	9.53	
<hr/>					
2TlCl, PtCl <sub>2</sub>	748	100.00	100.00	100.00	

β) *Thalloplatinchlorid*. *Thallochloroplatinat*. Tl<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. — Selbst aus sehr verd. Lsgg. von Thallosalzen durch H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. — Blaßgelber [leicht durchs Filter gehender, KUHLMANN] Nd. L. in 15585 T. W. von  $15^\circ$ , in 1948 T. sd. — Gef. 49.92% Tl (ber. 49.85). W. CROOKES (*J. Chem. Soc.* 17, (1864) 112; *Chem. N.* 9, (1864) 37).

b) *Thallioplaminchlorid* (?). — In Thallisalzen wird durch H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> kein Nd. erzeugt. WERTHER; HEBBERLING (*Ann.* 134, (1865) 11). [Vgl. ds. Handb. IV, 1, 408.]

E<sup>2</sup>. *Thallohydroxychlorplatinat*. a) *Thallomonochlorplatinat*.  $\text{TI}(\text{OH})_5\text{Cl}$ . — Man versetzt eine Lsg. von  $\text{BaPt}(\text{OH})_5\text{Cl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  in Essigsäure mit überschüssiger  $\text{TiCl}_2\text{H}_3\text{O}_2$ -Lsg., läßt absetzen, wäscht und trocknet über  $\text{CaCl}_2$ . — Bräunliche Flocken. A. MIOLATI mit I. BELLUCCI (*Atti dei Linc.* [5] 11, (1902) II, 272; *Gazz. chim. ital.* 33, (1903) I, 143; *Z. anorg. Chem.* 33, (1903) 261).

	Berechnet		MIOLATI mit BELLUCCI. Gefunden		4.68
	Tl	56.42		55.89	
Pt	26.92	26.72	26.61	26.66	
Cl	4.90				

b) *Thallodichlorplatinat*. — Aus den Analysenergebnissen läßt sich eine einfache Formel nicht ableiten. — Man mischt konz. Lsgg. von  $\text{HPt}(\text{OH})_4\text{Cl}_2$  und  $\text{Ti}_2\text{CO}_3$ , filtriert, wäscht mit W. und A. und trocknet in der Leere. — Der Ag-Verb. sehr ähnlicher Nd.; nach dem Trocknen harte, leicht W. anziehende M. — Gef. 28.48% Tl, 41.90 u. 41.68 Pt, 14.64 u. 14.95 Cl, also Tl:Pt:Cl=2:3:6. A. MIOLATI mit U. PENDINI (*Z. anorg. Chem.* 33, (1903) 257).

c) *Thallotetrachlorplatinat*. Sauer.  $\text{Ti}_3\text{H}_5\text{Pt}_2\text{O}_4\text{Cl}_8$ . — Läßt sich als  $\text{TIHPt}(\text{OH})_2\text{Cl}_4$ ,  $\text{Ti}_2\text{Pt}(\text{OH})_2\text{Cl}_4$  auffassen. — Man versetzt eine wss. Lsg. von  $\text{PtCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  mit Thallo-salz-Lsg. (Acetat mit überschüssigem  $\text{Na}_2\text{H}_3\text{O}_2$  oder Sulfat oder Nitrat), trennt den Nd. schnell und möglichst vollständig von der Fl., wäscht schnell mit wenig k. W., behandelt mit A. und Ae. und trocknet über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — Chamoisgelbes Pulver. W. löst nicht, zers. bei längerer Berührung teilweise.  $\text{Ti}_2\text{SO}_4$ -Lsg. verändert bei eintägigem Digerieren auf dem Wasserbade nicht. A. MIOLATI (*Z. anorg. Chem.* 22, (1900) 460).

	Berechnet		MIOLATI. Gefunden		
	Tl	45.21		45.26	
Pt	28.75	28.35	28.88	28.42	28.72
Cl	20.93		21.16		21.33

d) *Thallopentachlorplatinat*.  $\text{Ti}_2\text{Pt}(\text{OH})\text{Cl}_5$ . — Man vermischt wss. Lsgg. der Säure und von Thalloacetat, wäscht den Nd. in der Kälte gut aus und trocknet scharf über  $\text{P}_2\text{O}_5$ . — Blafrosa. A. MIOLATI u. I. BELLUCCI (*Atti dei Linc.* [5] 9, (1900) II, 99) [I]; *Gazz. chim. ital.* 30, (1900) II, 575 [II]; *Z. anorg. Chem.* 26, (1901) 218 [III]).

	Berechnet		MIOLATI u. BELLUCCI. Gefunden		
	Tl	51.20		51.6	51.4
Pt	24.44		24.6	24.8	24.6
Cl	22.23	22.1			

F. *Platin, Thallium und Brom*. a) *Thalloplatinibromid*. *Thallobromoplatinat*.  $\text{Ti}_2\text{PtBr}_6$ . — Aus  $\text{TiBr}$  und etwas mehr als der ber. Menge  $\text{H}_2\text{PtBr}_6$ . — Gelbroter Nd., der sich erst nach tagelangem Stehen völlig zu Boden setzt und teilweise durchs Filter läuft. Praktisch unl. in W. und wss. HBr. — Gef. 18.01% Pt (ber. 17.66). C. J. OBERMAIER (*Ueber die Einw. von Co auf Hydroxylammoniumsalze u. zur Kenntnis von Pt und Au*, Dissert., Erlangen 1910, 48).

b) *Thallotetrabromplatinat*.  $\text{Ti}_2\text{Pt}(\text{OH})_2\text{Br}_4$ . — Man gibt zu wss.  $\text{PtBr}_4$  Thalloacetat, wäscht völlig mit W. aus und trocknet bei gewöhnlicher Temp. im Vakuumexsikkator. — Brauner Niederschlag. MIOLATI u. BELLUCCI (I, 141; II, 582; III, 224).

	Berechnet		MIOLATI u. BELLUCCI.	
			Gefunden	
Tl	42.66		42.0	42.4
Pt	20.36		19.7	20.1
Br	33.42			
				33.2

G. *Platin, Thallium und Jod.* a) *Thallotetrajodplatinat.*  $Tl_2Pt(OH)_2J_4$ . — Aus alkoh.  $PtJ_4$ -Lsg. durch konz. wss.  $TlCl_2H_3O_2$ . Gutes Waschen mit W. und Trocknen in der Leere. — Ziegelroter Nd. I. BELLUCCI (*Atti dei Linc.* [5] 11, (1902) I, 11; *Gazz. chim. ital.* 33, (1903) I, 147).

	Berechnet		BELLUCCI.	
			Gefunden	
Tl	35.68		35.41	
Pt	17.03	17.30	17.18	
J	44.35			44.45

b) *Thalloplatonitritjodid.*  $Tl_2Pt(NO_2)_2J_2$ . — Aus der Na-Verb. [s. 832] durch  $Tl_2SO_4$ . Abpressen. — Gelber schwerer unl. Nd. aus äußerst kleinen Kristallen. Beständig an der Luft und bei  $100^\circ$ . L. F. NILSON (*Nova Acta Upsal.* [3] 10, (1879) XVI, 11; *J. prakt. Chem.* [2] 21, (1880) 182).

	Berechnet		NILSON.	
2Tl	408	42.86	42.70	42.43
Pt	198	20.80	20.95	21.04
2NO <sub>2</sub>	92	9.66		
2J	254	26.68		
$Tl_2Pt(NO_2)_2J_2$	952	100.00		
$Tl_2SO_4 + Pt$	702	73.74	73.71	73.46

H. *Platin, Thallium und Kohlenstoff.* a) *Thalloplatoncyanid.*  $Tl_2Pt(CN)_4$ . — CARSTANJEN, der diese Verb. erhalten zu haben glaubte, hatte  $Tl_2CO_3, Tl_2Pt(CN)_4$  [s. dieses] in Händen. R. J. FRISWELL u. A. J. GREENAWAY (*J. Chem. Soc.* 32, (1877) 253; *Ber.* 10, (1877) 1860). — 1. Man neutralisiert  $H_2Pt(CN)_4$  durch  $TlOH$ . L. M. DENNIS u. M. DOAN (*J. Am. Chem. Soc.* 18, (1896) 977). — 2. Man gibt das aeq. Gew. von  $Tl_2CO_3$  zur gewogenen Menge von  $H_2Pt(CN)_4$ , kocht die Lsg. und läßt kristallisieren. FRISWELL u. GREENAWAY (*a. a. O.*, 252). — 3. Man zers.  $BaPt(CN)_4$  durch  $Tl_2SO_4$ , filtriert und läßt kristallisieren. R. J. FRISWELL (*J. Chem. Soc.* [2] 9, 461; *Chem. N.* 43, 249; *Ann.* 159, (1871) 384); FRISWELL u. GREENAWAY — Gelblichweiß. Rhombisch. Nicht dichroitisch. FRISWELL. Völlig farblose schwere seidenglanzende Kristalle. FRISWELL u. GREENAWAY. Fast farblose, gewöhnlich sehr dünne und zuweilen an den flachen Seiten unregelmäßig zusammengewachsene Platten. Nach A. C. GILL wahrscheinlich triklin, möglicherweise monoklin mit gekreuzter Dispersion; von sechsseitigem Umriß; im konvergierten polarisierten Licht erscheint eine Bisektrix fast oder völlig normal zur großen Seite der Platten; verändert zwischen gekreuzten Nikols die Farbe, ohne dunkel zu werden; starke Doppelbrechung. DENNIS u. DOAN.

	Berechnet von			
	FRISWELL u. GREENAWAY.	FRISWELL u. GREENAWAY.	DENNIS u. DOAN.	DENNIS u. DOAN.
2Tl	408	57.51	408.36	57.73
Pt	197.4	27.82	195.00	27.56
4C	48	6.76	104.12	14.71
4N	56	7.89		
$Tl_2Pt(CN)_4$	709.4	99.98	707.48	100.00

b) *Thallokarbonat - Thalloplatocyanid.*  $Tl_2CO_3, Tl_2Pt(CN)_4$ . — Von CARSTANJEN für  $Tl_2Pt(CN)_4$  gehalten. — 1. Man gibt zu  $H_2Pt(CN)_4$ -Lsg. das doppelte Aeq.  $Tl_2CO_3$ . FRISWELL u. GREENAWAY (*a. a. O.*, 251). — 2. Man fällt  $K_2Pt(CN)_4$  mit  $HgNO_3$ , schwemmt den voluminösen blauen Nd. in W. auf, leitet  $H_2S$  ein, neutralisiert die durch vorsichtiges Eindampfen konz.  $H_2Pt(CN)_6$  mit  $Tl_2CO_3$ , filtriert von den häufig abgeschiedenen gelben (meist kein Tl, sondern Pt, CN und W. in wechselnden Verhältnissen enthaltenden) Ndd. ab und läßt die Lsg. freiwillig verdunsten. CARSTANJEN (*J. prakt. Chem.* 102, (1867) 144; *Z. Chem.* 11, (1868) 69). — 3. Man läßt die h. Lsgg. von 9.36 g  $Tl_2CO_3$  und 4.334 g  $K_2Pt(CN)_4, 3H_2O$  in einem bedeckten Becherglase langsam abkühlen, wobei bald vom Glase und von der Oberfläche der Fl. aus Kristalle anzuschließen beginnen. Diese werden durch sanftes Schütteln gesammelt, auf ein Filter gegeben (schwaches Waschen mit sehr k. W. nimmt ihnen den Glanz) und bei 100° getrocknet. Ein  $Tl_2CO_3$ -Kristall färbt sich beim Befeuchten mit  $K_2Pt(CN)_4$ -Lsg. sofort rot. — 4. Aus 4.68 g  $Tl_2CO_3$  und 7.094 g  $Tl_2Pt(CN)_4$ . — 5. Aus 9.36 g  $Tl_2CO_3$  und 4.384 g  $BaPt(CN)_4$ . — Dunkelrot. FRISWELL u. GREENAWAY. Blutrote Nadeln. Bei auffallendem Lichte lebhaft metallgrüner Flächenschimmer. CARSTANJEN. Klumpen und Büschel von tief bronzegrünen stark metallglänzenden, im durchfallenden Lichte karminroten Nadeln. U. Mk. rechtwinklige Prismen ohne Wrkg. auf polarisiertes Licht (zum Unterschiede von  $Tl_2Pt(CN)_4$ ). Zufällig erhaltene Kristalle mit spitzer Endigung bestehen u. Mk. aus stufenförmig aufeinander gesetzten Würfeln mit einem einzigen kleinen Würfel oben. — Fast unl. in k. W., schwierig l. in h. zu einer farblosen Fl. Diese setzt nur bei starker Konz. wieder die Verb., sonst weiße Kristalle, wahrscheinlich ein Gemisch der Bestandteile, ab. Die Lsg. zeigt keine Absorptionsbänder. Umkristallisierbar aus h.  $Tl_2CO_3$ -Lsg., die so verd. ist, daß sie beim Erkalten nichts abscheidet. W.  $HNO_3$  löst unter starkem Brausen und hinterläßt einen blaßroten Rückstand von  $Tl_2Pt(CN)_4$ . Der Rückstand liefert, nach Waschen mit w. W., aus sd. W. farblose lange Nadeln mit 6.785% C und 7.916 N (ber. 6.76 u. 7.86). KJ zers. in TlJ,  $K_2Pt(CN)_4$  und  $K_2CO_3$ . — Gef. nach (1) im Mittel 69.30% Tl, 16.88 Pt, 5.20 C, 4.66 N (ber. 69.30, 16.76, 5.10, 4.76) (Tl = 204, Pt = 197.4). FRISWELL.

c) *Thalloplatinirhodanid.*  $Tl_2Pt(SCN)_6$ . *α) Allein.* — Man versetzt  $K_2Pt(SCN)_6$  mit  $Tl_2SO_4$ , krist. aus h. W. um und trocknet bei 100°. — Dunkelrote Kristalle; gepulvert orangerot.  $NH_3$  wird im Endiometer unter Hellbraunfärbung ziemlich schnell aufgenommen, und zwar 9 Mol. (gef. 8.904). In der Leere bleiben gebunden 6 (gef. 6.142), im Eudiometer werden wieder aufgenommen 3 Mol. (gef. 2.917). W. PETERS (*Z. anorg. Chem.* 77, (1912) 181).

*β) Mit Ammoniak.* — S. unter *α*).

J. *Platin, Thallium und die übrigen Metalle.* *a) Thalloplatinwolframat.* — S. bei  $9Na_2O, PtO_2, 20WO_3$  [S. 886].

*b) Thalloplatinimolybdat.* — S. unter  $3(NH_4)_2O, 2PtO_3, 8MoO_3, 12H_2O$  [S. 887].

*c) Platinthalliumzink.* — Schm. Zn löst leicht Platinthallium. L. HACKSPILL (*Compt. rend.* 146, (1908) 821).



## Platin und Blei.

A. *Platinblei.* a) *Das System.* — Die thermische Analyse ergibt nach FR. DOERINCKEL (*Z. anorg. Chem.* 54, (1907) 358) folgende Temp. der primären Kristallisation:

Gew.-% Pt	0	2.5	5.0	10.0	20.0	30.0	40.0	45.0	47.5	50.0	55.0	60.0	70.0	80.0	85.0	100	
At.-% Pt	0	2.7	5.3	10.6	21.0	31.3	41.4	46.5	49.0	51.5	56.5	61.4	71.2	80.9	85.8	100	
t°		327	302		340	587	656	748	792				987	1192	1405	1519	1744
		A	B	C				D				E					F

Von F bis E [Kurve im Original] scheidet sich aus den Schmelzen primär wahrscheinlich Pt aus (vielleicht ist auch [unregelmäßiger Gang der Haltepunktzeiten der Horizontalen bei 913°] in unmittelbarer Nähe von Pt eine Reihe sehr platinreicher Mischkristalle vorhanden), das bei E mit der Schmelze der Zus. E unter B. einer Verb. reagiert, deren Formel auf thermischem Wege nicht ermittelt werden konnte. [Mikrographisch ist eine Legierung mit 85% (85.8 At.-%) Pt nahezu homogen. Die Horizontale von 787° erreicht bei nur wenig höherem Pt-Gehalt ihr Ende. Die bei 913° gebildete Kristallart, für die kein Haltepunkts-Maximum gef. werden konnte, enthält [vgl. K. BORNEMANN (*Metall.* 8, (1911) 364; *Die binären Metallegier., Halle a. S.* 1912, 110)] also mit einiger Wahrscheinlichkeit 90 bis 86 At.-% Pt, wenn es auch unentschieden bleibt, ob sie das bleichste Endglied einer Mischkristallreihe oder eine Verb. ist. Letztere wäre [vgl. W. GUERTLER (*Metallographie, Berlin* 1912, I, 620)] annähernd Pt<sub>4</sub>Pb oder Pt<sub>2</sub>Pb. Die Rk. bei 787° nähert sich möglicherweise einigermaßen dem Gleichgewichte. BORNEMANN.] Diese Verb. muß sich von E bis D primär ausscheiden (doch ist der thermische Effekt dabei so gering, daß ein Haltepunkt nicht beobachtet wurde, und bildet bei 787° (D) mit der Schmelze nach einer Unterkühlung von 20° bis 30° die Verb. PtPb (Maximum der Haltezeiten (175 Sek., 793°) bei 49.5% Pt, mkr. Schliffuntersuchung). Nachdem sich PtPb bis C' primär abgesetzt hat, bildet es bei 356° (C) mit der Schmelze abermals eine neue Verb., die auf dem Zweige CB primär auskrist. und von deren Zus. sich nur sagen läßt, daß sie weniger als 40% Pt enthält. [Vielleicht liegt die Verb. Pt<sub>2</sub>Pb<sub>2</sub> vor. BORNEMANN.] Auf A B scheidet sich primär Pb ab. Eine Schmelze der Zus. B (Dauer des Haltepunktes bei 289° 200 Sek.) erstarrt bei 291° und 5% Pt eutektisch. DOERINCKEL. Erniedrigung des Erstarrungspunktes des Bleis durch etwa 1 At.-% Pt etwa 6.4. C. T. HEYCOCK u. F. H. NEVILLE (*Chem. N.* 62, (1890) 280; *J. Chem. Soc.* 61, (1892) 911). Im einzelnen (a. a. O., 909):

At.-% Pt	0.148	0.299	0.436	0.6
Erniedrigung	6.42	6.5	6.38	6.3

— Die Kurve der EMKK. gegen Pt in Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. [Näheres unter b)] hat zwei Knickpunkte, die den Verbb. PtPb und PtPb<sub>2</sub> entsprechen. N. A. PUSCHIN u. P. N. LASCHTSCHENKO (*J. russ. phys. Ges.* 41, (1909) 23; *Z. anorg. Chem.* 62, (1909) 35). Die Gleichgewichtszustände bei den Bestt. sind aber nicht erwiesen. GUERTLER. Da nach BARUS [vgl. unter b)] der Temp.-Koeffizient der elektrischen Leitfähigkeit des Pt durch Zusatz von Pb nicht sehr wesentlich erniedrigt wird, läßt sich vermuten, daß die Löslichkeit von Pb in Pt-Kristallen nicht erheblich sein kann. GUERTLER (a. a. O., 622).

b) *Von nicht angegebener Formel.* — 1. Pt wird von fl. Pb sehr leicht und reichlich aufgenommen. Nach Verss. von W. OHL. CL. WINKLER (*Z. anal. Chem.* 13, (1874) 373). Beide Metalle legieren sich beim Schmp. des Bleis. H. GOLDSCHMIDT (*St. u. Eisen* 31, (1911) 1231; *Met. Chem. Engng.* 9, (1911) 348). Schm. Pb, das in einen Pt-Tiegel gegossen wird, löst etwas Pt auf. BERZELIUS. Die Diffusionskonstante von Pt in Pb hat ROBERTS-AUSTEN (1896) berechnet. [Näheres bei GUERTLER (a. a. O., 150).] Pt-Spitzen von Blitzableitern, die ein geringeres spez. Gew. und leichtere Schmelzbarkeit als reines Pt hatten, enthielten 10 bis 12% Blei. S. DE LUCA (*Rend. Accad. Napoli* 15, (1876) 69; *Compt. rend.* 82, (1876) 1187). — 2. In Rotglut vereinigt sich 1 T. Platinschwamm mit 2.7 T. Blei. A. F. GEHLEN (*Sche.* 20, (1817) 353).

Das Legieren erfolgt ohne Feuererscheinung, GEHLEN; mit lebhafter [s. unter Pt Pb]. BAUER; J. MURRAY (*Edinb. phil. J.* 4, (1821) 202). Man schm. Pb auf Kohle vor dem Lötrohr, trägt Pt-Blechschnitzel in die fl. Metallkugel ein und bläst weiter bis zum Gleichmäßigwerden (leicht). So mit 90 bis 99% Pb. Das Pb scheint nicht vollständig zerteilt zu sein. WINKLER (*a. a. O.*, 369). Man schm. Pt auf einem Kalkherde vor der Knallgasflamme und fügt Pb zu. Nach dem Abkühlen wird ausgewalzt und zu Draht gezogen. C. BARUS (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 36, (1888) 433). Durch Zusammenschmelzen von chemisch reinem Pt und Pb unter Durchleiten von sauerstofffreiem N in Röhren aus schwer schmelzbarem Porzellan im Kohlenrohr-Kurzschlußofen. DOERINCKEL. — 3. Aus  $PbPt(CN)_4$  [s. 934] bei höherer Temp. MARTIUS. — 4. Pb fällt aus verd. Pt-Lsgg. Bleiplatin. F. MYLIUS u. O. FROMM (*Ber.* 27, (1904) 630).

Die Legierung aus 1 T. Pt und 2.7 T. Pb ist leichtfl., hat die Farbe des Bi, faserigen Bruch und zerspringt unter dem Hammer bald; die aus 1 T. Pt und 2 T. Pb ist etwas spröder, GEHLEN; die aus gleichen Teilen purpurfarben, streifig, hart, spröde, von körnigem Bruche. [Aeltere Angabe.] Makroskopisch treten an Schlifflinien bei Legierungen mit 20% und weniger Pt große dreiseitig (?) begrenzte Kristalle auf, die eine geringe Spaltbarkeit parallel einer Kante zu besitzen scheinen. Die bleireichen Legierungen sind sehr weich und nicht politurfähig, jedoch, besonders bei mehr Pt, bedeutend härter als Pb. Die Härte nimmt bis 30% Pt langsam zu bis etwa zu der des Kalkspats und steigt dann bis 45% schneller bis zu der des Flußspats, dessen Härte die Legierungen bis zu 85% übertreffen, ohne die des Apatits zu erreichen. Die Druckfestigkeit steigt von 5 bis 30% Pt, erreicht bei 40% plötzlich einen viel höheren Wert und wächst mit steigendem Pt-Gehalt etwas schneller als vorher. Der Bruch ist bei 5 bis 30% Pt außerordentlich großkristallinisch, bei 40 bis 50% rötlich, kristallinisch, wird dann feiner, bei 60% in der Farbe ähnlich gehärtetem Stahl, darüber unscheinbar grau. DOERINCKEL (*a. a. O.*, 363). — Elastizitätskoeffizient für eine Legierung mit 85 (6) At. Pb auf 1 At. Pt von D. 11.473 (12.207) 2684 (3107.5). Elastizitätsgrenze für erstere Legierung 0.4 bis 0.6 kg/qmm; höchste bleibende Verlängerung 0.026 mm/m. Zerreißen durch 1.65 kg/qmm. G. WERTHEIM (*Ann. Chim. Phys.* [3] 12, (1844) 581; *Pogg. Ergänz.* 2, (1848) 79). — Schallgeschwindigkeit (Luft = 1) in einer Legierung mit 85 (6) At. Pb auf 1 At. Pt 4.560 (4.756). WERTHEIM. — Elektrische Leitfähigkeit von Pb mit 0.10 At. Pt bei 21.4° 5.18 (Ag = 100). A. MATTHIESSEN (*Pogg* 110, (1860) 221). Spez. elektrischer Widerstand bei 0° der Legierung von D° 21.18 (21.24) 14.6 (17.0); Temp.-Koeffizient ( $\times 10^3$ ) zwischen 0° und 100° 2.28 (2.02), zwischen 0° und 357° 2.23 (1.82). BARUS. — EMKK. in Millivolt gegen Pb in n.  $Pb(NO_3)_2$ :

At.-% Pt	10	20	27	32	35	37	40
EMK	2	2	3	15	222	222	220
At.-% Pt	45	48		52	55	65	73.5
EMK	231	210		720	650	720	730
							740

Danach tritt bei den Legierungen mit weniger als 32 At.-% Pt als eine der Phasen reines Pb auf. Das dann folgende bedeutende Ansteigen der EMK. ist durch die B. von  $PtPb_2$  zu erklären. Daß dabei zuerst die EMK. noch nahe der des reinen Pb ist und erst allmählich auf den endgültigen Wert steigt, liegt wohl daran, daß in der Legierung kleine Mengen von reinem Pb vorhanden sind, die sich dann unter Einw. des Elektrolyten oxydieren, sodaß als unedelste Phase das  $PtPb_2$  übrig bleibt. Auf diese Verb. deuten auch die Ergebnisse der Unterss. von DOERINCKEL [s. unter a]) hin. Bei mehr als 50% Pt zeigt die Kurve der EMKK. einen zweiten scharfen Knick, der für die Verb.  $PtPb$  charakteristisch ist. PUSCHIN u. LASCHTSCHENKO.

Die Legierung aus gleichen Teilen Pt und Pb verändert sich an der Luft. [Aeltere Angabe.] Eine wenig Pt enthaltende zers. sich bei mehrjährigem Aufbewahren an der Luft völlig in Pt und  $\text{PbCO}_3$ . H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE (*Compt. rend.* 64, (1867) 1098). Die frischen Bruchflächen, die bei Legierungen mit 5 bis 30% Pt grau sind, laufen an der Luft schnell an (nach 5 Minuten bereits dunkelviolet, nach längerer Zeit mit einer schwarzen, ziemlich dicken Haut überzogen, am auffälligsten bei den Königen mit 10 und 20% Pt). Diese Oxydation erfolgt auch bei dem König mit 2.5% Pt bedeutend schneller als bei reinem Pb. Bei 40 bis 50% Pt wirkt die Luft wenig ein, bei höherem Pt-Gehalt nicht mehr. DOERINCKEL. — Durch oxydierendes Schmelzen ist Pb nur so weit zu entfernen, bis die Schmelzbarkeit der Legierung aufhört. DEVILLE u. DEBRAY (*Compt. rend.* 48, (1859) 731; *Ann. Chim. Phys.* [3] 56, (1859) 485). [s. a. S. 24 u. 25.] —  $\text{HNO}_3$  greift [unähnlich dem Verhalten gegen die Legierungen des Pt mit Na, Cu und Ag, A. VON DER ROFF (Eine Unters. über die Oxydation des Pt durch  $\text{HNO}_3$  usw., Berlin 1900, 19)] sämtliche Legierungen an, bis 50% Pt ziemlich schnell, von da an bedeutend weniger, DOERINCKEL (*a. a. O.*, 364); gibt, wie bekannt, zum Unterschied von Rhodumblei, einen nicht explosiven Rückstand, der nur die beiden Metalle enthält, H. DEBRAY (*Compt. rend.* 104, (1887) 1581); löst aus bleireichen Legierungen Pt teilweise unter Abscheidung von grauem. Das Pb wird nur bei mehrmaliger Behandlung mit  $\text{HNO}_3$ , namentlich bei Anwendung von konz., bis auf Spuren gel. Aus Legierungen mit p% Pb löst x% Pt:

	$\text{HNO}_3$ von D. 1.398				$\text{HNO}_3$ von D. 1.298			
p% Pb	90.20	95.03	97.41	98.60	90.46	94.94	97.48	98.64
x% Pt	7.19	7.63	22.14	21.33	9.09	9.28	16.78	17.80
Durchschnitt		14.57				13.23		

	$\text{HNO}_3$ von D. 1.90			
p% Pb	88.75	94.69	97.44	98.88
x% Pt	8.33	10.20	11.42	22.50
Durchschnitt		13.11		

WINKLER (*a. a. O.*, 373). Verd.  $\text{HNO}_3$  läßt aus Legierungen mit 10% Pt schwarzes sehr bleiarmses Platinpulver zurück. H. SENN (*Z. Elektrochem.* 11, (1905) 244).  $\text{H}_2\text{SO}_4$  von 66° Bé. zers. eine Legierung mit 10% Pt langsam und unvollständig, eine mit 2% Pt bei 260° bis 280° plötzlich und vollständig. A. BAUER mit P. VON MERTENS (*Ber.* 8, (1875) 212). Ueber den Angriff durch Säuren s. a. bei  $\text{PtPb}$ , über den anodischen in  $\text{PbSiF}_6$  unter  $\text{PtPb}_2$ .

c) Bestimmte Verbindungen.  $\alpha)$   $\text{Pt}_4\text{Pb}[?]$ . — S. unter a).

$\beta)$   $\text{Pt}_3\text{Pb}[?]$ . — S. unter a).

$\gamma)$   $\text{PtPb}$ . — S. a. unter a) und b). — Man schm. Pt mit einem kleinen Ueberschuß von Pb unter einer Boraxdecke zusammen (leicht und unter lebhafter Feuererscheinung), läßt sehr langsam in heißer Asche erkalten, zerschlägt den Tiegel und befreit (leicht) von dem kleinen Pb-Ueberschuß durch Essigsäure bei Luftzutritt. A. BAUER (*Ber. Wien. Akad.* [II] 62, (1870) 46; 63, (1871) 333; *Ber.* 3, (1870) 836; 4, (1871) 449). — U. Mk. glänzende, das Licht stark reflektierende sechsstrahlige Sterne, die stets auf den Kristallen von  $\text{PtPb}_2$  liegen. PUSCHIN u. LASCHTSCHENKO (*a. a. O.*, 38). Sehr schön kristallinische, vollkommen wismutähnliche, rötliche M. Leicht zerreiblich. D. 15.736 bis 15.77. Sehr spröde, leicht schmelzbar. BAUER. Nicht unzers. schmelzbar. DOERINCKEL (*a. a. O.*, 364). Sd. Mineralsäuren zers. leicht, verd. Essigsäure nicht. Zusammenschmelzen mit 1 At. Pb verändert das Aussehen wenig, Schmelzen mit Pt macht die Verb. weiß und kleiner kristallinisch. BAUER.

	Pt	198	48.89	BAUER.
	Pb	207	51.11	48.86
	PtPb	405	100.00	50.97
				99.83

d)  $Pt_2Pb_3$  [?]. — S. unter a).

e)  $PtPb_2$ . — S. a. unter a) und b). — Man benutzt Platinblei mit etwa 10% Pt als Anode in saurer  $PbSiFl_6$ -Lsg. (mit 8.32% Pb und 9.86 freier  $H_2SiFl_6$ ). In den Schlamm gehen bei beispielsweise 18- bis 24stündiger Elektrolyse mit  $D_A = 1$  Amp./qdm ( $I = 0.5$  Amp.) glänzende Blättchen der Verb. SENN (*a. a. O.*, 242). — U. Mk. große Kristalle von prismatischem Charakter, die sehr deutlich auf dem Hintergrunde von reinem Pb auftreten, wenn man z. B. einen Schliff von 10 At.-% Pt mit verd.  $HNO_3$  anätzt. PUSCHIN u. LASCHTSCHENKO (*a. a. O.*, 38). — Zers. sich bei Erhöhung der Anodenpotentials und der Temp. nicht erheblich weiter.  $HNO_3$  läßt schwarzes sehr bleiarmses Platinpulver zurück. — Gef. 32.93% Pt, 65.30 Pb, 1.08  $SiO_2$ , bzw. 70.45 Pb, 0.16  $SiO_2$ , daraus unter Berücksichtigung von  $PbFl_2$  das Verhältnis Pt:Pb = 1:1.77 bzw. 2.23. SENN.

B. *Bleiplatonitrit*.  $PbPt(NO_2)_4 \cdot 3H_2O$ . — Man verdunstet die aus  $PbCl_2$  und  $Ag_2Pt(NO_2)_4$  gewonnene verd. Lsg. über  $H_2SO_4$ . Abpressen. — Gelbe fast undurchsichtige sechseitige Prismen. L. F. NILSON (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 33, (1876) VII, 26 [I]; *Nova Acta Upsal.* [3] 9<sup>a</sup>, (1877) XV, 67 [II]; *J. prakt. Chem.* [2] 16, (1877) 256). Monoklin prismatisch. a:b:c = 0.5471:1:1.3055.  $\alpha = 92^\circ 18'$ . Pseudohexagonale Prismen von m{110}, b{010}, mit c{001} als vorherrschender Endfläche, untergeordnet: o{111}, t{112}, selten und matt {443}. (110):(110) =  $57^\circ 26.5'$ , (010):(001) =  $87^\circ 42'$ , (110):(001) =  $88^\circ 54'$ , (111):(001) =  $70^\circ 46'$ , (111):(010) =  $63^\circ 54'$ , (111):(111) =  $68^\circ 10'$ , (112):(001) =  $54^\circ 21'$ , (443):(001) =  $73^\circ 33'$ , (443):(010) =  $61^\circ 52'$ . Sehr vollkommen spaltbar nach c. H. TOPSÖE (*Krystallogr. Undersögelser over en Raekke Dobbelt-Platonitriter, Kopenhagen 1879; Danske Vidensk. Selsk. Forh.* 1879, 1; *Z. Kryst.* 4, (1880) 483). Die Achsenwerte sind korrigiert nach NEGRI (*Riv. miner.* 9 (1891) 77). Zeigt einige Winkelähnlichkeit mit der Sr- und Ba-Verb., jedoch keine Abweichung von monokliner Symmetrie. Zur besseren Vergleichung ist die Symmetrieachse zur a-Achse gemacht. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig 1908*, II, 47). Luftbeständig. Verliert das  $H_2O$  bei  $100^\circ$ . Wl. in Wasser. NILSON.

	Pb	207	32.19	NILSON.	32.75
	Pt	198	30.79	30.44	30.24
	$4NO_2$	184	28.62		
	$3H_2O$	54	8.40	7.95	8.10
	$PbPt(NO_2)_4 \cdot 3H_2O$	643	100.00	100.00	100.00
	PbO+Pt	421	65.47	65.36	65.53

C. *Platin, Blei und Schwefel*. a) *Bleiplatoplatingulfid*.  $2PbS_2 \cdot 2PtS \cdot PtS_2$ . — Man läßt frisch bereitetes  $2Na_2S_2 \cdot 2PtS \cdot PtS_2$  bei möglichstem Luftabschluß mit verd. wss.  $Pb(NO_3)_2$  stehen, bis sich die Kristalle gleichmäßig dunkel-schwarzgrau gefärbt haben, und wäscht mit k. W. Hierbei scheint etwas  $Pb(NO_3)_2$  hartnäckig zurückgehalten zu werden. — Lockere Zusammenhäufung dunkel-schwarzgrauer luftbeständiger Nadeln. Verglimmt beim Erhitzen an der Luft mit schwachem Knistern unter Entw. von  $SO_2$  und Hinterlassen eines grauen Gemenges von Pt und Bleisulfat. HCl greift selbst beim Sieden kaum an,  $HNO_3$  löst das Pb teilweise, sd. Königswasser wirkt heftig ein, löst aber vollkommen auch nur schwierig. — Gef. 34.16% Pb (ber. 34.58). R. SCHNEIDER (*Pogg.* 134, (1869) 662; *J. prakt. Chem.* [2] 2, (1870) 165).

b) *Bleiplatosulfid-Ammoniak*.  $PbPt(SO_3)_2 \cdot 2NH_3 \cdot H_2O$ . — S.  $PbSO_3$ , trans- $[Pt(NH_3)_2(SO_3)]$ ,  $H_2O$  bei den Diamminplatosalzen (Platiaken), S. 528.

D. *Platin, Blei und Chlor*. D<sup>1</sup>. *Bleiplatinchloride*. a) *Bleiplatochlorid*. *Bleichloroplatin*.  $\text{PbPtCl}_4$ . — Man fällt  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  oder  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  mit  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ . — Hellroter amorpher, dem gefällten  $\text{MnS}$  ähnlicher Nd. K. W. entzieht kein  $\text{PbCl}_2$ , sd. zers. langsam. — Gef. 37.03% Pb, 36.48 Pt (ber. 37.84, 36.20). J. LANG (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 18, (1861) 230; *J. prakt. Chem.* 86, (1862) 126).

b) *Bleiplatinchlorid*. *Bleichloroplatin*.  $\text{PbPtCl}_6$ , 3 oder  $4\text{H}_2\text{O}$ . — Enthält nach H. TOPSÖE (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* 1868, 144 [1]) 3 Mol., nach K. BIRNBAUM (*Z. Chem.* [2] 3, (1867) 520) 4 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . Auch S. M. JÖRGENSEN (*ds. Handb.*, 6. Aufl., III, 1202) entscheidet sich für 4 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  auf Grund der zu hoch ausgefallenen  $\text{H}_2\text{O}$ -Best. TOPSÖE's, die dieser infolge eines Rechenfehlers übersah. — 1. Aus den ber. Mengen  $\text{PbCl}_2$  und  $\text{PtCl}_4$ . P. ROHLAND (*Z. anorg. Chem.* 16, (1898) 306). — 2. Man löst  $\text{PbCl}_2$  in möglichst neutralem  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  unter Erwärmen und engt ein, BIRNBAUM, läßt neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  stehen. TOPSÖE (I). — Orangerote Würfel, BIRNBAUM; hellgelbe glänzende Kristalle, die sich als dicke spröde Kruste an die Gefäßwand ansetzen. Einfach brechende reguläre Würfel mit meist gekrümmten Flächen. TOPSÖE (I). Nach P. GROTH (*Chem. Kryst.*, Leipzig 1906, I, 549). Die Einheitlichkeit des Prod. läßt sich durch seine gänzliche Unlöslichkeit in Ae. nachweisen. ROHLAND. D. 3.681; Mol.-Vol. 182.4. H. TOPSÖE (*Arch. phys. nat.* [2] 45, (1872) 223 [III]). — Zerfließlich. BIRNBAUM. Luftbeständig. TOPSÖE (I). Verwittert neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . BIRNBAUM. Verliert das gesamte  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $125^\circ$ , TOPSÖE (I); hält bei  $200^\circ$  noch  $\text{H}_2\text{O}$  zurück. W. PETERS (*Ber.* 42, (1909) 4831; *Z. anorg. Chem.* 77, (1912) 176). Ll. in W., BIRNBAUM, unter teilweiser Zers., TOPSÖE, in wl.  $\text{PbCl}_2$  und ll.  $\text{PtCl}_4$ . ROHLAND. Ll. in Alkohol. BIRNBAUM.

	TOPSÖE (I) (Mittel).		
Pb	207	30.80	30.91
Pt	198	29.46	29.17
6Cl	213	31.70	31.21
3H <sub>2</sub> O	54	8.04	9.46
$\text{PbCl}_2, \text{PtCl}_4, 3\text{H}_2\text{O}$	672	100.00	100.75

Ber. für 4 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  10.43%. JÖRGENSEN.

D<sup>2</sup>. *Bleihydroxychlorplatin-Verbindungen*. a) *Platoverbindung*. *Bleitri-chlorplatin*.  $\text{PbPt}(\text{OH})\text{Cl}_3$ . — Man behandelt  $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})\text{Cl}_3$  mit überschüssigem  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ , wäscht durch Dekantieren und trocknet in der Leere. — Dunkelbrauner Nd. A. MIOLATI u. U. PENDINI (*Z. anorg. Chem.* 33, (1903) 266).

MIOLATI u. PENDINI.

	Berechnet		Gefunden	
Pb	39.49	39.07	39.21	
Pt	37.10	36.87	37.31	
$\text{PbSO}_4 + \text{Pt}$	94.80	94.09	94.74	
Cl	20.24			20.34 20.17

b) *Platinverbindungen*. α) *Bleimonochlorplatinat*. *Basisch*.  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ,  $\text{PbPt}(\text{OH})_5\text{Cl}$ . — Man versetzt eine Lsg. von  $\text{BaPt}(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  in Essigsäure mit überschüssiger  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lsg., läßt absetzen, wäscht und trocknet über  $\text{CaCl}_2$ . — Flockiger bräunlicher Niederschlag. A. MIOLATI mit I. BELLUCCI (*Atti dei Linc.* [5] 11, (1902) II, 272; *Gazz. chim. ital.* 33, (1903) I, 144; *Z. anorg. Chem.* 33, (1903) 261).

MIOLATI mit BELLUCCI.

	Berechnet		Gefunden	
Pb	54.23	54.11	54.02	
Pt	25.53	25.70	25.86	
$\text{PbSO}_4 + \text{Pt}$	104.93	104.73	104.96	
Cl	4.65			4.18

$\beta$ ) *Bleidichlorplatinat*.  $\text{PbPt}(\text{OH})_4\text{Cl}_2$ . — Beim Mischen der Lsgg. von  $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_4\text{Cl}_2$  und  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  bildet sich ein flockiger rotgelber Nd., der beim Stehen am mäßig w. Ort sich gut absetzt, gewaschen und getrocknet wird. MIOLATI mit PENDINI (*a. a. O.*, 256).

	Berechnet		MIOLATI mit PENDINI.			
			Gefunden			
Pb	38.26	37.59		37.87		
Pt	36.03	36.60		36.37		
$\text{PbSO}_4 + \text{Pt}$	92.07	91.94	91.82	92.26		
Cl	13.11				12.72	12.80

$\gamma$ ) *Bleitetrachlorplatinat*.  $\gamma^1$ ) *Normal*. Von nicht konstanter Zusammensetzung.  $\text{PbPt}(\text{OH})_2\text{Cl}_4$  (?). — Man fällt die Lsg. von  $\text{PtCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  mit einem Pb-Salz, wobei die Fl., da die Fällung nicht quantitativ ist, stets stark gelbbraun gefärbt bleibt, oder (auch nicht besser) mit einem Gemenge von Blei- und Natriumacetat, wäscht den Nd. mit k. W., bis es fast farblos durchgeht, spült mit A. und trocknet über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in der Leere. — Die angegebenen Analysen sind die am besten stimmenden. MIOLATI.

	Berechnet		MIOLATI.	
			Gefunden	
Pb	35.8	35.6		36.0
Pt	33.7	36.7		35.6
Cl	24.5	21.9		

$\gamma^2$ ) *Basisch*.  $\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot \text{PbPt}(\text{OH})_2\text{Cl}_4$ . — Man fällt eine Lsg. von  $\text{PtCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  in konz. A. mit alkoh. k.  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -Lsg., filtriert, wäscht mit A., bis die Wasch-Fl. kein Pb mehr enthält und trocknet in der Leere über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — Bräunlichgelbes Pulver. A. MIOLATI (*Z. anorg. Chem.* 22, (1900) 462).

	Berechnet		MIOLATI.	
			Gefunden	
Pb	50.56	50.44		50.21
Pt	23.80	23.56		23.91
Cl	17.32	17.31		

$\delta$ ) *Bleipentachlorplatinat*. *Basisch*.  $\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot \text{PbPt}(\text{OH})\text{Cl}_5$ . — Man mischt die k. Lsgg. von  $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})\text{Cl}_5$  und  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ , wäscht den Nd. (seine Abscheidung wird durch A. begünstigt) und trocknet. — Gelbliches Pulver. A. MIOLATI u. I. BELLUCCI (*Atti dei Linc.* [5] 9, (1900) II, 100 [I]; *Gazz. chim. ital.* 30, (1900) II, 576 [II]; *Z. anorg. Chem.* 26, (1901) 218 [III]).

	Berechnet		MIOLATI u. BELLUCCI.			
			Gefunden			
Pb	49.4	49.5		49.7		
Pt	23.3	22.9		23.1		
$\text{PbSO}_4 + \text{Pt}$	95.7	95.9	95.4	95.8		
Cl	21.2				20.9	21.0

$\text{D}^3$ . *Bleiplatochlorid-Ammoniak*.  $\text{PbPtCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{PbCl}_4$  bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken), S. 441.

E. *Platin, Blei und Brom*.  $\text{E}^1$ . *Bleiplatinibromid*. *Bleibromoplatinat*.  $\text{PbPtBr}_6$ . — Krist. schwierig in dunkelbraunen Krusten, die beim Auflösen in viel h. W. sich teilweise zers. in weißes  $\text{PbBr}_2$  und ein beim Verdampfen zurückbleibendes braunes amorphes Gummi. Als Pulver gelbbraun. H. TOPSÖE (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* 1869, 139 [II]). D. 6.025; Mol.-Vol. 146.8. TOPSÖE (III). Verändert sich selbst bei  $120^\circ$  nicht an der Luft. Ll. in W. mit sehr kräftig rotgelber Farbe. TOPSÖE (II).

		TOPSÖE (II) (Mittel).	
Pb	207	23.39	24.02
Pt	198	22.37	21.65
6Br	480	54.24	54.23
PbPtBr <sub>6</sub>	885	100.00	99.90

E<sup>2</sup>. *Bleitetrabromplatinat*. *Basisch*. Pb(OH)<sub>2</sub>, PbPt(OH)<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>. — Man fällt wss. PtBr<sub>4</sub> mit Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> und trockenet. — Dunkelbraunes Pulver. MIOLATI u. BELLUCCI (I, 142; II, 583; III, 224).

	Berechnet		MIOLATI u. BELLUCCI.	
			Gefunden	
Pb	41.53	41.5	41.5	
Pt	19.55	19.1	19.4	
PbSO <sub>4</sub> +Pt*)	80.35	79.9	80.1	
Br	32.09			31.8

\*) Im Original steht irrtümlicherweise Pb+PtSO<sub>4</sub>.

F. *Platin, Blei und Jod*. F<sup>1</sup>. *Bleitetrajodplatinat*. *Basisch*. Pb(OH)<sub>2</sub>, PbPt(OH)<sub>2</sub>J<sub>4</sub>. — Aus alkoh. PtJ<sub>4</sub>-Lsg. durch konz. wss. Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Gutes Waschen mit W. und Trocknen über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in der Leere. — Grauroter Nd. I. BELLUCCI (*Atti dei Linc.* [5] 11, (1902) I, 10; *Gazz. chim. ital.* 33, (1903) I, 146).

	Berechnet		BELLUCCI.	
			Gefunden	
Pb	34.95			34.63
Pt	16.45			16.81
PbSO <sub>4</sub> +Pt	67.63	67.20	67.04	67.52
J	42.85			42.97

F<sup>2</sup>. *Bleiplatonitritjodid*. *Basisch*. Pb(OH)<sub>2</sub>, PbPt(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>J<sub>2</sub>. — Aus BaPt(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>J<sub>2</sub> und Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Abpressen. — Gelber, u. Mk. undeutlich kristallinischer Nd. Beständig an der Luft und bei 100°. Völlig unl. in Wasser. L. F. NILSON (*Nova Acta Upsal.* [3] 10, (1879) XVI, 18; *J. prakt. Chem.* [2] 21, (1880) 188).

	Berechnet		NILSON.	
			Gefunden	
Pb	414	41.73	42.41	42.53
Pt	198	19.26	19.07	19.22
2PbSO <sub>4</sub> +Pt	804		81.21	81.48

G. *Bleiphosphite-Platochlorid*. a) *Basisch*. 2PbO, Pb<sub>3</sub>(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 2PtCl<sub>2</sub>, 4H<sub>2</sub>O. — S. [Pt<sub>2</sub>{P<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>Pb)<sub>3</sub>}Cl<sub>4</sub>], 2PbO, 4H<sub>2</sub>O bei den Monaminplatosalzen (Platiaken), S. 645.

b) *Normal*. Pb<sub>3</sub>(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 2PtCl<sub>2</sub>, 5H<sub>2</sub>O. — S. [Pt<sub>2</sub>{P<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>Pb)<sub>3</sub>}Cl<sub>4</sub>] auf S. 645.

H. *Platin, Blei und Kohlenstoff*. a) *Bleiplatooxalat*. PbPt(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 3H<sub>2</sub>O. α) *Dunkle Modifikation*. — Aus dunklem Na<sub>2</sub>Pt(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 4H<sub>2</sub>O und Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. — Brauner flockiger Nd. Bei 110° unter Verlust von 2 1/2 Mol. H<sub>2</sub>O (gef. 7.37%, ber. 7.12) grün. H. G. SÖDERBAUM (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 42, (1885) X, 35).

β) *Helle Modifikation*. — Aus hellem Na<sub>2</sub>Pt(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 5H<sub>2</sub>O und Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. — Mennigeroter kristallinischer Nd. Verliert bei 110° 2 Mol. H<sub>2</sub>O (gef. 6.15%). SÖDERBAUM (*a. a. O.*, 36).

	SÖDERBAUM.			SÖDERBAUM.	
	Berechnet	Gefunden	β)	Berechnet	Gefunden
a)			Pb	32.75	32.77
Pb	32.75	32.42	Pt	30.85	30.87
Pt	30.85	30.92			

b) *Bleiplatincyyanide*. b<sup>1</sup>) *Bleiplatocyyanide*. α)  $\text{PbPt}(\text{CN})_4$ . —  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$  gibt mit Bleisalzen keinen Nd., GMBELIN; trübt verd. Lsgg. kaum. MARTIUS. — Man versetzt eine siedend gesättigte Lsg. von  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$  mit einer gleichfalls h. gesättigten Lsg. von  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  oder  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ , läßt erkalten und trocknet. — Gelblich weißes, bläulich schimmerndes Pulver aus kleinen Kristallen. Erwärmen färbt zunächst gelblich, dann weiß und entwickelt bei höherer Temp. CN unter Zurücklassung von Pb und Platinblei.  $\text{HNO}_3$  verwandelt in b<sup>2</sup>). — Gef. 39.92% Pb, 38.91 Pt (ber. 40.79, 38.82). C. A. MARTIUS (*Über die Cyanverb. der Platinmetalle, Dissert., Göttingen 1860, 55; Ann. 117, 377*).

β)  $\text{Pb}_6\text{Pt}_5(\text{CN})_{22}$  [?]. — [Wohl dieselbe Verb. wie α.)] — Aus der K-Verb. und  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ . — Gelblichweißer Nd. Etwas l. in sd. W. Die Lsg. hinterläßt nach dem Verdampfen eine rotgelbe Masse. B. QUADRAT (*Ann. 63, (1847) 182*).

b<sup>2</sup>) *Bleiplatoplätincyyanid*.  $\text{Pb}(\text{CN})_2, \text{Pt}(\text{CN})_3, 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . — Man versetzt ein Gemisch konz. sd. Lsgg. von  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$  und  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  allmählich mit 1 T.  $\text{HNO}_3$  der D. 1.2, läßt erkalten und krist. um. — Hellmennigrote lange Nadeln mit blauer Oberflächenfarbe. Wird bei 40° unter Verlust von  $\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  zinnberrot, bei 60° kirschrot mit grünem metallischem Flächenschiller, bei höherer Temp. fleischrot, bei 200° rötlichweiß und wasserfrei. Alkalihydroxyde und -karbonate verwandeln unter Abscheidung von Pb-Verb. in Alkaliplatocyyanide  $\text{R}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$ . Bei längerer Einw. von  $\text{HNO}_3$  entsteht ein dunkelblaues nicht näher untersuchtes Pulver. MARTIUS (*a. a. O., 69; 378*).

c) *Bleiplatinrhodanide*. c<sup>1</sup>) *Bleiplatorhodanide* [?]. —  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{SCN})_4$  gibt in  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  keinen, in basischem Bleiacetat einen gelben Nd., ll. in Essigsäure. G. B. BUCKTON (*Chem. Soc. Quart. J. 7, (1854) 22 [I]; J. prakt. Chem. 64, (1855) 71 [II]*).

c<sup>2</sup>) *Bleiplatinirhodanide*. α) *Normal*.  $\text{PbPt}(\text{SCN})_6$ . — Man gibt  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  zu konz. wss.  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{SCN})_6$  und wäscht mit W. — Goldfarbige sechsseitige Blättchen. Wl. in k. W.; ll. in A. Umkristallisieren zers. BUCKTON (I; II, 68). Kochen mit W. zers. A. MIOLATI u. I. BELLUCCI (*Gazz. chim. ital. 30, (1900) II, 591*).

β) *Basisch*.  $\text{PbO}, \text{PbPt}(\text{SCN})_6$ . — Aus der Lsg. von  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{SCN})_6$  durch basisches Bleiacetat. — Glänzend rot. Unl. in W. und A. L. in verd.  $\text{HNO}_3$  und Essigsäure. — Gef. 43.46% Pb (ber. 43.36). BUCKTON (I; II, 69).

d) *Bleiplatinibromidcyanid*.  $\text{PbPtBr}_2(\text{CN})_4, 2\text{H}_2\text{O}$ . — *Bzw. Bromplatinidcyanblei*.  $\text{Pb}(\text{CN})_4, \text{PtBr}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ . — Aus  $\text{H}_2\text{PtBr}_2(\text{CN})_4$  und  $\text{PbCO}_3$ . Neben der Verb. in geringer Menge weißgelbe kleinere glänzende, schwerer l. Kristalle von unbekannter Zus. — Rote deutlich ausgebildete schiefe Kristalle. N. O. HOLST (*Lunds Årsskr. [II] 10, (1873) VI, 36*). Monokline Kombinationen.  $a : b : c = 1.1355 : 1 : x$ .  $\beta = 46^\circ 37.5'$ .  $b \{010\}$ ,  $m \{110\}$ ,  $c \{001\}$ . Rotgelbe säulenförmige Kombinationen von Pinakoid mit Prisma, gewöhnlich nach dem Flächenpaar (010) flach gedrückt. Die Endflächen fehlen häufig, die vorhandenen sind klein und undeutlich. (110): (110) =  $79^\circ 4'$ , (110):(010) =  $50^\circ 25'$ , (001):(010) =  $89^\circ 59'$ , (110):(001) =  $53^\circ 1'$ , (110):(001) =  $121^\circ 56.5'$ . H. TOPSÖE (bei HOLST; *Ber. Wien. Akad. [II] 73, (1876) 92*). S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig 1906, I, 549*). Das Pulver der wasserhaltigen Verb. ist gelb, das der wasserfreien rötlich. Verliert selbst beim Erhitzen auf 230° kein Br, wohl aber CN. Zll. im Vergleich mit den entsprechenden Salzen der andern Schwermetalle. HOLST.



	Berechnet	HOLST. Gefunden
Pb	29.40	29.86
Pt	27.98	27.93
Br	22.73	22.68
H <sub>2</sub> O	5.12	

5.22

J. *Platinbleithallium*. — Schm. Pb löst leicht Platinthallium. L. HACKSPILL (*Compt. rend.* 146, (1908) 821).

## Platin und Eisen.

A. *Platineisen*. a) *Das System*. — Die thermische Analyse ergibt ( $p = \%$  Pt,  $t_1^\circ$  bzw.  $t_2^\circ =$  Temp. des Beginns bzw. Endes der Kristallisation,  $t_3^\circ$ ,  $t_4^\circ$  und  $t_5^\circ =$  Temp. der Umwandlung von  $\gamma$ - in  $\beta$ -, von  $\beta$ - in  $\alpha$ - und von  $\gamma$ - in  $\alpha$ -Fe,  $t_6^\circ =$  Umwandlungsintervall,  $t_7^\circ =$  Temp. der Wiederkehr des Magnetismus beim Abkühlen):

p	$t_1^\circ$	$t_2^\circ$	$t_1^\circ - t_2^\circ$	$t_3^\circ$	$t_4^\circ$	$t_5^\circ$	$t_6^\circ$	$t_7^\circ$
0	1527			826	746			800
2.5	1525			824	749			
5	1522			819	778			765
10	1507					etwa 700		685
20	1500					etwa 640		830
30	1524					512		497
40	1527	1512	15			289 bis 243		270 bis 230
50	1541	1516	25					120 bis 105
60	1546	1511	35					200 bis 180
70	1559	1512	47				989 bis 959	370 bis 360
80	1604	1536	68				1271	
90	1656	1566	90					
100	1760							1347 bis 1327

Pt und Fe bilden also bei höheren Temp. eine lückenlose Reihe von Mischkristallen. Bei tieferen Temp. treten Umwandlungen ein, durch welche diese Reihe in zwei weitere Reihen von Mischkristallen zerfällt, deren eine von 0 bis etwa 50% Pt, die andere von 60 bis 100% Pt reicht. Der obere Umwandlungspunkt des Fe wird durch Pt erniedrigt, der untere erhöht. Dadurch verschwindet schon von etwa 10% Pt an die feste Lsg. des  $\beta$ -Eisens, und die festen Lsgg. der  $\gamma$ -Form wandeln sich in solche der magnetierbaren  $\alpha$ -Form um (in den Legierungen mit 10% Pt bei etwa 700°, in denen mit 40% bei 289° bis 243°). [Ueber die mkr. Unters. der Schliche s. das Original.] E. ISAAC u. G. TAMMANN (*Z. anorg. Chem.* 55, (1907) 65, 71). [Vgl. a. W. GUERTLER (*Metallographie*, Berlin 1912, I, 105).] Aus den Bestt. der Temp.-Koeffizienten der elektrischen Leitfähigkeit von BARUS [s. unter c)] läßt sich schließen, daß die Legierungen mit etwa 4, 5, 6, 8, 13 und 14% Fe aus festen Lsgg. von Fe in Pt bestehen. GUERTLER (*a. a. O.*, 107).

b) *Natürliches*. — S. a. S. 16. — Natürliches Platineisen mit 14 bis 19% Fe, wie es BREITHAUPt angibt, ist nicht bekannt. Der Höchstgehalt beträgt 13%. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE (*Compt. rend.* 80, (1875) 589). BERZELIUS, OSANN, VON MUCHIN u. a. haben bis zu 19% nachgewiesen. H. DEBRAY (*Compt. rend.* 80, (1875) 711). — Magnetisches Platin aus Nischne-Tagilsk (Ural) enthält 81.02% Pt, 8.18 Fe und 3.13 Chromeisens (neben 3.33 Os-Ir und andern in Königswasser unl. Platinmetallen, 3.14 Cu, 0.75 Ni, 0.13 SiO<sub>2</sub>). Summe 99.68. TERREIL (*Compt. rend.* 82, (1876) 1116). — Platineisen nimmt durch den Erdmagnetismus polaren Zustand an. Nur die an Fe reicheren Prodd. sind magnetisch. [S. a. die künstlichen Prodd.]. DAUBRÉE (*Compt. rend.* 80, (1875) 526). Der Magnetismus des natürlichen Pt wird sehr oft durch Eisenkörner veranlaßt, die sich beim Behandeln mit HNO<sub>3</sub> lösen. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE u. H. DEBRAY (*Compt. rend.* 89, (1879) 591).

c) *Einzelangaben über die künstlichen Legierungen*. — S. a. unter F'. — 1. Gleiche Gew.-T. Fe und Pt liefern vor dem Knallgasgebläse unter lebhaftem Funkensprühen ein glänzendes, sehr dehnbares und hartes, kaum

von der Feile angreifbares Gemisch. Gleiche Vol. beider Metalle geben ein sprödes Korn. CLARKE (*Gillb.* 62, (1819) 360). Die Vereinigung erfolgt nicht im gewöhnlichen Feuer. LEWIS; A. F. GEHLEN (*Schw.* 20, (1817) 353). [S. a. J. *Franklin Inst.* 1, (1826) 316.] Wahrscheinlich verbinden sich Pt und Fe, ähnlich wie es für Ir und Fe nachgewiesen ist, schon bei sehr niedriger Temp. SAINTE-CLAIRE DEVILLE. Man schm. Pt und Fe zu je 20 g in Porzellanröhren (bei 0 bis 50% Pt) oder zu je 30 g in Magnesiumröhren (bei 50 bis 90% Pt) in einer N-Atm. zusammen, wobei die Fe-Stücke zuerst schm. und die Pt-Stücke sich dann in der Schmelze auffallend schnell lösen, unter schneller Steigerung der Temp. um etwa 50°. Selten wurde das Herausschleudern von Funken beobachtet. ISAAC u. TAMMANN (*a. a. O.*, 63). Darst. nach BARUS wie bei Platinblei [S. 928]. — 2. Man erhitzt Pt mit 10 T. Pyrit und 1 T. Borax lange auf hohe Temp. und behandelt nacheinander mit  $\text{HNO}_3$ , konz. KOH und HFl. Die kristallinische M. enthält etwas über 11% Fe, wie gewisse natürliche Legierungen. Bei zu kurzem und zu schwachem Erhitzen bleibt [S. 269] PtS, das durch Königswasser nicht angegriffen wird, beigemengt. DEVILLE u. DEBRAY. — 3. Fe fällt aus verd. Pt-Lsgg. Eisenplatin. F. MYLIUS u. O. FROMM (*Ber.* 27, (1894) 630).

Die Struktur ist der eines natürlichen Platineisens (mit 88,4% Pt und Ir, 9,4 Fe, 2,5 anderen Platinmetallen nebst Gangart) sehr ähnlich. ISAAC u. TAMMANN (*a. a. O.*, 70). Der Bruch einer Legierung mit 1% Pt weicht nicht wesentlich von dem des Fe ab; nur ist das Korn etwas feiner, etwa wie das von Stahl mit ungefähr 0,3% C. D. bei 0,82% Pt (und 0,08% C) 7.861. G. H. BILLINGS (*Trans. Am. Inst. Min. Eng.* 5, (1876/77) 451). Von 40% Pt an ist die Härte sehr groß, der König mit 50% Pt ist der sprödeste und von grobkristallinischem Bruch. Bei noch größerem Pt-Gehalt nimmt die Sprödigkeit wieder ab. In den Legierungen mit 50 bis 90% Pt finden sich oft Hohlräume, in denen kleine Kriställchen sitzen. Die Härte nimmt zuerst von 4,5 beim reinen Fe ab, sinkt bis etwas unter 4 bei 5% Pt, ist bei 10% Pt wieder 4,5, steigt bis 40% Pt bis auf 6 und behält diesen Wert bis 90% Pt. ISAAC u. TAMMANN (*a. a. O.*, 69). Pt macht Fe hart, aber weniger als dieselbe Menge C; verhindert seine Bearbeitbarkeit bei so hoher Temp. wie Fe oder Fe mit demselben Gehalt an C. Beim Walzen in Rotglut zerbricht eine Legierung mit 0,82% Pt und 0,08% C. BILLINGS. — Der niedrigste Schmp., 1500°, kommt der Legierung mit 7 At.-% Pt zu. E. JÄNECKE (*Z. physik. Chem.* 67, (1909) 672). — Optisches über eine Legierung aus 40 T. Fe und 20 T. Pt bei W. WIEN (*Wied. Ann.* 35, (1888) 59). Die Farbe der Legierungen wird mit steigendem Gehalt an Pt heller. ISAAC u. TAMMANN. — Durch Schmelzen von 16,87% Fe mit 83,05 Pt erhält man einen stark magnetpolaren Stab (D. 15,70), während ebenso erhaltene Legierungen mit 99,75 und 50 Fe zwar magnetisch, aber nicht polar sind. DAUBRÉE. Der Magnetismus der Legierung mit 11% Fe ist so schwach, daß er erst durch einen mächtigen Elektromagneten zutage tritt. Die von DAUBRÉE (*Études synth. de Géologie expér.* I, 119) beschriebenen Legierungen mit 17 und 20% Fe sind wahre Magnete. DEVILLE u. DEBRAY. Polarer Magnetismus kommt keiner Legierung zu. Die Legierungen mit 20 bis 0% Fe sind nur sehr schwach magnetisch. Der Verlust der Magnetisierbarkeit tritt beim Erhitzen bei höherer Temp. ein als sein Wiederkehren beim Abkühlen. ISAAC u. TAMMANN (*a. a. O.*, 67). — Spez. elektrischer Widerstand bei 0° ( $s_0$ ) und seine Temp.-Koeffizienten ( $\alpha$ ) von Legierungen verschiedener D. nach C. BARUS (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 36, (1888) 434):

D <sup>o</sup> .	20.63	20.33	19.59	19.75	20.89
S <sub>0</sub>	36.3	41.8	59.9	62.5	28.8
10 <sup>s</sup> × α <sub>0</sub> <sup>100</sup>	0.74	0.66	0.37	0.44	1.12
10 <sup>s</sup> × α <sub>0</sub> <sup>3.7</sup>	0.74	0.64	0.36	0.39	0.98

Zusatz von Pt wirkt schon bei 1% günstig auf die Beständigkeit des Fe gegen HNO<sub>3</sub> ein. PH. MONNARTZ (*Metall.* 8, 193; *C.-B.* 1911 I, 1801). Gewöhnliche HNO<sub>3</sub> greift eine Legierung mit 99% Fe nicht an. C. F. SCHÖNBEIN (*Pogg.* 43, (1838) 17). L. in Königswasser. — Löst man gleiche Mengen Fe und Pt in Königswasser, verjagt durch Verdampfen die überschüssige Säure, fällt mit NH<sub>3</sub> und reduziert den gewaschenen Nd. in H bei schwacher Rotglut, so erhält man ein Gemisch aus Fe und Pt, das sich an der Luft schnell entzündet. Bringt man dieses bei abgehaltener Luft, sodaß keine Entzündung eintritt, in HCl, die einen Teil des Fe unter H-Entw. löst, und wäscht mit W., so hinterbleibt ein schwarzes schweres Pulver, das 80.1% Pt auf 19.9 Fe (durch sd. HNO<sub>3</sub> ausziehen), nebst einer Spur Feuchtigkeit, aber keinen H enthält. Dieses entflammt sich an der Luft noch lange vor dem Glühen, manchmal unter Funken-sprühen; bisweilen pflanzt sich die an der heißeren Stelle eingeleitete Entzündung allmählich durch die M. fort, wie beim Zunder, mit rotem Lichte; nach dem Verbrennen hat das Pulver um 1% zugenommen. BOUSSINGAULT (*Ann. Chim. Phys.* 53, (1833) 441).

B. *Ferroplatonitrit*. *Basisch*. Fe<sub>2</sub>Pt<sub>6</sub>O<sub>8</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>12</sub>·30H<sub>2</sub>O. — Verdampft man das Filtrat des Gemisches von BaPt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub> und FeSO<sub>4</sub> in der Leere über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, so erhält man einen dunkelroten Sirup, in dem die Verb. enthalten ist. — Man verdampft eine Lsg. aeq. Mengen FeCl<sub>3</sub> und Ag<sub>2</sub>Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub> auf dem Wasserbade. Abpressen. — Den Verbb. des Be und Cr [S. 870 u. 880] in der Form sehr ähnliche Kristalle. Verliert bei 100° 24 Mol. H<sub>2</sub>O (gef. 17.81%, ber. 17.70). Zwl in k., sll. in w. Wasser. L. F. NILSON (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 33, (1876) VII, 29 [I]; *Nova Acta Upsal.* [3] 9<sup>a</sup>, (1877) XV, 72 [II]; *J. prakt. Chem.* [2] 16, (1877) 261, 268).

	Berechnet		NILSON. Gefunden	
2Fe	112	4.59	4.34	
6Pt	1188	48.69	49.18	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +6Pt	1348	55.25	55.37	
12N	168	6.89		6.94

C. *Ferroplatinisulfid*. 2FeS, 2PtS, PtS<sub>2</sub> (?). — Aus frisch bereitetem 2Na<sub>2</sub>S, 2PtS, PtS<sub>2</sub> durch Fe-Lsg. jedenfalls wie die TI-Verb. R. SCHNEIDER (*Pogg.* 138, (1869) 663; *J. prakt. Chem.* [2] 2, (1870) 167).

D. *Eisenplatinchloride*. D<sup>1</sup>. *Allein*. a) *Ferroplatinchloride*. a) *Ferroplatochlorid*. *Ferrochloroplatin*. FePtCl<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O. — Aus dem Filtrate von BaPtCl<sub>4</sub> und FeSO<sub>4</sub>. — Dunkelrote schiefe Prismen. Gibt bei 100° 5 Mol. H<sub>2</sub>O (gef. 17.60, 17.69, 17.93 u. 17.63%, ber. 17.24) ab. An der Luft ziemlich bald zerfließlich. NILSON (I, 15; II, 33; *J. prakt. Chem.* [2] 15, (1877) 278 [III]).

	Berechnet		NILSON. Gefunden		
Fe	56	10.73	10.61	10.37	
Pt	198	37.93	37.41	37.67	
½Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Pt	278	53.26	52.56	52.48	52.61 52.53

β) *Ferroplatinchlorid*. *Ferrochloroplatin*. FePtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O. — Darst. wie bei MgPtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O [S. 864]. Das Abdampfen erfolgt am besten unter der Glocke neben H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. VON BONDORFF (*Pogg.* 17, (1829) 250; 19, (1830) 337). — Dunkelgelbe, VON BONDORFF, braungelbe, H. TOPSÖE (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* 1868, 149, 150 [I]; *Arch. phys. nat.* [2] 35, (1869) 58) Kristalle. Trigonal. α = 112° 14' (a : c = 1 : 0.5144). Meist Prismen a{101} mit r{100}. (100) : (010) = 52° 30'. TOPSÖE. S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig 1906*, I, 563). D. 2.714;

Mol.-Vol. 211.3. H. TOPSÖE (*Arch. phys. nat.* [2] 45, (1872) 223 [III]). Leicht zerfließlich. TOPSÖE (I). Bedeckt sich an der Luft mit einem rotbraunen Pulver, das auch die wss. Lsg. an der Luft absetzt. — Gef. 21.32%  $\text{FeCl}_2$ , 60.45  $\text{PtCl}_4$  (ber. 22.08, 59.12). VON BONSDORFF.

b) *Ferriplatinchloride*. a) *Ferriplatochlorid*. *Ferrichloroplatin* (?). — Konnte aus  $\text{FeCl}_3$  und  $\text{H}_2\text{PtCl}_4$  nicht erhalten werden. NILSON (I, 16; II, 33; III, 282).

$\beta$ ) *Ferriplatinichlorid*. *Ferrichloroplatinat*.  $\text{FePtCl}_7 \cdot 10\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . — Man trocknet eine Mischung von ungefähr 2 Mol.  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und 1 Mol. wasserhaltigem  $\text{FeCl}_3$  im Wasserbade ein, nimmt den kristallinischen Rückstand mit W. auf, verdunstet über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und trocknet zwischen Löschpapier. — Gelbrote glänzende schief vierseitige große Prismen. Gibt bei  $100^\circ$  5 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (gef. 13.46 u. 13.08 %, ber. 13.01) ab. An der Luft ziemlich schnell zerfließlich. NILSON (I, 4; II, 3; III, 179).

	Berechnet		NILSON. Gefunden	
2Fe	112	8.10	8.42	7.73
2Pt	396	28.63	28.28	29.46
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Pt}$	556	40.20	40.31	40.52

D<sup>2</sup>. *Mit Stickstoff*. —  $\text{Fe}^{++}$ -Salze scheinen ohne Einw. auf  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$  [S. 438] zu sein. —  $\text{FeCl}_3$  bildet damit kein Doppelsalz, sondern verwandelt es in  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$  [S. 669] (gef. 48.46 % Cl, ber. 48.41), wobei, bei überschüssigem  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$ , das  $\text{FeCl}_3$  quantitativ zu  $\text{FeCl}_2$  reduziert wird. BUCKTON. — Gießt man eine Lsg. von  $\text{PtCl}_4$  und  $\text{FeCl}_3$  in überschüssige  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. ( $\alpha$ ) oder fällt die erstere durch allmähliches Zufügen der letzteren ( $\beta$ ), so erhält man einen schwach bräunlichen eisenhaltigen Nd. von  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  und eine ( $\alpha$ ) gelbe oder bräunlich gelbe, gleichzeitig Pt und Fe enthaltende, oder ( $\beta$ ) eine fast farblose Mutterlauge, die fast kein Pt und Fe enthält, wenn nur verhältnismäßig sehr wenig Fe vorhanden war. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE u. J. S. STAS (*Procès verb. des séances de 1877 du comité intern. des poids et mesures, Paris 1878, 160*).

E. *Platin, Eisen und Jod*. E<sup>1</sup>. *Ferroplatinijodid*. *Ferrojodoplatinat*.

a) *Ohne Formelangabe*. — Die blutrote Lsg. des  $\text{PtJ}_4$  in  $\text{FeJ}_2$  hinterläßt beim Verdunsten in der Leere eine amorphe zerfließliche M. Die wss. Lsg. setzt an der Luft  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ab und verwandelt sich in eine carmoisinrote Lsg. von  $\text{PtJ}_4$  in  $\text{FeJ}_3$ . LASSAIGNE.

b)  $\text{FePtJ}_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . — Aus  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  und überschüssigem  $\text{PtJ}_3$  durch Verdunsten neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . H. TOPSÖE (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* 1869, 92 [II]; *Arch. phys. nat.* [2] 38, (1870) 297). — Ganz ähnlich der Co-Verb. Trigonal.  $\alpha = 72^\circ 11'$ . ( $a : c = 1 : 1.8675$ ).  $r\{100\}$ ,  $d\{110\}$ ,  $a\{101\}$ ,  $c\{001\}$ .  $(100) : (010) = *103^\circ 33'$ ,  $(100) : (111) = 65^\circ 7'$ ,  $(110) : (111) = 47^\circ 9'$ . TOPSÖE (II). S. a. GROTH (*a. a. O.*, 566). D. etwa 3.455; Mol.-Vol. 340.8. TOPSÖE (III). Ueberzieht sich an der Luft mit einer Schicht  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Etwas zerfließlich. TOPSÖE (II).

E<sup>2</sup>. *Eisenplatonitritjodide*. a) *Ferroplatonitritjodid*.  $\text{FePt}(\text{NO}_2)_2\text{J}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . — Man zers.  $\text{BaPt}(\text{NO}_2)_2\text{J}_2$  mit  $\text{FeSO}_4$ , filtriert nach einiger Zeit von  $\text{BaSO}_4$  ab, verdunstet in der Leere über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und preßt ab. — Gelbe kleine vierseitige Säulen. An der Luft recht gut haltbar; erst nach längerer Zeit etwas zers. Bei  $100^\circ$  zers. L. F. NILSON (*Nova Acta Upsal.* [3] 10, (1879) XVI, 23 [IV]; *J. prakt. Chem.* [2] 21, (1880) 192 [V]).

			NILSON.	
Fe	56	7.53	6.64	6.91
Pt	198	26.61	26.98	26.54
2NO <sub>2</sub>	92	12.37		
2J	254	34.14		
8H <sub>2</sub> O	144	19.35		
$\text{FePt}(\text{NO}_2)_2\text{J}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	744	100.00		
$\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Pt}$	278	37.37	36.47	36.42

b) *Ferriplatonitritjodid*.  $\text{Fe}_2\text{Pt}_3(\text{NO}_2)_6\text{J}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . — Man dampft die bei gewöhnlicher Temp. aus aeq. Mengen  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  und  $\text{BaPt}(\text{NO}_2)_2\text{J}_2$  erhaltene Lsg. in der Leere zur Sirupdicke ein und preßt zwischen Fließpapier. — Gelblich grüne äußerst feine Nadeln. Riecht nach J. Gibt bei  $100^\circ$   $\text{H}_2\text{O}$ , J und  $\text{N}_2\text{O}_3$  ab. L. in W. gelb. NILSON (IV, 30; V, 199).

	Berechnet		NILSON. Gefunden	
2Fe	112	6.05	5.97	6.31
3Pt	594	32.07	32.98	32.46
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{Pt}$	754	40.71	41.50	41.63

F. *Platin, Eisen und Kohlenstoff*. F<sup>1</sup>. *Eisenplatininkarbid*. a) *Platin und Stahl*.  $\alphaAllgemeines. — In der A.-Flamme nicht zu erhalten. J. MURRAY (*Edinb. phil. J.* 4, (1821) 203). — Stahl gewinnt für feine schneidende Instrumente durch  $\frac{1}{2}\%$  Platin. H. BUSH (*Centralztg. Opt. Mech.* 2, (1881) 30; *Dingl.* 240, (1881) 216). — Spez. elektrischer Widerstand einer Legierung von D<sup>0</sup>. 19.58 (19.95) 60.2 (49.2); Temp.-Koeffizient ( $\times 10^3$ ) bei  $0^\circ$  bis  $100^\circ$  0.44 (0.77), bei  $0^\circ$  bis  $357^\circ$  0.39 (0.64). BARUS. — Mit wenig Pt legierter Stahl löst sich viel schneller in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als reiner. Diese schnellere Löslichkeit wird schon durch  $\frac{1}{400}$  T. Pt hervorgebracht und ist am stärksten bei  $\frac{1}{200}$  und  $\frac{1}{100}$  T. Pt. Bei  $\frac{1}{40}$  T. Pt nimmt sie bedeutend ab. Mit  $\frac{1}{2}$  T. Pt legierter Stahl löst sich nicht schneller als reiner. Dasselbe Verhalten zeigen diese Legierungen gegen andere verd. Säuren. [S. a. unter  $\beta^1$  und  $\beta^2$ .] J. STODART u. M. FARADAY (*Phil. Trans.* 112, (1822) 253; *Ann. Chim. Phys.* 15, (1820) 157; 21, (1822) 62; *Phil. Mag.* [3] 56, (1820) 26; 60, (1822) 363; *Gill.* 66, (1820) 26; 72, (1822) 225). Der beim Lösen von platinhaltigem Stahl in  $\text{HNO}_3$  bleibende Rückstand, der verpufft und dabei ein N enthaltendes Prod. entwickelt, entspricht wohl den Rückständen, die Platinzinn bei der Behandlung mit HCl hinterläßt [S. 913]. H. DEBRAY (*Compt. rend.* 104, (1887) 1582). Die freiwillige Verbrennbarkeit ist nicht an die Ggw. von Pt gebunden. Pt wirkt für die Beschleunigung des Lösens des Fe wie bei Abwesenheit von Pt eine äußere elektrische Stromquelle. OSMOND u. WERTH (*Compt. rend.* 104, (1887) 1801).$

$\beta$ ) *Einzelne Legierungen*.  $\beta^1$ ) 9 T. Pt auf 2 T. Stahl: Vollkommene Legierung der D. 15.88. Wird an der Luft nicht matt. Verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  greift nicht an. —  $\beta^2$ ) 1 T. Pt auf 1 T. Stahl: Sehr politurfähig, wird nicht matt, von stark kristallinischer Oberfläche. D. 9.862. —  $\beta^3$ ) 1 T. Pt auf 8 T. Stahl: Fein damascierte Legierung. —  $\beta^4$ ) 1 T. Pt auf 10 T. Stahl: D. 8.1. —  $\beta^5$ ) 1 T. Pt auf 67 T. Stahl: Für schneidende Instrumente am besten passend. —  $\beta^6$ ) 1 T. Pt auf 100 T. Stahl: Von gleichmäßiger Oberfläche und schönem Bruch. Nicht so hart wie silberhaltiger Stahl, doch viel zäher. Löst man in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und behandelt das Ungel., das H, C, Fe und Pt enthält, mit sd.  $\text{HNO}_3$ , so bleibt ein schwarzer Rückstand, der bei  $100^\circ$  gelinde und mit schwachem Licht verpufft, sich aber beim allmählichen Erhitzen ohne Verpuffung zers. und sich in Königswasser zu einer viel Pt und wenig Fe enthaltenden Fl. löst. STODART u. FARADAY. —  $\beta^7$ ) 1 T. Pt auf 200 T. Stahl: Damascierte, zu Rasiernessern sehr taugliche Legierung. BRÉANT.

b) *Platin und Gußeisen*. — Dunkles dehnbares sehr hartes Metallgemisch. LEWIS. — Eine Legierung mit  $4\%$  Pt und nahezu  $2\%$  C [eine mit  $0.08\%$  C s. unter A, c)] kann bei niedriger Rotglut unter nur kleinen Anzeichen von Rotbruch gehämmert und gewalzt werden, steht aber an Güte dem platinfreien Eisen nach. BILLINGS.

F<sup>2</sup>. *Platin, Eisen, Kohlenstoff und Sauerstoff bzw. Stickstoff*. a) *Ferroplatonoxalat*.  $\text{FePt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . — Darst. s. S. 336. — Braune kupferglänzende Nadeln. Gibt bei  $100^\circ$  ungefähr 4 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (gef.  $12.76\%$ , ber. 13.45) ab. — Gef.  $10.02\%$  Fe,  $36.88$  Pt (ber. 10.47, 36.45). H. G. SÖDERBAUM (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 42, (1885) X, 34).

b) *Eisenplatocyanide*.  $\alphaFerroplatocyanid.  $\text{FePt}(\text{CN})_4$ . —  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$  gibt mit Ferrosalzen einen blauweißen starken Nd. GMELIN. — Fleischrot, nach dem Trocknen bei  $80^\circ$  schwach braun. —  $\text{NH}_3$  wird im Eudiometer schnell zu 4 Mol. (gef. 4.088) aufgenommen; davon werden in der Leere behalten 2 Mol. (gef. 2.083); in  $\text{NH}_3$  von neuem addiert 2 Mol. (gef. 1.843). W. PETERS (*Z. anorg. Chem.* **77**, (1912) 172).$

$\beta$ ) *Ferriplatocyanid*. — Wohl  $\text{FePt}(\text{CN})_5$  [vgl. S. 797]. QUADRAT nimmt für das von ihm erhaltene Prod. die Formel  $17\text{Fe}(\text{CN})_3, 15\text{Pt}(\text{CN})_2$  an. —  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$  gibt mit Ferrisalzen erst nach einiger Zeit einen braunroten Nd. GMELIN. — Man gibt überschüssiges  $\text{K}_{12}\text{Pt}_5(\text{CN})_{22}$  zu  $\text{FeCl}_3$ -Lsg. — Fleischfarbene, beim Trocknen bräunlich werdende Flocken. An der Luft teilweise grün. B. QUADRAT (*Ann.* **63**, (1847) 182).

$\gamma$ ) *Ferroplatocyanid-Ammoniak*. — S. unter  $\alpha$ ).

$\text{Fe}^3$ . *Platin, Eisen, Kohlenstoff und Schwefel bzw. Selen*.  $\alphaEisenplatin-rhodanide.  $\alphaFerroplatorhodanid (?). —  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{SCN})_4$  gibt mit  $\text{FeSO}_4$  keinen Nd. G. B. BUCKTON (*Chem. Soc. Quart. J.* **7**, (1854) 22 [I]; *J. prakt. Chem.* **64**, (1855) 71 [II]).$$

$\beta$ ) *Ferroplatinirhodanid*.  $\text{FePt}(\text{SCN})_6$ . — Aus konz.  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{SCN})_6$ -Lsg. durch schwach saures  $\text{FeSO}_4$ . — Schwarzer kristallinischer Nd. U. Mk. glänzende sechseckige Figuren mit abgerundeten Ecken. Unl. in W. und A. Verd.  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{HCl}$  greifen nicht an. Konz.  $\text{HNO}_3$  zers. unter B. von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , k.  $\text{KOH}$  unter Abscheidung von  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . BUCKTON (I; II, 67).

	BUCKTON.			
Fe	9.30	9.35	9.51	8.99
Pt	32.90	33.29	33.16	
S	31.89	32.08		
C	11.96	11.85	11.60	
N	13.95	13.50	13.96	
$\text{FePt}(\text{SCN})_6$	100.00	100.07		

$\gamma$ ) *Ferriplatinirhodanid*. —  $\text{Fe}^{++}$ -Salze erzeugen, aber erst beim Kochen, in der Lsg. von  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{SCN})_6$  einen ähnlich wie  $\alpha$ ) aussehenden Nd. BUCKTON.

b) *Platonitropussidat mit organischen Schwefel- und Selen-Verbindungen*.

$b^1$ ) *Mit Methylsulfid*.  $\text{PtFe}(\text{CN})_5\text{NO}, x(\text{CH}_3)_2\text{S}$ .  $\alphaMit 2 Mol.  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ . — S.  $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{S}\}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]$  bei den Diamminplatosalzen (Platiaken), S. 568.$

$\beta$ ) *Mit 4 Mol.  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$* . — S.  $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{S}\}_4\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]$  bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken), S. 484.

$b^2$ ) *Mit Dialkyldithioalkylenglykoläthern*.  $\alphaMit Dimethyldithioäthylenglykoläther.  $\text{PtFe}(\text{CN})_5\text{NO}, 2\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_3$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_3)_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]$  bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken), S. 486.$

$\beta$ ) *Mit Diäthylidithioäthylenglykoläther*.  $\text{PtFe}(\text{CN})_5\text{NO}, x\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ .  $\beta^1$ ) *Mit 1 Mol.  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$* . — S.  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]$  bei den Diamminplatosalzen (Platiaken), S. 586.

$\beta^2$ ) *Mit 2 Mol.  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$* . — S.  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]$  bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken), S. 488.

$\gamma$ ) *Mit Diäthylidithiotrimethylenglykoläther*.  $\text{PtFe}(\text{CN})_5\text{NO}, 2\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{S}\cdot\text{C}_3\text{H}_6\cdot\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{S}\cdot\text{C}_3\text{H}_6\cdot\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]$  bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken), S. 490.

$b^3$ ) *Mit Diäthylidiselnotrimethylenglykoläther*.  $\text{PtFe}(\text{CN})_5\text{NO}, 2\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{Se}\cdot\text{C}_3\text{H}_6\cdot\text{Se}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{Se}\cdot\text{C}_3\text{H}_6\cdot\text{Se}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\}]$  bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken), S. 491.

F<sup>4</sup>. *Platin, Eisen, Kohlenstoff und Halogene.* a) *Chloroplatinat der Acetato- und Benzoato-Ferribase.* α) *Hexaacetatotriferrichloroplatinat.*  $[\text{Fe}_3(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6]_2\text{PtCl}_6, 10\text{H}_2\text{O}$ . — 1. Man löst eine etwa 10% Fe enthaltene Paste von  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (erhalten durch Fällen von stark verd.  $\text{FeCl}_3$ -Lsg. bei gewöhnlicher Temp. mit  $\text{NH}_3$ , Waschen mit k. W. und nicht zu langes Aufbewahren) unter Erwärmen in etwa 95% ig. Eisessig (Paste und Eisessig in etwa gleichen Mengen) und versetzt mit der ber. Menge  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ . R. F. WEINLAND u. E. GUSSMANN (*Ber.* 42, (1909) 3889 [I]). — 2. Man löst 1 Mol.  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (aus einer Lsg. von 58.1 g  $\text{FeCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$  durch  $\text{NH}_3$  gefällt, k. ausgewaschen und abgepresst) in 2.28 Mol. Essigsäure (98 g 30% ig.) und versetzt (265 g Lsg.) mit überschüssigem  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6$ . Reichliche Ausbeute. R. F. WEINLAND u. E. GUSSMANN (*Z. anorg. Chem.* 66, (1910) 163 [II]). — 3. Durch Zusatz von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  zu schwach essigsaurer Lsg. von  $[\text{Fe}_3(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6]\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_2\text{O}$ . WEINLAND u. GUSSMANN (I). — 4. Zur Lsg. von 2.7 g  $\text{FeCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$  in 5 (oder 10) ccm W. wird eine von 4.08 g  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2, 3\text{H}_2\text{O}$  in 10 (oder 15) ccm W. und etwa 1.5 g  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6$  gesetzt. Die Verb. scheidet sich sofort reichlich ab. Aus den verdünnteren Lsgg. schöner krist. WEINLAND u. GUSSMANN (II). — Hell ziegelrotes Pulver, u. Mk. orangefarbene vierseitige, zu Büscheln vereinigte Prismen, wie das Salz der Chrombase [s. 883]. Zll. in W. mit saurer Rk. Wl. in Eisessig. WEINLAND u. GUSSMANN (I).

	Berechnet		WEINLAND u. GUSSMANN.					
	nach	(1)	(2)		(3)		(4)	
Fe	19.73	19.66	19.93	19.76	19.76	19.86		
Pt	11.47		11.68 11.22	11.76 11.71			11.47	
$\text{CH}_3\text{CO}_2$	41.67	42.00	41.3	41.73	42.3			

β) *Hexabenzooatotriferrichloroplatinat.*  $[\text{Fe}_3(\text{OH})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)_6]_2\text{PtCl}_6, 4\text{H}_2\text{O}$ . — Man löst 6 g  $[\text{Fe}_3(\text{OH})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)_6]\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2$  und 2 g  $\text{H}_2\text{PtCl}_6, 6\text{H}_2\text{O}$  unter Erwärmen in 50 g 96% ig. A., filtriert und läßt über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verdunsten. — Braune große lange rechtwinklige, in der Mutterlauge glänzende und durchsichtige Tafeln. Wird beim Waschen mit verd. A., sowie beim Trocknen, auch an der Luft, schnell matt und zerfällt. — Gef. 14.20% Fe, 8.22 Pt (ber. 14.35, 8.36). R. F. WEINLAND u. A. HERZ (*Ber.* 45, (1912) 2677).

b) *Ferroplatinibromidcyanid.*  $\text{FePtBr}_2(\text{CN})_4, x\text{H}_2\text{O}$ . — *Bzw. Bromplatinidcyanisen.*  $\text{Fe}(\text{CN})_4\text{PtBr}_2$ . — Aus  $\text{BaPtBr}_2(\text{CN})_4$  und  $\text{FeSO}_4$ . — Braunrotes Pulver, u. Mk. Kristalle (Würfel?). Swl. N. O. HOLST (*Lunds Årsskr.* [II] 10, (1873) VI, 38).

G. *Platin, Eisen und die übrigen Metalle.* a) *Kaliumplatoferrocyanid-Ammoniak.*  $\text{K}_2\text{Pt}_3\text{Fe}_2(\text{CN})_{12}, 12\text{NH}_3, 3\text{H}_2\text{O}$  (?) — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Fe}(\text{CN})_6[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]_2\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_6, 3\text{H}_2\text{O}$  bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken), S. 451.

b) *Platineisenchrom.* — Die drei binären Mischungen, unter denen allerdings das Verhalten von Pt-Cr nicht bekannt ist, gehören zu denen mit einer lückenlosen Reihe von Mischkristallen und haben wahrscheinlich drei Minima. E. JÄNECKE (*Z. physik. Chem.* 67, (1909) 679).

c) *Verbindungen der Acetatochromiferribase.* α) *Hexaacetatodichromiferrichloroplatinat.*  $[\text{Cr}_2\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6]_2\text{PtCl}_6, 10\text{H}_2\text{O}$ . — Man vermischt  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  und  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  (das letztere entsprechend wie das erstere dargestellt, s. F<sup>4</sup>, a. α) in Pastenform (mit je etwa 10% Cr und Fe) in ber. Menge sorgfältig. löst in Eisessig (etwa dem gleichen Gew. wie die Paste) unter Erwärmen auf dem Wasserbade, filtriert und fällt mit  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ . — Rotviolette Pulver, u. Mk. schmutzig rotviolette vierseitige, zu Büscheln vereinigte Prismen. Wl. in

W. zu einer sauer reagierenden Lsg. Färbt Eisessig eben noch schwach rotviolett. WEINLAND u. GUSSMANN (I, 3890).

	Berechnet	WEINLAND u. GUSSMANN.		
		Gefunden		
Cr	12.38	12.73		
Fe	6.63		6.76	
Pt	11.57			11.24 11.32
CH <sub>3</sub> .CO <sub>2</sub>	42.0		40.8	

β) *Hexaacetatochromidiferrichloroplatinat*.  $[\text{CrFe}_2(\text{OH})_2(\text{CH}_3.\text{CO}_2)_6]_3\text{PtCl}_6$ ,  $10\text{H}_2\text{O}$ . — Man verfährt entsprechend wie bei α). — Hellbraunrotes kristallinisches Pulver, u. Mk. von der Kristallform wie α). WEINLAND u. GUSSMANN (I, 3894).

	Berechnet	WEINLAND u. GUSSMANN.		
		Gefunden		
Cr	6.16	6.00		
Fe	13.21	13.40	13.45	
Pt	11.52			11.88
CH <sub>3</sub> .CO <sub>2</sub>	41.86		42.36	

d) *Platineisenmangan*. — Die drei binären Mischungen, unter denen allerdings das Verhalten von Pt-Mn nicht bekannt ist, besitzen eine lückenlose Reihe von Mischkristallen und wahrscheinlich zwei Minima. JÄNECKE.

## Platin und Nickel.

A. *Platinnickel*. — Ueber das V. von Ni im natürlichen Pt vgl. TERREIL (*Compt. rend.* 82, (1876) 1116) und DAUBRÉE (*ebenda*). [S. a. S. 16.] — Gleiche Teile beider Metalle vereinigen sich auf einer durch O entflammten Kohle schnell. W. A. LAMPADIUS (*Schw.* 10, (1814) 175). Man setzt Ni zu Pt, das im Knallgasgebläse geschm. ist. [Vgl. Platinblei, S. 928.] C. BARUS (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 36, (1888) 433). — Mit 50 % Ni blaß gelbweiß, sehr politurfähig, dehnbar, von der Schmelzbarkeit des Cu und der magnetischen Kraft des Ni. LAMPADIUS. Die Legierung mit 8 bis 15 % Ni büßt durch Erwärmung auf 800° nur wenig an Zugfestigkeit, Dehnbarkeit und Elastizität ein. W. C. HEAERUS (*D.R.-P.* 236 713 (1910); *C.-B.* 1911 II, 321). — Die Thermo-EMK. von Platinnickel gegen Pt ist ungefähr doppelt so groß wie die von Rhodiumplatin. HARTMANN & BRAUN (*D.R.-P.* 100 704 (1898); *C.-B.* 1899 I, 768). Spez. elektrischer Widerstand bei 0° ( $s_0$ ) und seine Temp.-Koeffizienten ( $\alpha$ ) von Legierungen verschiedener D. nach BARUS:

D°	20.69	19.89	18.75
$s_0$	21.7	26.8	32.8
$10^3 \times \alpha_{100}^0$	1.68	1.34	1.05
$10^3 \times \alpha_0^{357}$	1.46	1.19	0.87

Hiernach müssen die Legierungen mit etwa 6, 13 und 22 % Ni aus homogenen festen Lsgg. von Ni in Pt bestehen. W. GUERTLER (*Metallographie, Berlin* 1912, I, 107). — Nicht oxydierbar. HÉLOUIS (*Franz. P.* 93 259 (1871); *Ber.* 6, (1873) 42).

B. *Nickeloplatonitrit*.  $\text{NiPt}(\text{NO}_2)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . — Aus dem Filtrate von  $\text{NiSO}_4$  und  $\text{BaPt}(\text{NO}_2)_4$ . Abpressen. — Grüne durchsichtige glänzende sehr dünne Tafeln oder Blättchen. L. F. NILSON (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 33, (1876) VII, 27 [I]; *Nova Acta Upsal.* [3] 9<sup>a</sup>, (1877) XV, 71 [II]; *J. prakt. Chem.* [2] 16, (1877) 259). Isomorph mit dem Co-Salz. Nur angenähert meßbare



Kristalle. (100):(010) = etwa 85°, (110):(010) = 60°6', (010):(001) = 93°30', (110):(001) = 72°18'. Sehr vollkommen spaltbar nach b. H. TOPSÖE (*Krystallogr. Undersøgelser over en Raekke Dobbelt-Platonitrer, Kopenhagen 1879; Danske Vidensk. Selsk. Forh. 1879, 1; Z. Kryst. 4, (1880) 488*). S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig 1908, II, 50*). Luftbeständig. Beim Erhitzen auf 100° zers. unter Schwärzung und Entw. von H<sub>2</sub>O und rotgelben Dämpfen. Ll. in Wasser. NILSON.

			NILSON.	
Ni	59	10.09	10.38	10.38
Pt	198	33.85	33.09	33.04
4NO <sub>2</sub>	184	31.45		
8H <sub>2</sub> O	144	24.61		
<hr/>				
NiPt(NO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> , 8H <sub>2</sub> O	585	100.00		
NiO + Pt	273	46.67	46.29	46.24

C. *Nickeloplatosulfit-Ammoniak*. NiPt(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 2NH<sub>3</sub>, 7H<sub>2</sub>O. — S. NiSO<sub>4</sub>, *trans*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>3</sub>)] bei den Diamminplatosalzen (Platiaken), S. 528.

D. *Platin, Nickel und Chlor*. a) *Nickeloplatinchloride*. a<sup>1</sup>) *Nickeloplatinchlorid*. *Nickelochloroplatin*. NiPtCl<sub>4</sub>, 6H<sub>2</sub>O. — Darst. wie bei der Beryllium-Verb. [S. 871]. — Dunkelbraune der Co-Verb. [S. 947] ähnliche Tafeln. Zerfließt an feuchter Luft etwas. Verwittert an trockner. Verliert bei 100° 3 Mol. H<sub>2</sub>O. L. F. NILSON (I, 15; II, 30; *J. prakt. Chem.* [2] 15, (1877) 276).

			NILSON.	
Ni	59	11.64	11.88	11.90
Pt	198	39.05	38.66	38.79
4Cl	142	28.01		
3H <sub>2</sub> O	54	10.65		
3H <sub>2</sub> O	54	10.65	10.19	10.38

NiPtCl<sub>4</sub>, 6H<sub>2</sub>O 507 100.00

a<sup>2</sup>) *Nickeloplatinichlorid*. *Nickelochloroplatinat*. NiPtCl<sub>6</sub>. α) *Wasserfrei*. — β) ist bei 200° nach Abgabe des H<sub>2</sub>O dunkelbraun (wohl schon etwas zers.). — Addiert in einer NH<sub>3</sub>-Atm. 12 Mol. davon (gef. 11.14), indem es schmutzig weiß wird, behält in der Leere 10 Mol. (gef. 9.918) und nimmt dann von neuem 1 Mol. (gef. 0.921) auf. W. PETERS (*Ber.* 42, (1909) 4829 [I]; *Z. anorg. Chem.* 77, (1912) 178 [II]).

β) *Mit 6 Mol. H<sub>2</sub>O*. — Darst. und Kristallform wie beim Mg-Salz [S. 864]. — Grüngelb. VON BONSDORFF (*Pogg.* 17, (1829) 250; 19 (1830) 337). Gelbstichig grüne, vorzüglich ausgebildete, besonders große Prismen. PETERS (I; II). Olivengrüne (Pulver grünlichgelb) große Kristalle. Trigonal. α = 112° 12'. (a : c = 1 : 0.5162). Prismen von a{101}, mit r{100}. (100):(010) = 52° 38'. Vollkommen spaltbar nach a. Positive Doppelbrechung. H. TOPSÖE (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* 1868, 150 [I]; *Arch. phys. nat.* [2] 35, (1869) 58). S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, 1906, I, 563). D. 2.798; Mol.-Vol. 206.3. H. TOPSÖE (*Arch. phys. nat.* [2] 45, (1872) 223 [III]). — Gef. 33.80% Pt, 36.25 Cl (ber. 34.26, 36.85). TOPSÖE (I).

b) *Nickelopentachloroplatinat*. NiPt(OH)Cl<sub>5</sub>(?). — Konnte nicht erhalten werden. A. MIOLATI u. I. BELLUCCI (*Z. anorg. Chem.* 26, (1901) 219).

c) *Nickeloplatinchloride-Ammoniak*. c<sup>1</sup>) *Nickeloplatinchlorid-Ammoniak*. NiPtCl<sub>4</sub>, xNH<sub>3</sub>. α) *Mit 4 Mol NH<sub>3</sub>* [?]. — Bzw. [Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub>. — Die Verb. wurde von THOMSEN nicht analysiert und war wahrscheinlich β). N. S. KURSAKOFF (*J. russ. phys. Ges.* 31, (1899) 688; *Z. anorg. Chem.* 17, (1898) 218). — Darst. wie beim Zn-Salz [S. 905]. — In der Fl. goldglänzende breite Nadeln, in getrocknetem Zustande graues Pulver. J. THOMSEN (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* 1867, 225).

$\beta$ ) Mit 6 Mol.  $NH_3$ . — Bzw. Hexamminnickelochloroplatinat.  $[Ni(NH_3)_6PtCl_4]$ . — Man gibt zu  $K_2PtCl_4$ -Lsg. allmählich eine nicht zu konz. ammoniakalische Lsg. von  $NiCl_2$ . Abscheidung nach einiger Zeit. — Violettrosafarbige völlig durchsichtige Kristalle; als trocknes Pulver graugelb. KURNAKOFF.

	Berechnet		KURNAKOFF.		12.02
			Gefunden		
Ni	11.85				
Pt	39.16	39.23	39.04	39.13	
Cl	28.52			28.26	
N	16.87				16.79

c<sup>2</sup>) Nickeloplatinichlorid-Ammoniak.  $NiPtCl_6$ , 10 und  $12NH_3$ . — S. unter a<sup>2</sup>, a).

E. Nickeloplatinibromid.  $NiPtBr_6, 6H_2O$ . — Grünlichbraune Kristalle. Trigonal.  $\alpha = 112^\circ 16'$ . (a : c = 1 : 0.5136.) Prismen von a{101} mit r{100}. (100):(010) =  $52^\circ 26'$ . TOPSÖE (I, 137). Rhomboeder. Positive sehr schwache Doppelbrechung. H. TOPSÖE u. C. CHRISTIANSEN (*Danske Skrifter* [5] 9, (1873) 623; *Ann. Chim. Phys.* [5] 9, (1873) 41). S. a. GROTH (*a. a. O.*, 564). D. 3.715; Mol.-Vol. 227.2. TOPSÖE (III). Außerst zerfließlich. Verliert im Exsikkator schnell das  $H_2O$  und zerfällt zu gelbem Pulver. — Gef. 22.90% Pt, 56.25 Br (ber. 23.43, 56.81). TOPSÖE (I).

F. Platin, Nickel und Jod. a) Nickeloplatinijodid.  $NiPtJ_6, xH_2O$ .  $\alpha$ ) Mit 6 Mol.  $H_2O$ . — Krist. beim Erkalten der heiß gesättigten Lsg. oder bei gewöhnlicher Temp. bei großem Ueberschuß von  $NiJ_2$ . Sehr schwer rein darstellbar. — Frisch bereitet metallglänzend braun mit einem Stich ins Grünliche; verliert den Glanz bald vollständig. Trigonal.  $\alpha = 112^\circ 18'$ . (a : c = 1 : 0.5186.) r{100}, a{101}, s{111}. (100):(010) =  $52^\circ 19'$ . TOPSÖE (I, 144; *Danske Vidensk. Selsk. Forh.* 2, (1869) 93; *Arch. phys. nat.* [2] 38, (1870) 297 [II]). S. a. GROTH (*a. a. O.*, 564). D. 3.976; Mol.-Vol. 283.2. TOPSÖE (III). Schwach zerfließlich. Lösen in W. zers. — Gef. (im Mittel) 5.57% Ni, 17.02 Pt, 67.43 J (ber. 5.24, 17.57, 67.61). TOPSÖE (I).

$\beta$ ) Mit 9 Mol.  $H_2O$ . — Aus den ber. Mengen der Bestandteile bei gewöhnlicher Temp. über  $H_2SO_4$ . — Den Salzen des Mg, Mn, Zn, Fe und Co ganz ähnlich in Glanz, Form und Habitus der Kristalle. Trigonal.  $\alpha = 71^\circ 55'$ . (a : c = 1 : 1.8788.) Kombination von r{100} und a{101}, seltener mit d{110} u. c{111}. (100):(010) :  $103^\circ 43'$ , (100):(111) =  $65^\circ 15'$ . TOPSÖE (II). S. a. GROTH (*a. a. O.*, 566). D. 3.549; Mol.-Vol. 332.5. TOPSÖE (III). Verliert an der Luft J. Außerst zerfließlich. Zers. sich sehr leicht beim Auflösen. — Gef. 16.70% Pt, 64.42 J (ber. 16.77, 64.52). TOPSÖE (II).

b) Nickeloplatinonitritjodid.  $NiPt(NO_2)_2J_2, 8H_2O$ . — Man konz. die aus  $BaPt(NO_2)_2J_2$  und  $NiSO_4$  erhaltene Lsg. zur Sirupdicke und preßt ab. — Grüne dünne längliche Blätter. Die Lsg. ist immer mit einem schwarzen Häutchen bedeckt. Im Verhalten völlig ähnlich der Co-Verb. [s. 951]. L. F. NILSON (*Nova Acta Upsal.* [3] 10, (1879) XVI, 22; *J. prakt. Chem.* [2] 21, (1880) 191).

	Berechnet		NILSON.	
			Gefunden	
Ni	59	7.90	6.97	7.19
Pt	198	26.51	27.28	26.88
NiO + Pt	273	36.54	36.15	36.00
2J	254	34.00		
				33.30

G. *Platin, Nickel und Kohlenstoff*. a) *Nickeloplatooxalat*.  $\text{NiPt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . — Darst. s. S. 336. — Blaugrüne Nadeln. Verliert bei  $100^\circ$  5 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (gef. 16.17%, ber. 16.20). — Gef. 10.37% Ni, 35.31 Pt (ber. 10.52, 35.10). H. G. SÖDERBAUM (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 42, (1885) X, 34; *Studier öfver Platooxalylföreningar*, Upsala 1888).

b) *Nickeloplatoocyanid*.  $\text{NiPt}(\text{CN})_4$ . b<sup>1</sup>) *Allein*. — Aus  $\text{KNaPt}(\text{CN})_4$  und  $\text{NiCl}_2$ . — Hellblau; nach dem Trocknen bei  $150^\circ$  dunkelrotbraun.  $\text{NH}_3$  wird im Eudiometer schnell unter Violettfärbung zu 6 Mol. (gef. 5.992 u. 6.016) aufgenommen. In der Leere bleiben 2 Mol. (gef. — u. 2.060) gebunden; in  $\text{NH}_3$  werden wieder 4 Mol. (gef. — u. 3.831) addiert. PETERS (II, 172).

b<sup>2</sup>) *Mit Ammoniak*. α) *Mit 2 Molekülen*. α<sup>1</sup>) *Wasserfrei*. — 1. Aus β) in der Leere. [S. unter b<sup>1</sup>.] PETERS (II, 272). — 2. Man versetzt die Mutterlauge von α<sup>2</sup>) mit überschüssigem Nickelooxyd-Ammoniak. — Bläviolettes körniges Kristallpulver. Wird beim Erhitzen lebhaft rot und verbrennt dann zu Pt und  $\text{NiO}$ . — Gef. 68.35%  $\text{NiO} + \text{Pt}$ . W. KNOP u. G. H. E. SCHNEIDERMANN (*J. prakt. Chem.* 37, (1846) 461).

α<sup>2</sup>) *Mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$* . — Man läßt das verd. Gemisch der Lsgg. von  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  in  $\text{NH}_3$  und von überschüssigem  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$  12 Stunden stehen. — Violette Nadeln. — Hinterläßt beim Glühen 66.04%  $\text{NiO} + \text{Pt}$ . KNOP u. SCHNEIDERMANN.

β) *Mit 6 Mol.  $\text{NH}_3$* . — Aus  $\text{NiPt}(\text{CN})_4$  in  $\text{NH}_3$  im Eudiometer. [S. unter b<sup>1</sup>.] PETERS (II, 172).

c) *Nickeloplatinirrhodanid*.  $\text{NiPt}(\text{SCN})_6$ . c<sup>1</sup>) *Allein*. — Aus  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{SCN})_6$  und  $\text{NiCl}_2$ . Trocknen bei  $100^\circ$ . — Orangegeb. —  $\text{NH}_3$  wird im Eudiometer ziemlich schnell unter Dunkelbraunfärbung zu 18 Mol. (gef. 17.89 u. 18.01) aufgenommen. In der Leere bleiben gebunden 10 Mol. (gef. 10.133 u. 9.980); im Eudiometer werden wieder addiert 8 Mol. (gef. 7.778 u. 7.962). PETERS (II, 181).  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  wird entsprechend schnell unter Verflüssigung und Hellbraunfärbung aufgenommen zu 18 Mol. (gef. 18.09 u. 17.61), in der Leere zu 6 Mol. (gef. 6.063 u. 6.166) festgehalten und wieder addiert zu 12 Mol. (gef. 11.99 u. 11.77).  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  liefert entsprechend die Zahlen 18 (gef. 17.965 u. 17.74), 6 (gef. 6.091 u. 6.172) und 10 (gef. 9.908 u. 9.219). W. PETERS (*Z. anorg. Chem.* 89, (1914) 205).

c<sup>2</sup>) *Mit Ammoniak*. — S. unter c<sup>1</sup>).

c<sup>3</sup>) *Mit Methylaminen*. — S. unter c<sup>1</sup>).

d) *Nickeloplatinchloride-Aethylendiamin*. d<sup>1</sup>) *Platoverbindungen*. α)  $\text{NiPtCl}_6 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ . — Aus der blauen Lsg., die zunächst bei allmählichem Zusatz von  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$  zu wss.  $\text{NiCl}_2$  oder durch Zusatz von  $\text{NiCl}_2$  zur violetten Lsg. von  $\text{NiCl}_2 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  entsteht, auf Zusatz von  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ . — Orangerote sechsseitige Prismen. N. S. KURNAKOFF (*J. russ. phys. Ges.* 31, (1899) 688; *Z. anorg. Chem.* 22, (1900) 467). [Analyse auf S. 946.]

β)  $\text{NiPtCl}_4 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ . — Aus der violetten Lsg. von  $\text{NiCl}_2 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  durch  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ . — Bläß rosafarbige mkr. Nadeln. KURNAKOFF.

d<sup>2</sup>) *Platinverbindungen*. α)  $\text{NiPtCl}_6 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ . — Aus der konz. blauen, bei d<sup>1</sup>, α) beschriebenen Lsg. durch  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6$  allmählich. Man wäscht mit W., A. und Ae. — Orangegeb. Nd. aus kleinen quadratischen Tafeln. Swl. in Wasser. KURNAKOFF. [Analyse auf S. 946.]

$\beta$ )  $\text{NiPtCl}_6 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ . — Formel im Original nicht angegeben. — Aus  $\text{NiCl}_2 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$  selbst bei allerstärkster Verd. sofort. — Braungelbe, dem  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  im Aussehen sehr ähnliche Flocken. U. Mk. feine baumartige Nadeln. KURNAKOFF.

$d^1, \alpha$	KURNAKOFF.			$d^2, \alpha$	KURNAKOFF.	
	Berechnet	Gefunden			Berechnet	Gefunden
Ni	11.42		11.78	Pt	32.22	32.67
Pt	37.79		37.95	Cl	36.29	36.90
Cl	27.52	28.11				

e) *Nickeloplatingbromidcyanid*.  $\text{NiPtBr}_2(\text{CN})_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . — Bzw. *Bromplatinid-cyannickel*.  $\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{PtBr}_2$ . — Aus  $\text{BaPtBr}_2(\text{CN})_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NiSO}_4$ . — Schwach brandgelbes kristallinisches Pulver. Swl. in W. zu einer grüngelben Lsg. Zll. in  $\text{NH}_3$ . Aus dieser Lsg. krist. beim Abdunsten ein hellblaues Pulver. [Analysen fehlen.] N. O. HOLST (*Lunds Årsskr.* [II] 10, (1873) VI, 38).

H. *Platinnickeleisen*. a) *Allein*. — Die drei binären Mischungen, unter denen allerdings das Verhalten von Pt-Ni nicht bekannt ist, gehören zu denen mit einer lückenlosen Reihe von Mischkristallen und haben wahrscheinlich drei Minima. E. JÄNECKE (*Z. physik. Chem.* 67, (1909) 679).

b) *Mit Arsen*. — Als „Platinid“ bekannt. (*Metallarb.; Dingl.* 292, (1891) 72.)

## Platin und Kobalt.

I. *Platin und Kobalt allein, mit Stickstoff und mit Schwefel*. A. *Platin-kobalt*. — Man setzt Co zu Pt, das im Knallgasgebläse geschm. ist. [Vgl. Platinblei, S. 928.] C. BARUS (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 36, (1888) 433). — Spez. elektrischer Widerstand bei  $0^\circ$  ( $s_0$ ) und Temp.-Koeffizienten ( $\alpha$ ) von Legierungen verschiedener D. nach BARUS:

$D^\circ$ .	20.59	19.84	19.33	19.10	20.99
$s_0$	28.6	39.6	30.7	44.6	24.0
$10^3 \times \alpha_0^{100}$	1.09	0.89	1.57	1.30	1.39
$10^3 \times \alpha_0^{357}$	1.04	0.74	1.30	0.83	1.27

Aus den  $\alpha$ -Werten folgt, daß Legierungen mit etwa 4, 5, 6, 12, 16 und 18% Co aus homogenen festen Lsgg. von Co in Pt bestehen. W. GUERTLER (*Metallographie, Berlin 1912*, I, 107).

B. *Kobaltoplatonitrit*.  $\text{CoPt}(\text{NO}_2)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . — Man gibt  $\text{CoSO}_4$  zu  $\text{BaPt}(\text{NO}_2)_4$ , verdunstet das Filtrat und preßt ab. L. F. NILSON (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 33, (1876) VII, 26 [I]; *Nova Acta Upsal.* [3] 9<sup>a</sup>, (1877) XV, 70 [II]; *J. prakt. Chem.* [2] 16, (1877) 258). — Rote große durchsichtige vierseitige glänzende mit der Mn-Verb. [s. 890] isomorphe Säulen. NILSON. Triklin pinakoidal.  $a : b : c = 0.6998 : 1 : 0.88$ .  $\alpha = 84^\circ 57'$ ;  $\beta = 108^\circ 5'$ ;  $\gamma = 97^\circ 0'$ . Prismen von  $c\{001\}$ ,  $b\{010\}$ , an den Enden  $m\{110\}$ ,  $a\{100\}$ , selten und matt  $r\{10\bar{1}\}$ .  $(100) : (010) = 84^\circ 16'$ ,  $(110) : (010) = 60^\circ 17'$ ,  $(010) : (001) = 93^\circ 3'$ ,  $(110) : (001) = 72^\circ 48'$ ,  $(100) : (001) = 72^\circ 21'$ ,  $(10\bar{1}) : (100) = \text{etwa } 44^\circ 50'$ ,  $(10\bar{1}) : (100) = 82^\circ 22'$ . Sehr vollkommen nach b, vollkommen nach c spaltbar. H. TOPSÖE (*Krystallogr. Undersögelser over en Raekke Dobbelt-Platonitriter, Kopenhagen 1879*; *Danske Vidensk. Selsk. Forh.* 1879, 1; *Z. Kryst.* 4, (1880) 487). S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig 1908*, II, 50). Luftbeständig. Bei  $100^\circ$  zers. unter Abgabe von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{N}_2\text{O}_3$ . Ll. in Wasser. NILSON.

	Berechnet		NILSON. Gefunden	
	Co	59	10.09	10.07
Pt	198	33.85	33.45	33.26
$\frac{4}{3}$ CoO	278.33	47.57	47.34	47.55

C. *Kobaltoplatosulfid-Ammoniak*.  $\text{CoPt}(\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . — S.  $\text{CoSO}_4$ , trans- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_3]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  bei den Diamminplatosalzen (Platiaken), S. 528.

II. **Platin, Kobalt und Halogene.** A. *Platin, Kobalt und Chlor.* A<sup>1</sup>. *Allein. Kobaltoplatinchloride.* a) *Kobaltoplatochlorid. Kobaltchloroplatin.*  $\text{CoPtCl}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . — Man sättigt unreine  $\text{H}_2\text{PtCl}_4$  mit  $\text{CoCl}_2$ , dampft ein und läßt über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verdunsten. Zunächst scheidet sich b), dann, wenn die Lsg. sehr konz. ist, a) ab. Abpressen. — Rote schief vierseitige oder sechsseitige Tafeln. Zerfließt an feuchter Luft wenig. Verwittert an trockner. Gibt bei  $100^\circ$  5 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (gef. 17.54 u. 17.38%, ber. 17.75) ab. NILSON (I, 15; II, 30; *J. prakt. Chem.* [2] 15, (1877) 275).

	Berechnet		NILSON. Gefunden	
	Co	59	11.64	11.95
Pt	198	39.05	38.16	38.46
4Cl	142	28.01	}	32.35
$\text{H}_2\text{O}$	18	3.55		

b) *Kobaltoplatinichlorid. Kobaltchloroplatinat.*  $\text{CoPtCl}_6$ . a) *Wasserfrei.* — Aus  $\beta$ ) bei  $170^\circ$ . — Olivfarbig.  $\text{NH}_3$  wird im Eudiometer schnell unter Rosafärbung zu  $12 + 6$  Mol. (gef. 11.95, bei  $22^\circ$  11.88, bei  $-20^\circ$  weitere 5.710) addiert. In der Leere werden 10 Mol. (gef. 10.08 u. 9.854) behalten, in  $\text{NH}_3$  von neuem  $2 + 6$  Mol. (gef. 1.949 u. 1.980 bei  $22^\circ$ ) aufgenommen. W. PETERS (*Ber.* 42, (1909) 4829 [I]; *Z. anorg. Chem.* 77, (1912) 178 [II]).

$\beta$ ) *Mit 6 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .* — Wie das Mg-Salz [s. 864], nur dunkler gelb. VON BONSDORFF (*Pogg.* 17, (1829) 250; 19, (1830) 337). Braungelbe große Prismen. PETERS (I; II). Gelbbraune Kristalle. Trigonal.  $a = 112^\circ 14'$ . ( $a:c = 1:0.5140$ ). Prismen  $a\{10\bar{1}\}$  mit  $r\{100\}$ .  $(100):(010) = 52^\circ 28'$ . Ziemlich vollkommen spaltbar nach a. H. TOPSÖE (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* 1868, 151; *Arch. phys. nat.* [2] 35, (1869) 58 [I]). Positive Doppelbrechung. H. TOPSÖE u. C. CHRISTIANSEN (*Danske Skrifter* 9, (1873) 623; *Ann. Chim. Phys.* [5] 1, (1874) 42). S. a. GROTH (*a. a. O.*, 1906, I, 563). D. 2.699. S. M. JÖRGENSEN (*Danske Skrifter* 6, (1865)). Zerfällt beim Erwärmen unter  $\text{H}_2\text{O}$ -Verlust zu rötlichem Pulver. Sehr zerfließlich. TOPSÖE (I).

A<sup>2</sup>. *Mit Wasserstoff und Sauerstoff. Kobaltpentachloroplatin.*  $\text{CoPt}(\text{OH})\text{Cl}_4(?)$ . — Konnte nicht erhalten werden. A. MIOLATI u. I. BELLUCCI (*Z. anorg. Chem.* 26, (1901) 219).

A<sup>3</sup>. *Mit Stickstoff.* a) *Kobaltplatinchloride-Ammoniak.* a<sup>1</sup>) *Kobalt-Verbindungen.* a) *Kobaltoplatochlorid-Ammoniak.*  $\text{CoPtCl}_4 \cdot x\text{NH}_3$ . 1. *Mit 4 Mol.  $\text{NH}_3$ .* — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{CoCl}_4$  bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken), S. 441.

2. *Mit 6 Mol.  $\text{NH}_3$ .* Bzw. *Hexamminkobaltchloroplatin.*  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{PtCl}_4$ . — Man gibt [Apparatur im Original] in einer H-Atm. zu überschüssigem wss.  $\text{NH}_3$  tropfenweise eine Lsg. von  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , bis der Nd. basischer Salze sich nicht mehr löst, fügt  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ -Lsg. hinzu, dekantiert, wäscht schnell an der Saugpumpe mit wss.  $\text{NH}_3$  und entfernt überschüssiges W. und  $\text{NH}_3$  durch Waschen mit A. und dann mit Ae. Ein vorheriger Zusatz von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zur ammoniakalischen Fl. beschleunigt die Abscheidung des Salzes; doch sind die Kristalle dann sehr fein und dendritenförmig und lassen sich schwer auswaschen. — Gelblichrote rechtwinklige dünne Tafeln. Trocken beständig. Verliert beim Stehen

über  $H_2SO_4$  in einigen Monaten etwas N, was auf eine allmähliche Abscheidung von  $NH_3$  unter B. eines Gemisches von  $[Co(NH_3)_6]PtCl_4$  und  $[Co(NH_3)_4]PtCl_4$  hinweist (gef. 13.5 bis 15.4% N, statt 16.87 und 12.07). W. zers. unter B. einer unl. basischen Verb. Lf. in  $HCl$  zu einer blauen Fl. N. S. KURNAKOFF (*Z. anorg. Chem.* 17, (1898) 216); *J. russ. phys. Ges.* 31, (1899) 688).

	Berechnet		KURNAKOFF.			
			Gefunden			
Co	11.85					11.78
Pt	39.16		39.21	39.43	39.11	
Cl	28.52	28.34	28.32	28.22		
N	16.87					16.72 16.67

β) Kobaltoplatinichlorid-Ammoniak.  $CoPtCl_6, 10(12, 18)NH_3$ . — S. unter A<sup>1</sup>, b, α).

a<sup>2</sup>) Kobalti-Verbindungen. a<sup>2, a</sup>) Kobaltiplatochloride-Ammoniak. α) Normal.  $2CoCl_3, PtCl_2, 8NH_3$ . — Bzw. Dichlorotetrammin (Chloropräseokobalti-Chloroplatinat.  $[Co(NH_3)_4Cl_2]_2(PtCl_4)$ . — WERNER u. KLEIN (*Z. anorg. Chem.* 14, (1897) 38). [*Ds. Handb.* V, 1, 415.]

β) Basisch.  $Co(OH)Cl_2, PtCl_2, 4NH_3$ . — Bzw. Octamminoldikobaltichloroplatat.  $[(NH_3)_4Co \cdots (OH)_2 \cdots Co(NH_3)_4](PtCl_4)_2$ . — Man versetzt eine verd. Lsg. des Dichlorids der Reihe mit festem  $K_2PtCl_4$ , filtriert, wäscht mit A. und Ae. und trocknet. — Ziegelrote, in W. unl. Kriställchen. — Gef. 0.1150 g  $CoSO_4 + Pt$ , 40.76% Pt (ber. 0.1149, 40.50). A. WERNER (*Ann.* 375, (1910) 81).

a<sup>2, b</sup>) Kobaltiplatinichloride-Ammoniak. α) Normal. α<sup>1</sup>)  $2CoCl_3, 3PtCl_4, xNH_3$ . 1. Mit 6 Mol.  $NH_3$  und 10 Mol.  $H_2O$ . — Bzw. Triaquotriamminkobalti-Chloroplatinat.  $[Co(NH_3)_3(OH_2)_3]_2(PtCl_6)_3, 4H_2O$ . — JÖRGENSEN (*Z. anorg. Chem.* 5, (1894) 189). [*Ds. Handb.* V, 1, 354.]

2. Mit 12 Mol.  $NH_3$  und 6 Mol.  $H_2O$ . — Bzw. Hexamminkobalti-(Luteokobalti-)Chloroplatinat.  $[Co(NH_3)_6]_2(PtCl_6)_3, 6H_2O$ . — ROGOJSKI (*Ann. Chim. Phys.* [3] 41, (1852) 445 [nach diesem mit 3 Mol.  $H_2O$ ]). GIBBS u. GENTH (*Researches* 1856, 37; *J. prakt. Chem.* 72, (1857) 161). JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 35, (1887) 422). DANA bei GIBBS u. GENTH. [*Ds. Handb.* V, 1, 318.]

α<sup>2</sup>)  $CoCl_3, PtCl_4, xNH_3$ . 1. Mit 4 Mol.  $NH_3$  und 3 Mol.  $H_2O$ . — Bzw. Chloro-aquotetramminkobalti-Chloroplatinat.  $[Co(NH_3)_4(OH_2)Cl](PtCl_6), 2H_2O$ . — JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 42, (1890) 215). [*Ds. Handb.* V, 1, 379.]

2. Mit 5 Mol.  $NH_3$ . 2<sup>a</sup>. Wasserfrei. — Bzw. Chloropentammin (Chloropurpureokobalti-Chloroplatinat.  $[Co(NH_3)_5Cl](PtCl_6)$ . — CLAUDET (*J. Chem. Soc.* 4, (1852) 361); GIBBS u. GENTH (*Researches* 1856, 28; *J. prakt. Chem.* 72, (1857) 157). [*Ds. Handb.* V, 1, 371.]

2<sup>b</sup>. Mit  $1\frac{1}{2}$  Mol.  $H_2O$ . — Bzw. Aquopentamminkobalti-(Pentamminroseokobalti-)Chloroplatinat.  $[Co(NH_3)_5(OH_2)Cl](PtCl_6), \frac{1}{2}H_2O$ . — JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 31, (1885) 57). [*Ds. Handb.* V, 1, 345.]

3. Mit 6 Mol.  $NH_3$  und  $\frac{1}{2}$  Mol.  $H_2O$ . — Bzw. Hexamminkobalti-(Luteokobalti-)Chloridchloroplatinat.  $[Co(NH_3)_6]Cl(PtCl_6), \frac{1}{2}H_2O$ . — JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 35, (1887) 425). JÄGER (*Z. Kryst.* 39, (1904) 544). [*Ds. Handb.* V, 1, 318.]

α<sup>3</sup>)  $2CoCl_3, PtCl_4, xNH_3$ . 1. Mit 8 Mol.  $NH_3$ . — Bzw. Dichlorotetrammin (Chloropräseokobalti-Chloroplatinat.  $[Co(NH_3)_4Cl_2]_2(PtCl_6)$ . — WERNER u. KLEIN (*a. a. O.*, 37). [*Ds. Handb.* V, 1, 415.]

2. Mit 10 Mol.  $NH_3$  und x Mol.  $H_2O$ . 2<sup>a</sup>. Mit 4 Mol.  $H_2O$ . — Bzw. Aquopentamminkobalti-(Pentamminroseokobalti-)Chloroplatinat.  $[Co(NH_3)_5(OH_2)]_2Cl_4(PtCl_6), 2H_2O$ . — JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 31, (1885) 59). [*Ds. Handb.* V, 1, 346.]

2<sup>b</sup>. Mit 8 Mol. H<sub>2</sub>O. — Bzw. Aquopentamminkobalti-(Pentamminroseokobalti)-Chloroplatinat. [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PtCl<sub>6</sub>)<sub>3</sub>, 6H<sub>2</sub>O. — JÖRGENSEN (J. prakt. Chem. [2] 31, (1885) 55). [Ds. Handb. V, 1, 345.]

3. Mit 12 Mol. NH<sub>3</sub> und 2 Mol. H<sub>2</sub>O. — Bzw. Hexamminkobalti-(Luteokobalti)-Chloridchloroplatinat. [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>(PtCl<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O. — JÖRGENSEN (J. prakt. Chem. [2] 35, (1887) 427). [Ds. Handb. V, 1, 318.]

β) Basisch. β<sup>1</sup>) Co(OH)Cl<sub>2</sub>, PtCl<sub>4</sub>, 4NH<sub>3</sub>, 3H<sub>2</sub>O. — Bzw. Octammindioldikobaltichloroplateat. [(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Co(OH)<sub>2</sub>(OH)Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](PtCl<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, 6H<sub>2</sub>O. — Man gibt stark verd. H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>-Lsg. zur Lsg. von 2 g des Dichlorids in 25 ccm W., filtriert, wäscht mit W., A. und Ae. und trocknet. — Kupferrote seidenglänzende Nadelchen. Unl. in W. — Gef. 0.0571 g CoSO<sub>4</sub> + Pt, 0.0318 g Pt, 8.92% H<sub>2</sub>O (ber. 0.0573, 0.0322, 8.92). WERNER (a. a. O., 82).

β<sup>2</sup>) 2Co(OH)<sub>3</sub>, 2CoCl<sub>3</sub>, 3PtCl<sub>4</sub>, 12NH<sub>3</sub>, 4H<sub>2</sub>O. — Bzw. Anhydrobasisches Tetrammin-Diaquodiamminkobalti-Chloroplatinat. — JÖRGENSEN (Z. anorg. Chem. 16, (1898) 194). [Ds. Handb. V, 1, 480.]

β<sup>3</sup>) 2Co(OH)Cl<sub>2</sub>, PtCl<sub>4</sub>, 8NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O. — Man fällt die HCl-Lsg. von Co<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>8</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O mit PtCl<sub>4</sub>. — Gef. 14.33% Co, 24.04 Pt, 35.98 Cl, 2.67 H<sub>2</sub>O (ber. 14.98, 24.83, 36.16, 2.29). G. VORTMANN u. O. BLASBERG (Ber. 22, (1889) 2654).

b) Ammoniumkobaltihydroxyplatinichloride-Ammoniak [?]. a) 3NH<sub>4</sub>Cl, Co<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>, 2PtCl<sub>4</sub>, 3NH<sub>3</sub>. — Bzw. Kobaltoxydammoniumchlorid-Platinichlorid. 6NH<sub>4</sub>Cl, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2PtCl<sub>4</sub> [?]. — Aus dem Chlorid durch H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. — Wl. in k., leichter l. in h. Wasser. GENTH (Ann. 80, (1851) 276).

GENTH.			
NH <sub>4</sub>	9.27	8.58	
Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.25	13.70	15.07
Pt	33.85	33.39	
Cl	42.63	40.91	
6NH <sub>4</sub> Cl, Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 2PtCl <sub>4</sub>	100.00	95.58	

β) 3NH<sub>4</sub>Cl, 2Co(OH)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 2PtCl<sub>4</sub>, 7NH<sub>3</sub>, 3H<sub>2</sub>O [?]. — Anhydrooxykobaltiakchlorid-Platinichlorid. [Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>10</sub>]Cl(PtCl<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, 5H<sub>2</sub>O. — VORTMANN (Monatsh. 6, (1885) 436). [Ds. Handb. V, 1, 487.]

c) Kobaltiplatininitritchloride-Ammoniak. α) Platoverbindungen.  
1. CoPt(NO<sub>2</sub>)Cl<sub>4</sub>, 4NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O. — Bzw. Nitratotetramminkobalti-(Aquoaxanthokobalti)-Chloroplatinat. [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH<sub>2</sub>)(NO<sub>2</sub>)](PtCl<sub>4</sub>). — JÖRGENSEN (Z. anorg. Chem. 7, (1894) 238). [Ds. Handb. V, 1, 362.]

2. Co<sub>2</sub>Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>, 8NH<sub>3</sub>. — Bzw. Cis-Dinitrotetrammin(Flavokobalti)-Chloroplatinat. [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(PtCl<sub>4</sub>). — JÖRGENSEN (Z. anorg. Chem. 5, (1894) 167). [Ds. Handb. V, 1, 403.]

β) Platinverbindungen. 1. CoPt(NO<sub>2</sub>)Cl<sub>6</sub>, 10NH<sub>3</sub>. — Bzw. Nitropentamminkobalti-(Xanthokobalti)-Chloroplatinat. [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>](PtCl<sub>6</sub>). — GIBBS u. GENTH (Researches 1856, 52). GIBBS (Proc. Am. Acad. 10, (1875) 29). JÖRGENSEN (J. prakt. Chem. [2] 34, (1886) 416). [Ds. Handb. V, 1, 358.]

2. Co<sub>2</sub>Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>6</sub>, 8NH<sub>3</sub>. — Bzw. Dinitrotetrammin(Flavokobalti)-Chloroplatinat. [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(PtCl<sub>6</sub>). — GIBBS (Proc. Am. Acad. 10, (1875) 9). JÖRGENSEN (Z. anorg. Chem. 5, (1894) 168). [Ds. Handb. V, 1, 405 und 403.]

d) Kobaltiplatininitritnitratchlorid-Ammoniak. Co<sub>2</sub>Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>. — Bzw. Nitropentamminkobalti-(Xanthokobalti)-Nitratchloroplatinat. [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>](PtCl<sub>6</sub>). — GIBBS (Proc. Am. Acad. 10, (1875) 23). [Ds. Handb. V, 1, 356.]

e) Kobaltiplatininitratchlorid-Ammoniak. CoPt(NO<sub>3</sub>)Cl<sub>6</sub>, xNH<sub>3</sub>. α) Mit 5 Mol. NH<sub>3</sub>. — Bzw. Nitratopentamminkobalti-(Nitratopurpleokobalti)-Chloroplatinat.

[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>(NO<sub>3</sub>)](PtCl<sub>6</sub>). — JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 23, (1881) 242). [*Ds. Handb.* V, 1, 365.]

β) Mit 6 Mol. NH<sub>3</sub> und x Mol. H<sub>2</sub>O. β<sup>1</sup>) Mit 1 Mol. H<sub>2</sub>O. — Bzw. Hexamminkobalti-(Luteokobalti)-Nitratchloroplatinat. [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]NO<sub>3</sub>(PtCl<sub>6</sub>),H<sub>2</sub>O. — JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 35, (1887) 420). [*Ds. Handb.* V, 1, 309.]

β<sup>2</sup>) Mit 2 Mol. H<sub>2</sub>O. — Bzw. Aquopentamminkobalti-(Pentamminroseokobalti)-Nitratchloroplatinat. [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>(OH<sub>2</sub>)]NO<sub>3</sub>(PtCl<sub>6</sub>),H<sub>2</sub>O. — JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 31, (1885) 52). BRAUN (*Unterss., Göttingen 1862*, 14). [*Ds. Handb.* V, 1, 339.]

A<sup>4</sup>. Mit Schwefel. Kobaltiplatinisulfatchlorid-Ammoniake. Co<sub>2</sub>Pt(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>, xNH<sub>3</sub>. α) Mit 8 Mol. NH<sub>3</sub> und 4 Mol. H<sub>2</sub>O. — Bzw. Diagotetramminkobalti-(Tetramminroseokobalti)-Sulfatchloroplatinat. [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(PtCl<sub>6</sub>). — JÖRGENSEN (*Z. anorg. Chem.* 2, (1892) 297). [*Ds. Handb.* V, 1, 352.]

β) Mit 10 Mol. NH<sub>3</sub> und 2 Mol. H<sub>2</sub>O. β<sup>1</sup>) Erstes Isomeres. — Bzw. Sulfatopentammin(Sulfatopurpleo)kobalti-Chloroplatinat. [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>](PtCl<sub>6</sub>),2H<sub>2</sub>O. — JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 31, (1885) 271). [*Ds. Handb.* V, 1, 394.]

β<sup>2</sup>) Zweites Isomeres. — Bzw. Aquopentamminkobalti-(Pentamminroseokobalti)-Sulfatchloroplatinat. [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(PtCl<sub>6</sub>). — JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 31, (1885) 79). [*Ds. Handb.* V, 1, 343.]

γ) Mit 12 Mol. NH<sub>3</sub>. — Bzw. Hexamminkobalti-(Luteokobalti)-Sulfatchloroplatinat. [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(PtCl<sub>6</sub>). — KROK (*Acta Lund.* 1870). (*Ds. Handb.* V, 1, 312.)

B. Platin, Kobalt und Brom. B<sup>1</sup>. Kobaltoptatinibromid. Kobaltobromoplatinat. CoPtBr<sub>6</sub>,12H<sub>2</sub>O. — Man sättigt H<sub>2</sub>PtBr<sub>6</sub> mit CoCO<sub>3</sub> und läßt über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verdunsten. — Karmoisinrote Kristalle. Trigonal. α = 106° 53'. (a : c = 1 : 0.6979). Prismen von a [10i] mit r [100]. (100) : (010) = \*65° 50'. H. TOPSÖE (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* 1868, 144; *Arch. phys. nat.* [2] 35, (1869) 58 [I]). S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig 1906*, I, 567). Positive Doppelbrechung. TOPSÖE u. CHRISTIANSEN (*Danske Skrifter* [5] 9, (1873) 623; *Ann. Chim. Phys.* [5] 1, (1874) 42). D. 2.762; Mol.-Vol. 344.6. H. TOPSÖE (*Arch. phys. nat.* [2] 45, (1872) 223 [III]). Aeußerst zerfließlich. — Gef. 50.20% Br (ber. 50.37). TOPSÖE (I).

B<sup>2</sup>. Kobaltiplatinibromide-Ammoniake. a) Co<sub>2</sub>Pt<sub>3</sub>Br<sub>18</sub>,10NH<sub>3</sub>,6H<sub>2</sub>O. — Bzw. Aquopentamminkobalti-(Pentamminroseokobalti)-Bromoplatinat. [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](PtBr<sub>6</sub>)<sub>3</sub>,4H<sub>2</sub>O. — JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 31, (1885) 66). [*Ds. Handb.* V, 1, 346.]

b) CoPtBr<sub>7</sub>,xNH<sub>3</sub>. α) Mit 5 Mol. NH<sub>3</sub>. α<sup>1</sup>) Wasserfrei. — Bzw. Bromopentammin(Bromopurpleo)kobalti-Bromoplatinat. [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Br](PtBr<sub>6</sub>). — JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 19, (1879) 67). [*Ds. Handb.* V, 1, 386.]

α<sup>2</sup>) Mit 3 Mol. H<sub>2</sub>O. — Bzw. Aquopentamminkobalti-(Pentamminroseokobalti)-Bromoplatinat. [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>(OH<sub>2</sub>)]Br(PtBr<sub>6</sub>),2H<sub>2</sub>O. — JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 31, (1885) 64). [*Ds. Handb.* V, 1, 347.]

β) Mit 6 Mol. NH<sub>3</sub>. — Bzw. Hexamminkobalti-(Luteokobalti)-Bromidbromoplatinat. [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Br(PtBr<sub>6</sub>),H<sub>2</sub>O. — JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 35, (1887) 431). [*Ds. Handb.* V, 1, 321.]

B<sup>3</sup>. Kobaltiplatinichloridbromide-Ammoniake. a) CoPtClBr<sub>5</sub>,5NH<sub>3</sub>. — Bzw. Chloropentammin(Chloropurpleo)kobalti-Bromoplatinat. [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl](PtBr<sub>6</sub>). — JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 18, (1878) 228). [*Ds. Handb.* V, 1, 372.]

b) CoPtCl<sub>6</sub>Br<sub>5</sub>NH<sub>3</sub>. — Bzw. Bromopentammin(Bromopurpleo)kobalti-Chloroplatinat. [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Br](PtCl<sub>6</sub>). — JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 19, (1879) 60). [*Ds. Handb.* V, 1, 384.]

c) Co<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>Br<sub>4</sub>,8NH<sub>3</sub>. — Bzw. Dibromotetrammin(Bromopraseo)kobalti-Chloroplatinat. [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Br]<sub>2</sub>(PtCl<sub>6</sub>). — WERNER u. WOLBERG (*Ber.* 38, (1905) 996). [*Ds. Handb.* V, 1, 433.]



C. *Platin, Kobalt und Jod.* C<sup>1</sup>. *Kobaltplatinjodid.* *Kobaltjodoplatinat.*  $\text{CoPtJ}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .  $\alpha$ ) *Mit 9 Mol. H}\_2\text{O}. — Aus  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  und überschüssigem  $\text{CoJ}_2$  neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — Trigonal.  $\alpha = 72^\circ 2'$ . ( $a:c = 1:1.8757$ ).  $r\{100\}$ ,  $a\{101\}$ ,  $d\{110\}$ ,  $e\{111\}$ .  $(100):(010) = 103^\circ 40'$ ,  $(100):(111) = 65^\circ 13'$ ,  $(110):(101) = 79^\circ 2'$ ,  $(110):(111) = 47^\circ 17'$ . [S. a. GROTH (a. a. O., 566).] H. TOPSÖE (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* 1869, 91; *Arch. phys. nat.* [2] 38, (1870) 297 [II]). D. 3.618; Mol.-Vol. 326.2. TORSÖZ (III). Schwach zerfließlich unter Mattwerden der Kristallflächen und Verlust von J. — Gef. 64.55% J (ber. 64.52). TOPSÖE (II).*

$\beta$ ) *Mit 12 Mol. H}\_2\text{O}. — Trigonal. D. 3.048; Mol.-Vol. 408.1. TOPSÖE (III).*

C<sup>2</sup>. *Kobaltplatonitritjodid.*  $\text{CoPt}(\text{NO}_2)_2\text{J}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . — Aus der aus  $\text{BaPt}(\text{NO}_2)_2\text{J}_2$  und  $\text{CoSO}_4$  erhaltenen in der Leere über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zur Sirupdicke verdunsteten Lsg. Abpressen. — Schmutzig gelbe kleine dünne längliche, strahlig vereinigte Tafeln. Ziemlich luftbeständig; nach längerem Aufbewahren schwarz. Bei  $100^\circ$  völlig zersetzt. L. F. NILSON (*Ber.* 11, (1878) 191; *Nova Acta Upsal.* [3] 10, (1879) XVI, 21; *J. prakt. Chem.* [2] 21, (1880) 191).

	Berechnet		NILSON.	
			Gefunden	
Co	59	7.90	7.90	7.92
Pt	198	26.51	26.11	26.07
$4/3\text{CoO} + \text{Pt}$	278.38	37.25	36.87	36.84
2J	254	34.00		33.13

III. *Platin, Kobalt und Kohlenstoff.* A. *Kobaltplatoozalat.*  $\text{CoPt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . — Darst. bei  $\text{H}_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [S. 386]. — Kupferfarbige feine Nadeln. Verliert bei  $100^\circ$  6 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (gef. 18.55%, ber. 18.81). — Gef. 10.73% Co, 33.93 Pt (ber. 10.28, 33.97). H. G. SÖDERBAUM (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 42, (1885) X, 34).

B. *Kobaltplatoocyanid.*  $\text{CoPt}(\text{CN})_4$ .  $\alpha$ ) *Allein.* — Aus  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$  und  $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ . — Blau, noch feucht rot. Addiert im Eudiometer schnell, indem es hellrosa wird, 6 Mol.  $\text{NH}_3$  (gef. 6.236 u. 6.219), behält in der Leere, indem es hellblau wird, 2 Mol. (gef. 1.974 u. 1.973) und nimmt in  $\text{NH}_3$  von neuem 4 Mol. (gef. 4.189 u. 4.188) auf. W. PETERS (*Ber.* 41, (1908) 3184; *Z. anorg. Chem.* 77, (1912) 172 [I]).

$\beta$ ) *Mit Ammoniak.*  $\alpha$ ) *Mit 2 Mol. NH}\_3. — S. a. unter a). — Bzw.  $\text{Pt}(\text{CN})_4$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{CN})_2]$ . — Man fällt die Lsg. von  $\text{CoCl}_2$  in einem Gemisch von  $\text{NH}_3$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  mit  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$ . — Fleischrotes Kristallpulver. Verliert bei  $120^\circ$  wenig  $\text{NH}_3$ , bei  $160^\circ$  nur einige %. Beim starken Erhitzen unter weiterem  $\text{NH}_3$ -Verlust schön blau. Verglimmt bei beginnender Glühhitze langsam und hinterläßt 64.22% eines Gemenges von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  und Platin. W. KNOP u. G. H. E. SCHNEIDERMANN (*J. prakt. Chem.* 37, (1846) 461).*

$\beta$ ) *Mit 6 Mol. NH}\_3. — S. unter a).*

C. *Kobaltplatinrhodanide.*  $\alpha$ ) *Kobaltverbindungen.*  $\alpha$ ) *Kobaltplatorhodanid* [?]. —  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{SCN})_4$  fällt Kobaltosalze nicht. G. B. BUCKTON (*Chem. Soc. Quart. J.* 7, (1854) 22 [I]; *J. prakt. Chem.* 64, (1855) 76).

$\beta$ ) *Kobaltplatinrhodanid.*  $\text{CoPt}(\text{SCN})_6$ .  $\beta^1$ ) *Allein.* — Aus  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{SCN})_6$  und Kobaltosalzen, BUCKTON,  $\text{CoCl}_2$ . Trocknen bei  $120^\circ$ . PETERS (I, 182; *Ber.* 42, (1909) 4829). — Orangefarbig. BUCKTON; PETERS. Addiert ziemlich schnell, indem es dabei dunkelrot wird, im Eudiometer 14 Mol.  $\text{NH}_3$  (gef. 13.63 u. 13.80), behält davon in der Leere 10 (gef. 10.20 u. 9.949) und nimmt dann von neuem 4 Mol. (gef. 4.002 u. 3.852) auf. PETERS. Von  $\text{CH}_3\text{NH}_2$

werden langsam unter Violettfärbung aufgenommen 21 Mol. (gef. 20.99 u. 21.12 bzw. 20.99), in der Leere behalten (so grün) 6 Mol. (gef. 5.924 bzw. 6.338), in  $\text{NH}_3$  von neuem aufgenommen 15 Mol. (gef. 15.11 bzw. 14.84). W. PETERS (*Z. anorg. Chem.* 89, (1914) 199 [II]). Die entsprechenden Zahlen für die Aufnahme von  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  sind 18 Mol. (gef. 17.885 bzw. 17.86), 6 (gef. 6.130 bzw. 6.101), 11 (gef. 9.339 bzw. 11.70). PETERS (II, 205).

$\beta^2$ ) Mit Ammoniak. — S. unter  $\beta^1$ ).

$\beta^3$ ) Mit Methylaminen. — S. unter  $\beta^1$ ).

b) Kobaltiplatinirhodanid-Ammoniak.  $\text{Co}_2\text{Pt}_3(\text{SCN})_{18}, 12\text{NH}_3$ . — Bzw. Hexaminkobalti-(Luteokobalti-)Platinirhodanid.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Pt}(\text{SCN})_6]_3$ . — A. MIOLATI (*Z. anorg. Chem.* 23, (1900) 243). [*Ds. Handb.* V, 1, 327.]

D. Chlor enthaltende Verbindungen. D<sup>1</sup>. Verbindungen von Kobaltplatinchloriden mit organischen Stoffen. D<sup>1,a</sup>. Von normalen. a) Von Kobaltplatinchlorid,  $\text{CoCl}_2, \text{PtCl}_2$ .  $\alpha$ ) Mit 2 Mol.  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ . — S.  $[\text{Pt}\{\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2\}_2]\text{CoCl}_4$  bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken), S. 464.

$\beta$ ) Mit 4 Mol.  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4]\text{CoCl}_4$  bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken), S. 471.

b) Von Kobaltiplatochloriden.  $b^1$ ) Von  $2\text{CoCl}_3, 3\text{PtCl}_2$ .  $\alpha$ ) Mit 6 Mol.  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ . — Bzw. Triäthylendiaminkobalti-Chloroplatinat.  $[\text{Co en}_3]_2(\text{PtCl}_4)_3$ . — S. M. JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 39, (1889) 13). [*Ds. Handb.* V, 1, 333.]

$\beta$ ) Mit 2 Mol.  $\text{NH}_3$ , 4 Mol.  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$  und 4 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . — Bzw. 1.6-Aquo-ammin-diäthylendiaminkobalti-Chloroplatat.  $[(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)\text{Co}\{\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2\}_2]_2(\text{PtCl}_4)_2, 2\text{H}_2\text{O}$ . — Aus einer Lsg. des Bromids der Reihe auf Zusatz von  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ . — Hellbraune feine Kriställchen. Wegen der Schwerlöslichkeit nicht umkristallisierbar. — Gef. 7.74% Co, 39.41 Pt, 9.48 N (ber. 8.00, 39.63, 9.50). A. WERNER (*Ann.* 386, (1912) 191).

$b^2$ ) Von  $\text{CoCl}_3, \text{PtCl}_2$ . Mit 1 Mol.  $\text{NH}_3$  und 2 Mol.  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ . — Bzw. Chloroammin-diäthylendiaminkobalti-Chloroplatinat.  $[\text{Co en}_2(\text{NH}_3)\text{Cl}]\text{PtCl}_4$ . — JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 41, (1890) 457). [*Ds. Handb.* V, 1, 377.]

$b^3$ ) Von  $2\text{CoCl}_3, \text{PtCl}_2$ .  $\alpha$ ) Mit 4 Mol.  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ . — Bzw. Dichlorodiäthylendiaminkobalti-Chloroplatinat. Trans- und Cis-Salz. — S. M. JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 41, (1890) 440, 451). — [*Ds. Handb.* V, 1, 420, 418.]

$\beta$ ) Mit 4 Mol.  $\text{C}_3\text{H}_6(\text{NH}_2)_2$ . — Bzw. Trans-Dichlorodipropylendiaminkobaltchlorid-Platochlorid. —  $[\text{Co}(\text{PN}_2\text{Cl}_2)_2]\text{PtCl}_4$ . — WERNER u. FRÖHLICH (*Ber.* 40, (1907) 2232). — [*Ds. Handb.* V, 1, 1497.]

c) Von Kobaltiplatinchloriden.  $c^1$ ) Von  $2\text{CoCl}_3, 3\text{PtCl}_4$ .  $\alpha$ ) Mit 6 Mol.  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$  und 12 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . — Bzw. Triäthylendiaminkobalti-Chloroplatinat.  $[\text{Co en}_3]_2(\text{PtCl}_6)_3, 12\text{H}_2\text{O}$ . — JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 39, (1889) 12). [*Ds. Handb.* V, 1, 333.]

$\beta$ ) Mit 2 Mol.  $\text{NH}_3$ , 4 Mol.  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$  und 4 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . — Bzw. Trans-Aquo-ammin-diäthylendiaminkobalti-Chloroplatat.  $[(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)\text{Co}\{\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2\}_2]_2(\text{PtCl}_6)_2, 2\text{H}_2\text{O}$ . — Man gibt zur gesättigten abgekühlten Lsg. des Bromids einige Tropfen Eisessig, hierauf eine Lsg. von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , saugt ab, wäscht mit A. und Ae. und trocknet. — Dunkelbraunroter feinkristallinischer Nd. Swl. in W. — Gef. 6.89% Co, 34.27 Pt, 8.22 N (ber. 6.99, 34.63, 8.30). WERNER.

$\gamma$ ) Mit 4 Mol.  $\text{NH}_3$ , 4 Mol.  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$  und 12 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . — Bzw. Trans-Diäthylendiaminindiaminkobaltichlorid-Platinchlorid.  $[\text{Co en}_2(\text{NH}_3)_2]_2(\text{PtCl}_6)_3, 12\text{H}_2\text{O}$ . — WERNER (*Ann.* 351, (1907) 84). — [*Ds. Handb.* V, 1, 1461.]

$c^2$ ) Von  $\text{CoCl}_3, \text{PtCl}_4$ . Mit 1 Mol.  $\text{NH}_3$ , 2 Mol.  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$  und 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . — Bzw. Chloroammin-diäthylendiaminkobalti-Chloroplatinat.  $[\text{Co en}_2(\text{NH}_3)\text{Cl}](\text{PtCl}_6)_2, \text{H}_2\text{O}$ . — S. M. JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 41, (1890) 457). — [*Ds. Handb.* V, 1, 377.]

c<sup>3</sup>) Von  $2\text{CoCl}_3, \text{PtCl}_4$ . a) Mit 4 Mol. Alkylendiamin. — Bzw. Dichloroditkylendiaminkobalti-Chloroplateat.  $[\text{Co}(\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{NH}_2)_2)_2\text{Cl}_2]_2(\text{PtCl}_6)$ . —  $\alpha^1$ ) Mit  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ . — Trans- und Cis-Salz. — S. M. JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 39, (1889) 22 u. 41, (1897) 450). — [*Ds. Handb.* V, 1, 420 u. 418.]

$\alpha^2$ ) Mit  $\text{C}_3\text{H}_6(\text{NH}_2)_2$ . 1. Propylendiamin. — WERNER u. FRÖHLICH (*Ber.* 40, (1907) 2232). — [*Ds. Handb.* V, 1, 1497.]

2. Trimethylendiamin. — Man versetzt die Lsg. von 1 g des Chlorids der Reihe in 30 bis 35 ccm W. mit 1 bis 15 Tropfen konz. HCl und 20 bis 25 Tropfen  $\text{PtCl}_4$ -Lsg. (1:10), läßt über Nacht stehen, filtriert, wäscht mit W. und A. und trocknet im Exsikkator. — Grüne, in W. swl. Kristalle. — Gef. 11.67% Co, 19.66 Pt, 36.97 Cl, 11.35 N (ber. 12.24, 20.23, 36.82, 11.62). A. WERNER mit G. LINDENBERG (*Ann.* 386, (1912) 271).

$\beta$ ) Mit 8 Mol.  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ . — Bzw. Dichlorotetrapyridinkobalti-Chloroplatinat.  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4\text{Cl}_2]_2(\text{PtCl}_6)$ . — WERNER u. FEENSTRA (*Ber.* 39, (1906) 1544). [*Ds. Handb.* V, 1, 322.]

$\gamma$ ) Mit 4 Mol. Phenanthrolin. — Bzw. Trans-Dichlorodiphenanthrolinkobalti-Chloroplateat.  $[\text{Co}(\text{ph}_2\text{Cl}_2)(\text{PtCl}_6) \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ . — Man gibt  $\text{PtCl}_4$ -Lsg. zur wss. Lsg. des Chlorids der Reihe, wäscht mit W. und trocknet auf Thon. — Orangegelber amorpher pulvriger Nd. Wird bei 80° hellgelb. Wl. in Wasser. C. GEISSLER (*Über Phenanthrolin-Metall-Verbb.*, Dissert., Zürich (Borna-Leipzig) 1907, 48).

	Berechnet	GEISSLER. Gefunden	
Pt	14	14.1	13.9
Cl	25.5		25.6
H <sub>2</sub> O	10.5		10.5

D<sup>1, b</sup>. Von basischem Kobaltokobaltiplatochlorid. Mit Aethylendiamin.  $\text{Co}_3\text{Pt}_3(\text{OH})_4\text{Cl}_3 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . — Bzw. Tetraäthylendiamin-Diaquo-tetrolkobaltokobaltichlorid-Platochlorid.  $[\text{Co}_3(\text{OH})_4\text{en}_4(\text{OH}_2)_2]_2(\text{PtCl}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . — A. WERNER u. JANITSCH (*Ber.* 40, (1907) 4430). [*Ds. Handb.* V, 1, 1522.]

D<sup>2</sup>. Kobaltiplatinnitritchlorid-Aethylendiamin. a) Kobaltiplatonitritchlorid-Aethylendiamin.  $\text{Co}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4\text{Cl}_4 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ . — Bzw. Dinitrodiäthylendiaminkobalti-Chloroplatinat.  $[\text{Co}(\text{en}_2(\text{NO}_2)_2)_2(\text{PtCl}_6)]$ . — Trans- und Cis-Salz. — WERNER u. HUMPHREY (*Ber.* 34, (1901) 1732, 1725). [*Ds. Handb.* V, 1, 410, 408.]

b) Kobaltiplatininitritchlorid-Aethylendiamin.  $\text{Co}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4\text{Cl}_6 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ . — Bzw. Dinitrodiäthylendiaminkobalti-Chloroplatinat.  $[\text{Co}(\text{en}_2(\text{NO}_2)_2)_2(\text{PtCl}_6)]$ . — Trans- und Cis-Salz. — WERNER u. HUMPHREY (*a. a. O.*, 1732, 1725). [*Ds. Handb.* V, 1, 410, 408.]

D<sup>3</sup>. Kobaltiplatininitratchlorid-Phenanthrolin. Mit 2 Mol. Phenanthrolin. — Bzw. Cis-Dichlorodiphenanthrolinkobalti-Nitratchloroplateat.  $[\text{Co}(\text{ph}_2\text{Cl}_2)_2\text{Pt}(\text{NO}_3)_2\text{Cl}_2]$ . — Man verreibt eine wss. Aufschlammung des Nitrats der Reihe mit  $\text{PtCl}_4$ -Lsg., erwärmt auf dem Wasserbade, bis ein sichtbarer Umschlag der violetten Farbe in Braunviolett eintritt, filtriert, wäscht mit W. und trocknet auf Thon. — Grünlich graues amorphes in W. wl. Pulver. — Gef. 13.9% Pt, 14.8 Cl (ber. 13.6, 14.6). GEISSLER (*Dissert.*, 49).

D<sup>4</sup>. Kobaltiplatinisulfitchlorid-Aethylendiamin.  $\text{Co}_2\text{Pt}(\text{SO}_3)_2\text{Cl}_6 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . — Bzw. Sulfitodiäthylendiaminkobalti-Chloroplateat.  $[\text{SO}_3\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_2]_2\text{PtCl}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . — Aus der Lsg. des Chlorids der Reihe durch 20° ig.  $\text{PtCl}_4$ -Lsg. — Braune sternartige Kriställchen, deren Menge beim Stehen bedeutend zunimmt. Zwl. in k. W. H. W. zers.; ans der Lsg. gelbe feine filigranartige kobaltfreie Kristalle. A. WERNER mit M. POKROWSKA (*Ann.* 386, (1912) 81).

	WERNER mit POKROWSKA.		
	Berechnet	Gefunden	
Co	11.66	11.68	12.10
Pt	19.67	19.53	19.68
S	6.47	6.33	6.35
N	11.33	11.13	11.02

D<sup>5</sup>. *Kobaltiplatinchloridkarbonate - Ammoniak.* a) *Plato - Verbindung.*  $\text{Co}_2\text{PtCl}_4(\text{CO}_3)_2, 8\text{NH}_3$ . — Bzw. *Karbonatotetramminkobalti-Chloroplatinat.*  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{CO}_3)]_2(\text{PtCl}_4)$ . — S. M. JÖRGENSEN (*Z. anorg. Chem.* 2, (1892) 286). [*Ds. Handb.* V, 1, 450.]

b) *Platini-Verbindung.*  $\text{Co}_2\text{PtCl}_6(\text{CO}_3)_2, 8\text{NH}_3, 2\text{H}_2\text{O}$ . — Bzw. *Karbonatotetramminkobalti-Chloroplatinat.*  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{CO}_3)]_2(\text{PtCl}_6), 2\text{H}_2\text{O}$ . — JÖRGENSEN. [*Ds. Handb.* V, 1, 450.]

D<sup>6</sup>. *Kobaltiplatochloridacetat-Ammoniak.*  $\text{CoPtCl}_4(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2, 5\text{NH}_3$ . — Bzw. *Acetatopentamminkobalti-Chloroplatinat.*  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{O}.\text{COCH}_3)](\text{PtCl}_4)$ . — A. WERNER (*Ber.* 40, (1907) 4111). [*Ds. Handb.* V, 1, 1483.]

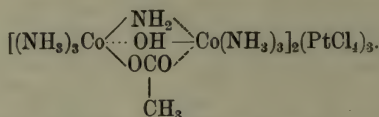
D<sup>7</sup>. *Kobaltiplatinchloridoxalate - Ammoniak.* a) *Plato - Verbindung.*  $\text{Co}_2\text{PtCl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2, 8\text{NH}_3, 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . — Bzw. *Oxalotetrammin-(Tetramminoxalopurpureo-)kobalti-Chloroplatinat.*  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{C}_2\text{O}_4)]_2(\text{PtCl}_4), 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . — S. M. JÖRGENSEN (*Z. anorg. Chem.* 11, (1896) 433). [*Ds. Handb.* V, 1, 452.]

b) *Platini-Verbindungen.* α)  $\text{Co}_2\text{Pt}_2\text{Cl}_{12}\text{C}_2\text{O}_4, 10\text{NH}_3, 8\text{H}_2\text{O}$ . — Bzw. *Aquopentamminkobalti-(Pentamminrosekobalti-)Oxalatchloroplatinat.*  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OH}_2)]_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{PtCl}_6), 6\text{H}_2\text{O}$ . — JÖRGENSEN (*a. a. O.*, 427). [*Ds. Handb.* V, 1, 349.]

β)  $\text{Co}_2\text{PtCl}_6(\text{C}_2\text{O}_4)_2, x\text{NH}_3, y\text{H}_2\text{O}$ . β<sup>1</sup>) *Mit 8 Mol. NH<sub>3</sub> und 1 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Bzw. *Oxalotetrammin (Tetramminoxalopurpureo)kobalti-Chloroplatinat.*  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{C}_2\text{O}_4)]_2(\text{PtCl}_6), \text{H}_2\text{O}$ . — JÖRGENSEN. [*Ds. Handb.* V, 1, 453.]

β<sup>2</sup>) *Mit 10 Mol. NH<sub>3</sub> und 2 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Bzw. *Oxalopentammin (Oxalopurpureo)kobalti-Chloroplatinat.*  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{C}_2\text{O}_4)]_2(\text{PtCl}_6), 2\text{H}_2\text{O}$ . — JÖRGENSEN (*a. a. O.*, 427). [*Ds. Handb.* V, 1, 398.]

D<sup>8</sup>. *Kobaltiplatoamidochloridacetat - Ammoniak. Basisch.*  $\text{Co}_4\text{Pt}_5(\text{OH})_2(\text{NH}_2)_2\text{Cl}_{12}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2, 12\text{NH}_3$ . — Bzw. *Hexammin-μ-amino-ol-acetato-dikobaltichloroplatinat,*



— Durch Verreiben des Jodids der Reihe mit feuchtem  $\text{AgCl}$  und Vermischen des Chlorids mit  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ . — Hellrote stark glänzende Kriställchen. — Gef. 14.5% Co, 36.9 Pt, 3.01 C (ber. 14.46, 36.62, 2.97). A. WERNER mit J. FÜRSTENBERG (*Ann.* 375, (1910) 102).

D<sup>9</sup>. *Kobaltiplatinchloridrhodanide - Ammoniak.* a) *Plato - Verbindung.*  $\text{CoPtCl}_4(\text{SCN}), 5\text{NH}_3$ . — Bzw. *Isorhodanatopentamminkobalti-Chloroplatinat.*  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{SCN})](\text{PtCl}_4)$ . — WERNER u. MÜLLER (*Z. anorg. Chem.* 22, (1900) 109). [*Ds. Handb.* V, 1, 389.]

b) *Platini-Verbindung.*  $\text{CoPtCl}_6(\text{SCN}), 5\text{NH}_3$ . — Bzw. *Isorhodanatopentamminkobalti-Chloroplatinat.*  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{SCN})](\text{PtCl}_6)$ . — WERNER u. MÜLLER. [*Ds. Handb.* V, 1, 389.]

E. *Kobaltoplatinibromidcyanid.*  $\text{CoPtBr}_2(\text{CN})_4, 5(?)\text{H}_2\text{O}$ . — Bzw. *Bromplatinidcyanokobalt.*  $\text{Co}(\text{CN})_4.\text{PtBr}_2, 5\text{H}_2\text{O}$ . — Aus dem Ba-Salz und  $\text{CoSO}_4$  in sehr verd. Lsg. — Rötliche kleine mkr. kubische, wohl reguläre Kristalle. Häufige Zwillingsbildung. Gibt nahe 145° Br ab, während das  $\text{H}_2\text{O}$  noch etwa zur Hälfte gebunden bleibt. Wl. selbst in Alkohol. N. O. HOLST (*Lunds Årsskr.* [II] 10, (1873) VI, 34).

	Berechnet	HOLST. Gefunden	
Co	9.67	9.98	
Pt	32.30	32.05	
Br	26.23	25.27	25.12

F. *Kobaltiplatinchloridbromide-Aethylendiamin*. a) *Plato-Verbindung*. Mit Ammoniak.  $\text{CoPtCl}_4\text{Br}\cdot\text{NH}_3\cdot 2\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ . — Bzw. *Cis-Bromo-ammin-diäthylendiaminkobaltchloroplatat*.  $[\text{Br}(\text{NH}_3)\text{Co}\{\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2\}_2]\text{PtCl}_4$ . — Aus der Lsg. des Bromids der Reihe durch konz.  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  beim Stehen. — Rötlichbraune, stark flimmernde in W. fast unl. Blättchen. A. WERNER (*Ann.* 386, (1912) 182). [Analysen fehlen.]

b) *Platini-Verbindung*.  $\text{Co}_2\text{PtCl}_6\text{Br}_4\cdot 4\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . — Bzw. *Trans-dibromodiäthylendiaminkobalti-Chloroplatinat*.  $[\text{Coen}_2\text{Br}_2]_2(\text{PtCl}_6)\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . — JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 41, (1890) 446). [*Ds. Handb.* V, 1, 435.]

IV. *Platin, Kobalt und die übrigen Metalle*. A. *Kobaltiplatinchloridchromat-Ammoniak*.  $\text{Co}_2\text{Pt}_2\text{Cl}_{12}(\text{CrO}_4)_2\cdot 12\text{NH}_3$ . — Bzw. *Hexamminkobalti-(Luteokobalti-Chloroplatinat)chromat*.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{CrO}_4)(\text{PtCl}_6)_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . — GIBBS (*Proc. Am. Acad.* 11, (1876) 28). [*Ds. Handb.* V, 1, 327.]

B. *Kobaltitriamminplatinwolframat* [?]. — S. bei  $9\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{PtO}_2\cdot 20\text{WO}_3$  [S. 886].

C. *Kobaltitriamminplatinimolybdat* [?]. — S. unter  $3(\text{NH}_4)_2\text{O}\cdot 2\text{PtO}_3\cdot 8\text{MoO}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$  [S. 888].

D. *Platinkobalteisen*. — Für das System gilt dasselbe wie für Pt-Ni-Fe [S. 946]. JÄNECKE.

E. *Platin, Kobalt und Nickel*. a) *Platinkobaltnickelchrom*. — Mechanisch gut bearbeitbar und chemisch widerstandsfähig. W. u. R. BORCHERS (*D. R.-P.* 278 9003 (1913); C.-B. 1914 II, 1083).

b) *Platinkobaltnickelmolybdänchrom*. — Wie a). BORCHERS.

## Platin und Kupfer.

A. *Platinkupfer*. a) *Das System*. — Nach den thermischen Unters.-Ergebnissen ( $t_1^\circ$  Beginn,  $t_2^\circ$  Ende der Kristallisation):

% Pt	0	10	20	30	40	50	60	70	100
$t_1^\circ$	1080	1131	1146	1189	1257	1308	1388	1495	1744
$t_2^\circ$		1095	1108	1142	1195	1247	1330	1443	

bilden Pt und Cu bis zu 70% Pt eine lückenlose Reihe von Mischkristallen, die wahrscheinlich bis zu reinem Pt hinaufreicht. Auch durch die mkr. Struktur bewiesen. [Näheres und Abbildungen im Original.] Die Schmelzen neigen bei der ersten Kristallisation viel weniger zu Unterkühlungen als nach wiederholtem Erhitzen. FR. DOERINGKEL (*Z. anorg. Chem.* 54, (1907) 336). Es sind also keine Verb. vorhanden. G. TAMMANN (*Z. anorg. Chem.* 55, (1907) 293). Die etwas (wohl durch Unterkühlungen) unregelmäßige Kurve dürfte nicht vollkommen dem Gleichgewichte entsprechen, da die Legierungen nicht homogen waren. K. BORNEMANN (*Metall.* 6, (1909) 333; *Die binären Metalllegierungen*, Halle 1909, 43). Die auf At.-% bezogenen Kurven für das Erstarrten und Verflüssigen sind beide konvex nach oben. Das Schmelzintervall der Mischung gleicher At.-Prozente liegt bei 1560° bis 1510°. E. JÄNECKE (*Z. physik. Chem.* 67, (1909) 671). Das Vorhandensein nur einer Kristallart (feste Pt-Cu-Lsg.) wird bei 5% bis 21% Cu bestätigt durch die von BARUS [s. unter b)] bestimmten Temp.-Koeffizienten der elektrischen Leitfähigkeit. W. GUERTLER

(*Metallographic, Berlin 1912, I, 112*). — Aetzungen mit  $\text{HNO}_3$  ergeben tiefe Furchen zwischen kissenartig hervorragenden Kristallen. Bei 2% Pt ist das Maschenwerk u. Mk. recht grob (80  $\mu$ ), bis 10% feiner als bei der Ag-Legierung mit 10% Au, bei 20% so fein, daß das Gefüge feinkörnig erscheint. H. BEHRENS (*Das mkr. Gefüge der Metalle u. Legier., Hamburg u. Leipzig 1894, 42*).

b) *Einzelheiten über die Legierungen.* — Pt legiert sich mit Cu in sämtlichen Verhältnissen. C. KRUG (*Die Platinkupferlegierungen, Dissert., Leipzig (Berlin) 1903, 10*). Die Vereinigung erfolgt bei Weißglut. A. F. GEHLEN (*Schw. 20, (1817) 353*). Man schm. gleiche Teile vor dem Knallgasgebläse. E. D. CLARKE (*Gilb. 62, (1819) 339*). Man schm. Cu auf Kohle vor dem Lötrohr, träge Pt-Blechschnitzel in die fl. Metallkugel ein und bläst weiter bis zum Gleichmäßigwerden (leicht). So mit 90 bis 99% Cu. CL. WINKLER [nach Verss. von W. OHL] (*Z. anal. Chem. 13, (1874) 369*). Man erhält  $\frac{1}{2}$  Min. fl. und läßt allmählich erkalten. Bei mehr als 10% Pt muß die Knallgasflamme verwendet werden. KRUG (*Dissert., 17*). Diese benutzt für platinreiche Legierungen auch BARUS. [Vgl. bei Platinblei, S. 928.] Die A.-Flamme genügt nicht. Feuererscheinung beim Schmelzen von Cu-Draht auf Platin. J. MURRAY (*Edinb. phil. J. 4, (1821) 203*). [vgl. a. *J. Franklin Inst. 1, (1826) 316*.] Man schm. chemisch reines Pt und Cu in Porzellanröhren aus schwer schmelzbarem Porzellan im Kohlenrohrkurzschlußofen in einer Atm. von sauerstofffreiem N zusammen. DOERINCKEL.

Legierungen mit 4% Pt sind rosenrot, mit 10% bis 12% Pt bronzeartig, mit 15% bis 20% goldähnlich, mit 50% Pt hellgrau, von 75% Pt an kaum von der Farbe des reinen Pt unterscheidbar, KRUG (*Dissert., 11*; genaue Zahlen s. 20); schon bei 40% Pt rein weiß, DOERINCKEL; bei 50% Pt blaßgelb, goldähnlich, CLARKE; bei 26 T. Cu auf 1 T. Pt rosenrot. GEHLEN. Spröder und weniger dehnbar als Cu. Dienen zur Herst. von Metallspiegeln und optischen Instrumenten. KRUG (*Dissert., 11*). Weich; außerordentlich zähe. Härte 3 bis 4. DOERINCKEL. Bei 26 T. Cu auf 1 T. Pt geschmeidig, von feinkörnigem Bruche. GEHLEN. Bei 50% Pt an spez. Gew. dem Au ähnlich, dehnbar, leicht feilbar. CLARKE. Bei 90 bis 99% Cu etwas spröde. WINKLER (*a. a. O., 371*). — Leicht flüchtig. CLARKE. Die Schmelzen, besonders die mit mehr als 10% Pt spratzen leicht beim Erstarren. KRUG (*Dissert., 20*). Pt erhöht die Löslichkeit des H in geschm. Kupfer, A. SIEVERTS (*Z. Elektrochem. 16, (1910) 707*), A. SIEVERTS u. W. KRUMBHAAR (*Ber. 43, (1910) 1681*); setzt die des  $\text{SO}_2$  herab, mehr als Au und noch mehr als Silber. A. SIVERTS u. E. BERGNER (*Z. physik. Chem. 82, (1913) 257*). — Thermo-EMK. von geschm. Pt gegen eine Legierung mit 5% Cu bei  $0^\circ$  bis  $1500^\circ = -1.3 \text{ t} - 0.0024 \text{ t}^2$ . LE CHATELIER (*Compt. rend. 102, 819; Wied. Ann. Beibl. 10, (1886) 416*). Spez. elektrischer Widerstand bei  $0^\circ$  ( $s_0$ ) und seine Temp.-Koeffizienten ( $\alpha$ ) von Legierungen verschiedener D. nach C. BARUS (*Am. J. sci. (Sill.) [3] 36, (1888) 434*):

D $^\circ$ .	20.68	20.60	18.80	20.92	19.56
$s_0$	31.8	33.6	63.6	25.3	53.6
$10^3 \times \alpha_0^{100}$	0.89	0.80	0.20	1.27	0.29
$10^3 \times \alpha_0^{357}$	0.83	0.72	0.20	1.14	0.16

[Folgerungen hieraus s. unter a.)]

Sehr widerstandsfähig gegen oxydierende Einflüsse. KRUG (*Dissert., 11*). Bei 50% Pt luftbeständig. CLARKE. —  $\text{HNO}_3$  [über ihre Einw. s. a. unter a)] ätzt Legierungen bis zu 50% Pt, DOERINCKEL; löst aus Legierungen mit 90 bis 99% Cu neben diesem (grüne bis gelbgrüne Lsgg.) auch Pt teilweise

und scheidet den andern Teil als sehr fein verteiltes Metall ab, das sich langsam absetzt. Aus Legierungen mit p% Cu werden x% Pt gel. von:

p% Cu	HNO <sub>3</sub> von D. 1.398				HNO <sub>3</sub> von D. 1.298			
	90.24	95.56	97.80	99.00	89.89	95.22	97.57	98.86
x% Pt	45.60	36.01	51.78	52.00	26.57	33.87	40.32	41.27
Durchschnitt	46.35				35.56			

p% Cu	HNO <sub>3</sub> von D. 1.190				rauchende HNO <sub>3</sub> von D. 1.298		
	90.61	95.61	97.38	99.00	89.80	94.78	
x% Pt	11.19	14.28	30.37	37.03	51.16	40.81	
Durchschnitt	23.22				45.98		

WINKLER. Die Löslichkeit des Pt wird durch die Konz. und Menge der HNO<sub>3</sub> nicht beeinflusst, wohl aber durch die Dauer der Einw. [Zahlen im Original]. KRUG (*Dissert.*, 22). Während die größere Menge des Cu durch HNO<sub>3</sub> leicht herausgelöst wird, bleibt selbst nach mehrstündigem Kochen ein Teil des Cu ungelöst, sodaß dieser wohl als chemische Verb. [s. unter c)] vorhanden ist. KRUG (*Dissert.*, 24, 27). Sd. HNO<sub>3</sub> von D. 1.201 greift Legierungen mit ungefähr 1.50% bis 42% Pt schnell an unter Zurücklassung eines schwarzen, sich schnell absetzenden Rückstands, wobei wechselnde Mengen Pt gelöst werden; Legierungen mit etwa 50% Pt sehr wenig (die Säure wird hellblau; die Legierungen behalten ihre weiße Farbe und zerfallen nicht); solche mit 75% Pt nicht (Säure farblos). Die Zahlenwerte [s. das Original] weichen bei verschiedenen Verss. stark voneinander ab. KRUG (*Dissert.*, 19).

c) Verbindungen[?]. α) *Allgemeines*. — [Bestehen nach der thermischen Analyse (vgl. unter a)] nicht.] Cu führt Pt in eine Verb. über, die unl. in HNO<sub>3</sub>, l. in anderen Mitteln ist. A. VON DER ROFF (*Eine Unters. über die Oxydation des Pt durch HNO<sub>3</sub>*, ... *Dissert.*, Berlin 1900, 19).

β) PtCu[?]. — Bildet sich, wenn man Pt und Cu legiert, und wird dann in überschüssigem Cu gel. Für diese Annahme spricht das mkr. Gefüge der Legierungen [Abbildungen im Original]. Behandelt man eine Pt-Cu-Legierung 35 Stunden lang unter Luftabschluß und Durchleiten von H mit sd. HCl (D. 1.124), so hinterbleibt ein Rückstand mit 77.78% Pt und 22.22% Cu, woraus sich ber. Pt:Cu = 1:1.13. Erhitzt man an der Luft, so bildet sich CuCl<sub>2</sub> und dieses löst dann auch [Zahlen im Original] das Pt, sodaß allmählich die gesamte Legierung verschwindet. KRUG (*Dissert.*, 32, 34, 36).

B. *Cupriplatonitrite*. a) *Normal*. CuPt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O. — Aus der Mutterlauge von b). — Lebhaft grüne sehr kleine Nadeln. Bei 100° völlig zers. Sll. in W. grün. L. F. NILSON (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 33, (1876) VII, 27 [I]; *Nova Acta Upsal.* [3] 9<sup>a</sup>, (1877) XV, 73 [II]; *J. prakt. Chem.* [2] 16, (1877) 260 [III]).

b) *Basisch*. CuO<sub>3</sub>CuPt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>·18H<sub>2</sub>O. — Durch starke Konz. der durch Zers. von BaPt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub> mit CuSO<sub>4</sub> erhaltenen Lsg. Abpressen. — Goldgelbe äußerst feine konzentrisch angeordnete Nadeln. Bei 100° unter Entw. röthelber Dämpfe zers. Lösen in W. zers. unter B. einer grünen Fl. und eines dunklen Niederschlags. NILSON (I; II, 72; III).

a)	Berechnet	NILSON.		b)	Berechnet	NILSON.	
		Gefunden				Gefunden	
Cu	12.71	11.88		Cu	14.00	14.29	
Pt	39.64	40.49		Pt	34.14	35.09	
CuO + Pt	55.55	55.37		CuO + Pt	52.41	52.98	

C. *Platin, Kupfer und Schwefel*. a) *Cupriplatonisulfid*. 2CuS<sub>2</sub>PtS<sub>2</sub>, PtS<sub>2</sub>. Bzw. *Dicupriplatosulfoplatinat*. [(CuS<sub>2</sub>(PtS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)PtS<sub>2</sub>]. — Man übergießt frisch bereitetes 2Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>PtS<sub>2</sub> mit verd. CuSO<sub>4</sub>-Lsg. bei möglichstem Luftabschluß.

filtriert nach längerer Einw. die Kristalle ab, wäscht mit k. W. und trocknet bei gelinder Wärme auf dem Wasserbade. — Haufen dunkelblaugrauer schwach glänzender Pseudomorphosen nach dem Na-Salz. Bei gewöhnlicher Temp. luftbeständig. Verglimmt beim Erhitzen unter Luftzutritt wie Zunder unter Entw. von  $\text{SO}_2$  und  $\text{SO}_3$  zu einem schwarzgrauen Gemenge von Pt und  $\text{CuO}$ . Gibt an sd.  $\text{HCl}$  und  $\text{HNO}_3$  das Cu ab mit Hinterlassung dunkelstahlgrauer Nadeln. Selbst sd. Königswasser zers. nur unvollständig. R. SCHNEIDER (*Pogg.* 138, (1869) 661; *J. prakt. Chem.* [2] 2, (1870) 164).

SCHNEIDER.			
2Cu	127.0	13.93	14.03
3Pt	592.2	64.99	63.51
6S	192.0	21.08	20.55
$\text{Cu}_2\text{Pt}_3\text{S}_6$	911.2	100.00	

b) *Cupriplatosulfit-Ammoniak*.  $\text{CuPt}(\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . — S.  $\text{CuSO}_4$ , trans- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{SO}_3]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  bei den Diamminplatosalzen (Platiaken), S. 528.

D. *Platin, Kupfer und Halogene*. D<sup>1</sup>. *Platin, Kupfer und Chlor*. a) *Cupriplatinchloride*. a<sup>1</sup>) *Cupriplatochlorid*. *Cuprichloroplatin*.  $\text{CuPtCl}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . — Man sättigt unreine  $\text{H}_2\text{PtCl}_4$  mit  $\text{CuCO}_3$ , dampft ein, nimmt mit W. auf und läßt kristallisieren. — Olivenbraune, beinahe schwarze Kristalle von der Form der Co-Verb. [s. 947]. Luftbeständig. Schm. bei  $100^\circ$  im Kristallwasser und gibt dabei 5 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  [s. die Analysen] ab. Sll. in Wasser. NILSON (I, 15; II, 31; *J. prakt. Chem.* [2] 15, (1877) 276).

NILSON.				
Cu	63.5	12.41	11.25	11.97
Pt	198.0	38.71	39.00	38.55
4Cl	142.0	27.76	} 30.16	30.25
$\text{H}_2\text{O}$	18.0	3.52		
$5\text{H}_2\text{O}$	90.0	17.60	18.59	19.23
$\text{CuPtCl}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	511.5	100.00	100.00	100.00

a<sup>2</sup>) *Cupriplatinchlorid*. *Bzw. Cuprochloroplatinat*.  $\text{CuPtCl}_6$ . a) *Wasserfrei*. — Aus  $\beta$ ) bei  $180^\circ$ . — Dunkelbraun. —  $\text{NH}_3$  wird im Eudiometer schnell zu 18 Mol. (gef. 18.01 u. 18.11) unter kornblumenblauer Färbung aufgenommen, in der Leere zu 6 Mol. (gef. 5.957 u. 6.056) festgehalten, wobei das Prod. grünblau wird, und dann im Eudiometer wieder zu 12 Mol. (gef. 12.28 u. 12.29) addiert. [Spektographische Untersuchung des Prod. mit 12 Mol.  $\text{NH}_3$  im Vergleich zu  $\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$  s. im Original.] W. PETERS (*Ber.* 42, (1909) 4831; *Z. anorg. Chem.* 77, (1912) 176 [I]). Von den Methylaminen gibt bei derselben Behandlung  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ , das unter Kornblumenblaufärbung schnell aufgenommen wird, während in der Leere ein dunkelgrünes Prod. bleibt, entsprechend die Zahlen 17 (gef. 17.40, 17.02 u. 17.14), 12 (gef. 11.97), 5 (gef. 5.110);  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ : 12 (gef. 11.86), 6 (gef. 6.139), 6 (gef. 6.227);  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ : 2 (gef. 2.046 u. 2.044), 2 (gef. 1.748 u. 2.108), 0. W. PETERS (*Z. anorg. Chem.* 89, (1914) 198, 204, 206 [II]).

$\beta$ ) *Mit 6 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$* . — Darst. wie bei der Mg-Verb. [s. 864], am besten in der Leere. — Blaß olivengrüne Kristalle von der Form des Mg-Salzes. Verwittert in der Leere bei zu langem Verweilen darin und färbt sich grüngrau. VON BONSORFF (*Pogg.* 17, (1829) 250; 19, (1830) 337). Blaugrüne Nadeln. PETERS. Gewöhnlich bräunlichgrüne kleine gestreifte Prismen. Trigonal.  $\alpha = 112^\circ 2'$  ( $a:c = 1:0.5219$ ). Prismen von a {101} mit r {100}.  $(100):(010) = 53^\circ 7'$ . H. TOPSÖE (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* 1868, 154; *Arch. phys. nat.* [2] 35, (1869) 58 [I]). S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* 1906, I, 563). D. 2.734; Mol.-Vol. 212.8. TOPSÖE (*Arch. phys. nat.* [2] 45, (1872) 223 [II]). — In w. Winterluft haltbar, in Sommerluft



zerfließlich. VON BONDORFF. Ungemein zerfließlich. Verliert bei 110° 4 Mol. H<sub>2</sub>O (gef. 13.13%, ber. 12.36). TOPSÖE (I). Formaldehyd oder Ameisensäure scheidet beim Kochen nur Spuren Pt ab. PETERS (I, 4829, 4834, bzw. 176, 185). — Gef. im Mittel 11.98% Cu, 33.32 Pt, 36.12 Cl (ber. 10.90, 33.90, 36.57). TOPSÖE.

b) *Cuprihydroxychloroplatinat*. α) *Cupritetrachloroplatinat*. CuPt(OH)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>. — Wird wie die Zn-Verb. [S. 905] erhalten. [Nähere Angaben fehlen.] A. MIOLATI (Z. anorg. Chem. 22, (1900) 458).

β) *Cupripentachloroplatinat*. CuPt(OH)Cl<sub>5</sub>(?) — Konnte nicht erhalten werden. A. MIOLATI u. I. BELLUCCI (Z. anorg. Chem. 26, (1901) 219).

c) *Cupriplatinchloride-Ammoniak*. c<sup>1</sup>) *Cupriplatochlorid-Ammoniak*. CuPtCl<sub>4</sub>, 4NH<sub>3</sub>. α) *Tetramminplato-cuprichlorid*. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]CuCl<sub>4</sub>. — S. bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken), S. 441.

β) *Tetrammincupriplatochlorid bzw. -chloroplatooat*. [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]PtCl<sub>4</sub>. — 1. Man gießt in konz. Lsgg. H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> zu CuCl<sub>x</sub>NH<sub>3</sub>. E. MILLON u. A. COMMAILLE (Compt. rend. 57, (1863) 822; Bull. soc. chim. [2] 1, (1864) 357 [I]). — 2. Man löst CuCl (leicht) in H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> und fällt mit NH<sub>3</sub>, wobei sich zuerst Cu(OH)<sub>2</sub>, das sich bei überschüssigem NH<sub>3</sub> wieder löst, und dann die Verb. abscheidet. J. THOMSEN (Danske Vidensk. Selsk. Forh. 1867; J. B. 1868, 278; Ber. 2, (1869) 669). — 3. Man versetzt wss. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> in Anteilen mit ammoniakalischer Cuprisalz-Lsg. So am reinsten und schönsten. THOMSEN. — Violetter bis grauer kristallinischer Nd. aus vierseitigen Prismen. Trocken sehr beständig. MILLON u. COMMAILLE (I); THOMSEN. Bei 150° unverändert; bei höherer Temp. entweichen NH<sub>4</sub>Cl, HCl und N, während CuCl und Pt zurückbleiben. THOMSEN. — Fast unl. in W.; wird erst durch langes Waschen teilweise zers. MILLON u. COMMAILLE (I); THOMSEN. Unl. in Alkohol. MILLON u. COMMAILLE (I). — KOH färbt grün, entwickelt reichlich NH<sub>3</sub> und bildet beim Kochen einen braunen Körper, der nach dem Waschen und Trocknen beim Erhitzen im Rohr verpufft, mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Stickstoff entwickelt, an Ammoniak CuO abgibt und etwa die Zus. CuO, PtO, NH<sub>3</sub> hat (gef. 26.37% CuO, 64.71 PtO, 6.54 NH<sub>3</sub>; ber. 25.6, 68.92, 5.48). Bei sehr langem Kochen mit KOH unter Luftabschluß bildet sich auch ein brauner verpuffender Körper, aber von anderer Zus. NH<sub>3</sub> gibt beim Kochen unter Luftabschluß eine blaue Lsg. und einen braunen kupferfreien Körper, der PtO, 2NH<sub>3</sub> enthält und CO<sub>2</sub> aus der Luft anzieht. Die blaue Lsg. entfärbt sich beim Kochen unter Abscheidung eines schwarzen (91.82% CuO, 2.84 Pt, 4.63 NH<sub>3</sub> enthaltenden) Körpers. Das farblose Filtrat liefert beim Verdampfen zur Trockne einen Rückstand von NH<sub>4</sub>Cl und [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>. E. MILLON u. A. COMMAILLE (Ann. Chim. Phys. [4] 3, (1864) 316 [II]). — H<sub>2</sub>S fällt aus dem in W. verteilten Salz zuerst das Cu als CuS. Selbst wenn sehr wenig nicht zers. Salz vorhanden ist, weist die Fl. keinen freien H<sub>2</sub>S auf; sie ist alkal. und enthält (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>. Bei weiterem Zuleiten von H<sub>2</sub>S und Erwärmen wird auch das gesamte Pt gefällt, sodaß die Fl. dann nur noch NH<sub>4</sub>Cl enthält. THOMSEN. — Ll. [?, S. M. JÖRGENSEN (ds. Handb., 6. Aufl., III, 1388)] in verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wirkt sehr heftig ein unter Abscheidung eines braunen, bei Zugabe von W. verschwindenden Pulvers. MILLON u. COMMAILLE (II). Ll. beim Erwärmen in verd. HCl. Aus dieser Lsg. fällt NH<sub>3</sub> die Verb. wieder, und zwar reiner, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bei vorsichtigem Zusetzen fast das gesamte Cu als basisches Cuprichlorid, während das rote Filtrat (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> enthält. THOMSEN.

			THOMSEN.	MILLON u. COMMAILLE (II).
Cu	63.5	13.47	13.26	13.65
Pt	198	41.99	42.25	41.24
4Cl	142	30.12	29.79	29.96
4NH <sub>3</sub>	68	14.42	14.36	13.66
CuPtCl <sub>4</sub> .4NH <sub>3</sub>	471.5	100.00	99.66	98.51

c<sup>2</sup>) *Cupriplatinichlorid-Ammoniake.* CuPtCl<sub>6</sub>, 6 bzw. 18NH<sub>3</sub>. — S. unter a<sup>2</sup>, a) auf S. 958.

D<sup>2</sup>. *Cupriplatinbromid. Bzw. Cupribromoplatinat.* CuPtBr<sub>6</sub>.8H<sub>2</sub>O. — Entsprechend D<sup>1</sup>, a<sup>2</sup>, β). — Braune große Tafeln mit nicht spiegelnden Flächen. Rhombisch (?). a : b : c = 0.744 : 1 : 1.009 (korr.). Tafeln von b {010} mit m {110} und q {011}. (110) : (010) = \*53° 24' : (011) : (010) = \*44° 46'. [S. a. GROTH (a. a. O., 565).] Die Kristalle sind äußerst zerfließlich und krist. nur aus syrupdicker Fl. Wird bei 100°, indem es zu braunrotem Pulver zerfällt, wasserfrei. — Gef. (im Mittel) 6.89% Cu, 22.40 Pt, 54.43 Br, 15.25 H<sub>2</sub>O (ber. 7.17, 22.36, 54.21, 16.26). TOPSÖE (I, 144).

D<sup>3</sup>. *Cupriplatinnitritjodid.* — Wahrscheinlich basisch. — Eine durch Zers. von CuSO<sub>4</sub> mit BaPt(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>J<sub>2</sub> bei gewöhnlicher Temp. erhaltene Lsg. scheidet an der Luft und in der Leere ein schwarzes Prod. an der Oberfläche und an den Gefäßrändern ab, bis man endlich aus der konz. Lsg. ein Salz in grünen kleinen vierseitigen Prismen, hauptsächlich als Ausblühung an den Gefäßrändern erhält. Es ist innig mit dem schwarzen Nd. gemischt, enthält aber Cu, Pt, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Jod. L. F. NILSON (Nova Acta Upsal. [3] 10, (1879) XVI, 24; Ber. 11, (1878) 879; J. prakt. Chem. [2] 21, (1880) 193).

E. *Platin, Kupfer und Kohlenstoff.* a) *Cupriplatooxalat.* CuPt(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O. — Cu<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.Pt.6H<sub>2</sub>O. — Darst. s. S. 336. — Dunkelgraubraune kleine stabförmige Kristalle. Gibt über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3 Mol. H<sub>2</sub>O (gef. 9.04%, ber. 9.96) ab. — Gef. 11.19% Cu, 35.46 Pt (ber. 11.62, 35.98). H. G. SÖDERBAUM (Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh. 42, (1885) X, 35).

b) *Cupriplatincyanide.* b<sup>1</sup>) *Cupriplatoocyanide.* α) CuPt(CN)<sub>4</sub>. — KPt(CN)<sub>4</sub> gibt mit Cuprisalzen einen grünblauen sehr starken Nd. GMELIN. — Vgl. a. unter β). — 1. Man fällt wss. CuSO<sub>4</sub> mit K<sub>2</sub>Pt(CN)<sub>4</sub> und trocknet bei 120°, B. QUADRAT (Ann. 70, (1849) 307 [II]), setzt zu einer Platoocyanid-Lsg. (die analysierte Verb. aus dem angeblichen K<sub>12</sub>Pt<sub>5</sub>(CN)<sub>22</sub> dargestellt) ein Cuprisalz, filtriert den voluminösen, bald blau-, bald gelbgrünen Nd., der sich bei überschüssigem Cuprisalz in 24 Stunden klar absetzt, beim Vers. des Waschens durch Dekantieren sich aber fein verteilt, wäscht (schwierig wegen der gelatinösen Beschaffenheit) und trocknet. Zur Analyse bei 150° bis 180° zu trocknen, da die Verb. hartnäckig hygroskopische Feuchtigkeit festhält. A. SCHAFAŘIK (Ber. Wien. Akad. [II] 17, (1855) 57; J. prakt. Chem. 66, (1855) 412. — 2. Aus KNaPt(CN)<sub>4</sub> und CuCl<sub>2</sub>. Man trocknet bei 100°. W. PETERS (Z. anorg. Chem. 77, (1912) 169) [I]. — Hellgrün [frisch gefällt], mit denselben Eigenschaften wie β). QUADRAT. Gras- bis lauchgrüne glänzende Bruchstücke [getrocknet] von matt berggrünem Pulver. SCHAFAŘIK. Grün. PETERS. Wird beim Glühen in verschlossenen Gefäßen tiefer grün, dann unter Entw. von CN braun und verglimmt schließlich bei Luftzutritt zu einem schwarzen Pulver. Dieses besteht wohl aus CuO und Platin. Sd. HNO<sub>3</sub> zieht kaum sämtliches Cu aus. Wiederholtes Abrauchen mit HNO<sub>3</sub> macht den geglühten Pt-Schwamm dicht. SCHAFAŘIK. Mineralsäuren wirken nicht ein, Alkalien und alkal. Erden zers. leicht unter Abscheidung von CuO. Cl bildet in der wss. Aufschwemmung sehr langsam grüne glänzende Kristalle von Cupriplatochloridecyanid. SCHAFAŘIK. Verhalten gegen NH<sub>3</sub> s. unter c, γ<sup>1</sup>).

	SCHAFAŘIK.		QUADRAT.	
Cu	44	17.49		17.30
Pt	198	54.10	55.98	54.20
4CN	104	28.41		28.03
CuPt(CN) <sub>4</sub>	366	100.00		99.53

$\beta$ )  $\text{Cu}_6\text{Pt}_5(\text{CN})_{22}$ . [?]. — Besteht nicht; ist dieselbe Verb. wie  $\alpha$ ).  
 SCHAFAŘIK. — Man trägt in die wss. K-Salz-Lsg. [S. 797]  $\text{CuSO}_4$  im Ueber-  
 schuß ein, wäscht gut aus und trocknet zur Analyse bei  $140^\circ$ . — Licht-  
 grüner Nd., nach dem Trocknen dunkelgrün. Unl. in k. und w. W.,  
 konz.  $\text{HCl}$  und verd.  $\text{HNO}_3$ . Alkalihydroxyde zers. unter B. der Alkalisalze.  
 $\text{NH}_3$  löst mit lasurblauer Farbe zu  $\beta^2, \gamma^2$ ).  $\text{H}_2\text{S}$  fällt  $\text{CuS}$  unter Entw. von  
 $\text{HCN}$ , während in der stark sauren Fl.  $\text{H}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$  zurückbleibt. — Gef.  
 19.4% Cu, 50.7 Pt (ber. 19.6, 50.8). B. QUADRAT (*Ann.* 63, (1847) 179).

$\beta^2$ ) *Cupriplatinicyanid* [?]. —  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_6$  fällt Cuprisalze grünweiß. KNOP.

$\epsilon$ ) *Cupriplatocyanid-Ammoniak*.  $\alpha$ ) *Mit fraglichem Ammoniakgehalt*. —  
 Neben  $\gamma$ ) gibt es noch eine Verb. [ $\beta$ ]?) mit geringerem  $\text{NH}_3$ -Gehalt, die bei Anwendung von  
 getrocknetem Cupriplatocyanid, B. QUADRAT (*Ann.* 70, (1849) 307 [II]), beim schnellen Ein-  
 dampfen der Lsg., C. A. MARTIUS (*Über die Cyanverbb. der Platinmetalle, Dissert., Göttingen*  
 1860, 63), erhalten wird. — Kornblumenblaue feine nadelförmige Kristalle. QUADRAT [II].

$\beta$ )  $\text{CuPt}(\text{CN})_4, 2\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$ . — Man läßt das Gemisch von wss.  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_6$   
 und von mit  $\text{NH}_3$  übersättigtem  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  einige Stunden stehen. — Dunkel-  
 blaue Nadeln. Färbt sich über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  schnell hellblau; bei  $140^\circ$  unter  
 Verlust des  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_3$  (gef. 11.94%, ber. 12.44) grün. — Gef. 46.60% Pt, 15.14 Cu  
 (ber. 47.37, 15.31). W. KNOP u. G. H. E. SCHNEIDERMANN (*J. prakt. Chem.* 37,  
 (1846) 461).

$\gamma$ )  $\text{CuPt}(\text{CN})_4, 4\text{NH}_3$ .  $\gamma^1$ ) *Wasserfrei*. —  $\text{CuPt}(\text{CN})_4$  addiert im Eudiometer  
 sehr schnell, indem es dabei tief violett wird, 4 Mol.  $\text{NH}_3$  (gef.  
 3.833 u. 3.900) und behält sie (gef. 3.894 u. 3.907) auch in der Leere. PETERS (I).

$\gamma^2$ ) *Mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$* . — Man digeriert  $\text{Cu}_6\text{Pt}_5(\text{CN})_{22}$  mit wss.  $\text{NH}_3$  und  
 läßt freiwillig verdunsten. — Lasurblaue große Nadeln. Verliert an der  
 Luft allmählich  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_3$  und wird immer grüner, bis es wieder in  
 die Ausgangs-Verb. übergegangen ist. Bei  $100^\circ$  wasserfrei. Sll. in W.,  
 A. und Ae. Säuren scheiden  $\beta^1, \beta$ ) ab. QUADRAT (I, 180).

QUADRAT.				
Cu	64	14.06	12.49	13.55
Pt	198	43.75	43.90	43.78
4CN	104	23.07		23.90
4NH <sub>3</sub>	68	15.08	} 18.57	13.72
H <sub>2</sub> O	18	4.04		14.31
$\text{CuPt}(\text{CN})_4, 4\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$	452	100.00		

$d$ ) *Kupferplatinrhodanide*.  $d^1$ ) *Cuproplatinrhodanide*. — Cuprosalze werden  
 durch  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{SCN})_4$  purpurschwarz, durch  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{SCN})_6$  braun gefällt. G. B. BUCKTON (*Chem.*  
*Soc. Quart. J.* 7, (1854) 22 [I]; *J. prakt. Chem.* 64, (1855) 76 [II]).

$d^2$ ) *Cupriplatinrhodanide*.  $\alpha$ ) *Cupriplatorhodanid*.  $\text{CuPt}(\text{SCN})_4$ .  $\alpha^1$ ) *Allein*.  
 — Aus  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{SCN})_4$  und Cuprisalzen, BUCKTON (I; II, 71),  $\text{CuCl}_2$ . Trocknen  
 bei  $100^\circ$ . PETERS (I, 173). — Purpurschwarz. BUCKTON. Braunschwarz.  
 Addiert im Eudiometer in  $\text{NH}_3$ , indem es sich blau färbt, 8 Mol.  $\text{NH}_3$   
 (gef. 7.802), behält in der Leere, indem es grünblau wird, 6 Mol. (gef. 5.870)  
 und nimmt dann in  $\text{NH}_3$  von neuem 2 Mol. (gef. 2.111) auf. PETERS (I, 173).

$\alpha^2$ ) *Mit Ammoniak*. — S. unter  $\alpha^1$ ).

$\beta$ ) *Cupriplatinrhodanid*.  $\text{CuPt}(\text{SCN})_6$ .  $\beta^1$ ) *Allein*. — Aus  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{SCN})_6$ ,  
 $2\text{H}_2\text{O}$  und einem Cuprisalz in der Kälte, BUCKTON (I; II, 70), und  $\text{CuCl}_2$ .  
 Trocknen bei  $100^\circ$ . PETERS (I, 179). — Ziegelroter Nd., beim Kochen  
 schnell schwarz. BUCKTON. Dunkelbraun.  $\text{NH}_3$  wird im Eudiometer schnell

unter Schwarzbraun-, dann Olivfärbung aufgenommen, zusammen 15 Mol. (gef. 14.76 u. 15.015). In der Leere werden behalten 8 Mol. (gef. 8.097 u. 8.179), dann in  $\text{NH}_3$  wieder addiert 7 Mol. (gef. 6.868 u. 7.104). PETERS (I, 179). Für  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ , bei dessen Aufnahme die Verb. dickfl. und dunkelblau, zuletzt olivfarben wird, gelten entsprechend die Zahlen 23 (gef. 23.23), 6 (gef. 6.193), 17 (gef. 17.10); für  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ :18 (gef. 17.88, 18.31 u. 18.77), 6 (gef. 5.801), 12 (gef. 12.175); für  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ : 4 bis 5 (gef. 4.658 u. 4.235), 3 (gef. 3.148 u. 3.066), 3 (gef. 2.957 u. 2.901). PETERS (II, 198, 204, 206). — L. in  $\text{NH}_3$  zu einer grünen Fl., aus der  $\text{HCl}$  die Verb. dunkelbraun wieder abscheidet. BUCKTON.

$\beta^2$ ) *Mit Ammoniak*. — S. unter  $\beta^1$ ).

$\beta^3$ ) *Mit Methylaminen*. — S. unter  $\beta^1$ ).

e) *Cupriplatosulfat-Pyridin*.  $\text{CuPt}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4]\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken), S. 469.

f) *Cupriplatinchloride mit organischen Stoffen*.  $f^1$ ) *Von Platoverbindungen*.

$\alpha$ ) *Von  $\text{CuCl}_2$ ,  $2\text{PtCl}_2$* . *Mit Pyridin*.  $\text{CuPt}_2\text{Cl}_6 \cdot 8\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . — S. die Verb.  $2[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{CuCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken), S. 471.

$\beta$ ) *Von  $2\text{CuCl}_2$ ,  $\text{PtCl}_2$* .  $\beta^1$ ) *Mit Aethylendiamin*.  $\text{Cu}_2\text{PtCl}_6 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ . — S.  $[\text{Pt}\{\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2\}_2](\text{CuCl}_2)_2$  bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken), S. 465.

$\beta^2$ ) *Mit Pyridin*.  $\text{Cu}_2\text{PtCl}_6 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N} (?)$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4](\text{CuCl}_2)_2$  bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken), S. 471.

$f^2$ ) *Von Platoplatinverbindungen*. *Mit Aethylendiamin*.  $6\text{CuCl}_2 \cdot 7\text{PtCl}_2 \cdot \text{PtCl}_4 \cdot 16\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ . *Bzw.*  $3\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{PtCl}_2 \cdot \text{PtCl}_4 \cdot 8\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . — S.  $[\text{Pt}\{\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2\}_2]\text{Cl}_2 \cdot 6[\text{Pt}\{\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2\}_2]\text{CuCl}_4 \cdot [\text{Pt}\{\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2\}_2]\text{Cl}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $3[\text{Pt}\{\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2\}_2]\text{CuCl}_4 \cdot [\text{Pt}\{\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2\}_2]\text{Cl}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken), S. 465.

$f^3$ ) *Von Platinverbindungen*.  $\alpha$ ) *Mit Methylaminen*. — S. unter  $\text{D}^1$ ,  $\alpha^2$ ,  $\alpha$ ), S. 958.

$\beta$ ) *Mit Aethylendiamin*.  $\text{CuPtCl}_6 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . — S.  $[\text{Pt}\{\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2\}_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{CuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  bei den Tetramminplatinisalzen (Platiaken), S. 678.

g) *Cupriplatinichloridcyanid*.  $\text{CuPtCl}_2(\text{CN})_4$ . — Kleine quadratische Pyramiden. C. W. BLOMSTRAND (*Ber.* 2, (1869) 203).

h) *Cupriplatoptatinibromid-Aethylendiamin*.  $6\text{CuBr}_2 \cdot 7\text{PtBr}_2 \cdot \text{PtBr}_4 \cdot 16\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ . *Bzw.*  $3\text{CuBr}_2 \cdot 3\text{PtBr}_2 \cdot \text{PtBr}_4 \cdot 8\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . — S. die Verb.  $[\text{Pt}\{\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2\}_2]\text{Br}_2 \cdot 6[\text{Pt}\{\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2\}_2]\text{CuBr}_4 \cdot [\text{Pt}\{\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2\}_2]\text{Br}_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $3[\text{Pt}\{\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2\}_2]\text{CuBr}_4 \cdot [\text{Pt}\{\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2\}_2]\text{Br}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken), S. 466.

F. *Platin, Kupfer und die übrigen Metalle*. a) *Kupferplatinisilicide*.

$\alpha$ )  $\text{Cu}_2\text{PtSi}$ . — Man schm. 30 g  $\text{Cu}_4\text{Si}$  mit 10 g Pt, pulvert den grauweißen ziemlich harten König, erwärmt mit 5% ig.  $\text{HNO}_3$  und entfernt aus dem rückständigen schwärzlichen Pulver das weniger dichte Prod. durch feines Zerreiben. — Hellgrau. Ziemlich dicht. L. in Königswasser. — Die Analyse führt zu der Formel. E. VIGOUROUX (*Compt. rend.* 145, (1907) 377; *Rev. sci.* [8] 7, (1907) 219; *J. Four él.* 267, (1908) 3).

$\beta$ )  $[\text{Cu}_{10}\text{PtSi}_4]$ . — Man schm. 12 g  $\text{Cu}_4\text{Si}$  mit 3 g PtSi und behandelt mit 50% ig.  $\text{HNO}_3$ , die sehr geringe Spuren Cu entfernt. — Hellgrau. Sehr spröde. Königswasser greift schlecht an, Hfl. enthaltendes löst vollständig. — Gef. 67.20% Cu, 20.60 Pt. VIGOUROUX.

b) *Platinkupferchrom*. — Das System ist zu denen zu rechnen, bei denen eines der binären beschränkte Mischbarkeit in fl. Zustände hat. [Abbildung des wahrscheinlichen besonderen Typus im Original.] E. JÄNECKE (*Z. physik. Chem.* 67, (1909) 683).

c) *Cupriplatinwolframat*. — S. bei  $9\text{Na}_2\text{O}, \text{PtO}_2, 20\text{WO}_3$  [S. 886].

d) *Platinkupfermangan*. — Die drei binären Mischungen, unter denen allerdings das Verhalten von Pt-Mn nicht bekannt ist, besitzen eine lückenlose Reihe von Mischkristallen und wahrscheinlich zwei Minima. JÄNECKE (*a. a. O.*, 678).

e) *Platinkupferzink*. — Wenn man 7 T. Pt mit 16 T. Cu in der Weißglut unter einer Decke von Borax und Kohle schm. und nach der Entfernung des Tiegels aus dem Feuer mit 1 T. Zn umrührt, so erhält man eine goldfarbige, höchst Streckbare, nicht rostende, nur durch sd.  $\text{HNO}_3$  angreifbare Legierung. Schon eine Spur ( $\frac{1}{1000}$ ) Fe macht sie wenig geschmeidig. T. COOPER (*J. Franklin Inst.* 3, 198; *Dingl.* 25, (1827) 402). [Ohne Autorangabe in *Techniker* 8, (1885) 199 und von da in *C.-B.* 1885, 813 übergegangen.] — Man nimmt 1 T. Pt, 6 Cu, 1 Messing und 1 Zn. BERLE (*J. chim. méd.* 8, 1832 357). — Als Ersatz für Au bei Schmucksachen dient besonders eine Legierung aus 15 T. Pt, 10 Cu und 1 Zn. KRUG (*Dissert.*, 11).

f) *Platinkupferzinnzinkarsen*. — Eine Legierung aus 60 T. Pt, 320 Cu, 166 Sn, 20 Zn, 10  $\text{As}_2\text{O}_3$  von D. 9.472 ist gelblichweiß, dichtkörnig, sehr spröde, sehr schön polierbar. COOPER; P. A. BOLLEY (*Dingl.* 129, (1853) 442).

g) *Platinkupfer Eisen*. — Das System gehört zu denen mit einem Umwandlungspunkt. [Abbildung des besonderen Typus im Original.] JÄNECKE (*a. a. O.*, 682). — Erhitzt man 31.8 g Pt, 66.6 g Cu und 31.8 g Fe bei der höchsten Temp. des Perrot'schen Gasofens unter 15 g Borax, so legieren sich Cu und Pt vollständig, mit Fe unvollkommen. Die homogenen Teile, die auf ihrer Oberfläche verfilzte, sich auch in benachbarten Höhlungen vorfindende Nadeln aufweisen, enthalten 19.65% Pt, 72.92 Cu, 7.43 Fe. — Eine Legierung mit wenig Pt und ziemlich viel Fe bildet sich auch, wenn man ein aus einer Fe-Röhre und einem Platindraht bestehendes Thermolement in geschm. Cu taucht. An dessen Oberfläche wird die Röhre und der Draht zerstört. — Bedeckt sich in wenig feuchter Luft mit  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{CuCO}_3$ . E. MAUMENÉ (*Bull. soc. chim.* [2] 47, (1887) 39).

h) *Platinkupfernickel*. — Die drei binären Mischungen, unter denen das Verhalten von Pt zu Ni allerdings nicht bekannt ist, besitzen eine lückenlose Reihe von Mischkristallen und vielleicht ein Minimum. JÄNECKE (*a. a. O.*, 678).

i) *Platinkupferkobalt*. — Das System gleicht wohl dem Pt-Cu-Fe. JÄNECKE.

## Platin und Silber.

### I. Platin und Silber allein, mit Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel.

A. *Platinsilber*. a) *Das System*. — Die thermische Unters. ergibt ( $p_1$  = Gew.,  $p_2$  = At.-% Pt,  $t_1^0$  bzw.  $t_2^0$  = Temp. des Beginns bzw. Endes der Kristallisation,  $t_3^0$  bzw.  $z$  = Temp. bzw. Zeitdauer (in Sekunden) des zweiten Haltepunkts):

$p_1$	$p_2$	$t_1^0$	$t_2^0$	$t_1^0 - t_2^0$	$t_3^0$	$z$
0		962				
10	5.8	1045	993	52		
20	12.2	1120	999	121		
30	19.2	1181	1003	178		
40	27.0	1186	1008	178		
45	31.3	1186	1108	80		
50	35.7	1463			1184	25
60	45.5	1535			1184	30
70	56.5	1559			1186	35
80	69.0	1588			1180	25
90	83.3					
100	100	1744				

Die Kurve [s. im Original] hat zwei Aeste, auf deren einem feste Lsgg. von Ag in Pt, auf deren anderem solche von Pt in Ag mit der Schmelze im Gleichgewichte stehen. Am Ende der ersten Reihe von Mischkristallen,

die nach dem Anlassen nur eine einzige homogene Kristallart aufweisen [Näheres über das mkr. Gefüge mit Abbildungen im Original], steht ein Glied, dessen Zus. sehr nahe der Formel  $\text{PtAg}_2$  (ber. 47.5% Pt) entspricht. Von ihm an wird auch das mkr. Bild ein anderes. Das Prod. ist nicht unzers. schmelzbar, sondern zerfällt bei  $1184^\circ$  in eine Schmelze mit etwa 32% Pt und Pt oder einen sehr platinreichen Kristall. Doch bleibt es unentschieden, ob in jenem Endglied der Mischkristalle eine chemische Verb. anzunehmen ist oder nicht. FR. DOERING (Z. anorg. Chem. 54, (1907) 338). Der Zwischenraum zwischen Flüssigem und Festem am Schnittpunkte der Festen-Kurve mit der bei  $1186^\circ$  liegenden Peritektikalen des nonvarianten Gleichgewichtes zwischen den beiden gesättigten festen Lsgg. und der Schmelze muß enger sein als angegeben, da starke Zonenbildung in den Kristallen beobachtet wurde. W. GUERTLER (Metallographie, Berlin 1912, I, 112). Ungenügende Gleichgewichts-Einstellung ist auf der Horizontalen bei  $1184^\circ$  und in der Kurve der bedenteten Erstarrung für 55 bis 100% Ag anzunehmen. Die Konz. der gesättigten Mischkristalle muß zwischen 55 und 50% Ag liegen. K. BORNEMANN (Die binären Metalllegierungen, Halle 1909, 50). Umwandlungspunkt  $1185^\circ$  bei 19 At.-% Pt (fl.), sowie 35 und 99 (Kristalle). E. JÄNECKE (Z. physik. Chem. 67, (1909) 673). Durch Zugabe von Pt in Mengen bis 3.55% (2 At.-%) zu Ag steigt dessen Punkt der beginnenden Erstarrung schnell bis  $990^\circ$  [Abbildung der Kurve im Original], wie es der B. von Mischkristallen entspricht. C. T. HEYCOCK u. F. H. NEVILLE (Phil. Trans. [A] 189, (1897) 95). Es bestehen keine Verb. G. TAMMANN (Z. anorg. Chem. 55, (1907) 293). — Die Legierungen bilden von 10% bis 57% Pt eine Reihe fester Lsgg. mit mehreren Rk.- oder Umwandlungspunkten, in denen die ausgeschiedenen Kristalle auf den geschm. Teil wirken. Da die Rkk. nicht zu Ende gehen, treten mannigfaltige Prodd. auf. J. F. THOMPSON u. E. H. MILLER (J. Am. Chem. Soc. 28, (1906) 1131). Wird die Legierung mit 10.39% Pt auf  $1200^\circ$  erhitzt, so ergibt sie beim Abkühlen Wärme-Entw. bei  $1045^\circ$  bis  $1050^\circ$ , viel größere bei  $1000^\circ$  (vollständiges Erstarren?). U. Mk. erscheinen Kristalle [Mikrophotogramme im Original] in einem gleichmäßigen Grunde (der dennoch vielleicht ein Eutektikum ist?). Die auf  $1100^\circ$  erhitzte Legierung mit 20.59% Pt entwickelt beim Abkühlen stark Wärme bei  $1085^\circ$  und möglicherweise bei  $995^\circ$ . Bei diesem Punkte zeigt die Mikrostruktur weiße Dendrite in einer nicht zusammengesetzten Grundmasse. Die 31.46%ige Legierung gibt nach dem Erhitzen auf  $1300^\circ$  Wärme-Entw. bei  $1160^\circ$  und schwache Anzeichen davon bei etwa  $1230^\circ$ . Gewöhnlich treten Unregelmäßigkeiten auf. Die grauen Kristalle in einer dunklen Grundmasse haben einen weißen Kern, der bei erneutem Schmelzen und sehr langsamem Abkühlen im Gasofen verschwindet. Dieselben Kristalle treten bei 37.89% Pt auf. Diese Legierung liefert regelmäßig bei  $1240^\circ$  schwache und bei  $1170^\circ$  starke Hitze-Entw. (unter  $1000^\circ$  zweifelhaft). Die in der Mikrostruktur ähnliche 57.05%ige Legierung zeigt nach dem Erhitzen auf  $1400^\circ$  Wärmewirkungen bei  $1240^\circ$ ,  $1180^\circ$  und  $1090^\circ$ . THOMPSON u. MILLER (a. a. O., 1127). — Durch die Gestalt der Kurve für die Thermo-EMKK. gegen Pt, W. BRONIEWSKI (Rev. Mét. 7, (1910) 350), durch die Zahlen für die elektrische Leitfähigkeit und besonders durch deren Temp.-Koeffizienten [s. unter b,  $\beta$ ] wird bestätigt, daß sehr ausgedehnte feste Lsgg. vorliegen. GUERTLER (a. a. O., 114). — Die Unregelmäßigkeiten beim Lösen von Platinsilber in  $\text{HNO}_3$  [s. unter b,  $\gamma$ ] sind durch das Auftreten einer bestimmten Verb., die etwa 30% Pt hat, THOMPSON u. MILLER (a. a. O., 1131), also etwa die Formel  $\text{Pt}_2\text{Ag}_3$  aufweist, GUERTLER, zu erklären, A. VON DER ROPP (Eine Unters. über die Oxydation des Pt durch  $\text{HNO}_3$ , wenn eine Legier. mit Ag usw., Dissert., Berlin 1900, 16), nicht. GUERTLER. Jene Annahme wird auch gestützt durch die ausgesprochene und zunehmende Härte und Sprödigkeit der über 30% Pt aufweisenden Legierungen, THOMPSON u.

MILLER, durch die kristallinische Oberfläche des Kornes und durch das Auftreten von skelettartigen Gebilden radial im Mittelpunkte zusammengewachsener Nadeln bei Zers. von an Pt nicht sehr reichen Körnern durch sehr verd.  $\text{HNO}_3$ . VON DER ROPP (*a. a. O.*, 18). [S. a. unter c].

b) *Einzelheiten über die Legierungen.*  $\alphaDarstellung. — 1. Durch Zusammenschmelzen der Bestandteile. In der A.-Flamme nicht zu erhalten. Feuererscheinung beim Schmelzen von Ag-Draht auf Platin. J. MURRAY (*Edinb. phil. J.* 4, (1821) 203). Pt schm. mit Ag in sämtlichen Verhältnissen zusammen. H. RÖSSLER (*Chem. Ztg.* 24, (1900) 733). Man schm. Ag auf Kohle vor dem Lötrohr, trägt Pt-Blechschnitzel in die fl. Metallkugel ein und bläst weiter bis zum Gleichmäßigwerden (leicht). So mit 90% bis 99% Ag. CL. WINKLER [nach Verss. von W. OHL] (*Z. anal. Chem.* 13, (1874) 369). Man schm. die Metalle auf einer Kuppe von Knochenasche in der Reduktionsflamme einer Gebläselampe, legiert und läßt in H erkalten. V. STROUHAL u. C. BARUS (*Abh. Böhm. Ges.* [6] 12, (1884), *Math.-naturw. Kl.* Nr. 14, 7). Erhitzen im Knallgasgebläse wie bei Platinblei [S. 928]. BARUS. Man schm. Ag im Thontiegel im Fletcher-Ofen, trägt Pt ein (stückweise oder für die Legierungen von 40% Pt ab als Schwamm, der in aschefreies Filtrierpapier gewickelt ist), erhitzt noch 5 Min., läßt unter heftigem Schütteln erkalten, schm. wieder 2 bis 3 Min., schüttelt, wiederholt dies mehrmals, bringt den König in umgekehrter Lage in den Tiegel, schm. und schüttelt wiederholt wie vor. THOMPSON u. MILLER (*a. a. O.*, 1119). Man schm. im Rohr aus schwer schm. Porzellan unter Durchleiten von sauerstofffreiem N im Kohlenrohrkurzschlußofen. DOERINCKEL. Wenn man Platinerz mit CaO durch das O-Gebläse im Kalkofen eingeschm. hat [vgl. Darst. 4. auf S. 25], fügt man die dreifache Menge des Pt an Ag hinzu und gießt die möglichst homogene Legierung zu einer Platte aus. [Scheidung durch  $\text{HNO}_3$  s. im Nachtrage zur Pt-Gewinnung.] ROPP (*Dissert.*, 36). — 2. Schon durch Druck kann Legierung eintreten, wenn man nach ROMNA einen mit Ag elektrolytisch überzogenen feinen Platindraht durch das Zieheisen zieht. W. SPRING (*Ber.* 15, (1882) 596). — 3. Durch Erhitzen von  $\text{Ag}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$  im einseitig geschlossenen Glasrohr. E. PÄRWOZNIK (*Berg-u. hüttenm. Jahrb.* 38, (1890) 396). — 4. B. einer Legierung mit 18,78% Pt s. unter Pt, Hg und Ag [S. 992].$

$\beta$ ) *Physikalische Eigenschaften.* — Ag wird durch Aufnahme von Pt weniger weiß, weniger streckbar und härter. D'ARCET (*Ann. Chim.* 89, (1814) 135). Legierungen mit 90% bis 99% Ag sind weiß, auf der Oberfläche gestrickt und wenig dehnbar. WINKLER (*a. a. O.*, 371). Härte und Walzbarkeit sind bei den Legierungen mit 10% und 20% Pt sehr ähnlich wie beim Ag. Die Legierung mit 31% Pt schneidet sich schwieriger als die vorhergehenden, ist aber noch verhältnismäßig weich. Die Härte nimmt dann mit wachsendem Gehalt an Pt schnell zu. Noch mehr tritt dies bei der Häufigkeit zutage, mit der diese Legierungen vor dem Walzen angelassen werden müssen. Die mit 57% Pt ist nicht mehr walzbar. THOMPSON u. MILLER (*a. a. O.*, 1122). Die Härte der Legierungen mit 10, 20 und 30% Pt ist ungefähr gleich und kaum größer als die der Bestandteile. Von 40% Pt an steigt sie langsam an und ist bei 70% Pt etwas größer als die des Kalkspats. DOERINCKEL (*a. a. O.*, 344). Nur Legierungen mit niedrigem Gehalt an Pt sind zu verarbeiten. Die Zugfestigkeit nimmt beim Ausglühen bis 400° zu, dann bis 700° sehr schnell ab. Im einzelnen [Zahlen nach dem Diagramm im Original]:

t°	0	350	400	500	600	700	900
25% Pt	51	51	53	45	35.5	34	33
33% Pt	59	60	62	60.5	50.5	41	39

W. GEIBEL (*Z. anorg. Chem.* 70, (1911) 253). Die Legierungen werden zu Platten.

Haken und Nieten für künstliche Gebisse verwendet. H. BUSH (*Centralztg. Opt. Mech.* 2, 30; *Dingl.* 240, (1881) 216). D<sub>4</sub> nach THOMPSON u. MILLER (*a. a. O.*, 1123):

% Pt	0	10.39	20.59	31.46	37.89	57.05
D <sub>4</sub>	10.61	11.17	11.80	12.57	13.19	14.25

— Ausdehnung einer Legierung mit 66.6% Ag (oder 19.65 Vol.-% Pt) durch die Wärme:  $V_t = V_0 (1 + 10^{-4} 0.4246 t + 10^{-6} 0.0322 t^2)$ ,  $L_t = L_0 (1 + 10^{-4} 0.1415 t + 10^{-6} 0.0107 t^2)$ . Ist  $V_0 = 1$ , so  $V_{100}$  gef. 1.004568 (ber. 1.005207). A. MATTHIESSEN (*Phil. Trans.* 156, (1866) 861 [I]; *Pogg.* 130, (1867) 68, 71, 73 [II]). Wärmeleitfähigkeit ( $\lambda$ ) nach F. A. SCHULZE (*Physikal. Z.* 12, (1911) 1028; *Verh. d. physik. Ges.* 13, (1911) 861):

% Pt	0	10	25	30	33
$\lambda$	4.08	0.98	0.38	0.31	0.30

Bei ruhigem Schmelzen der Legierung setzt sich ein an Pt angereichertes Gemisch zu Boden. D'ARCEY. — Zusammenhang der Abhängigkeit des Lichtemissionsvermögens von der Temp. mit dem Temp.-Koeffizienten der elektrischen Leitfähigkeit: E. HAGEN u. H. RUBENS (*Ber. Berl. Akad.* 1909, 478). Feste Lsgg. von Pt in Ag bei der Photographie: H. WEISZ (*Z. physik. Chem.* 54, 305; *C.-B.* 1906 I, 808). — Die Thermo-EMK. ist stark abhängig von der Erhitzungsdauer, erreicht aber nach zweistündigem Erhitzen auf 700° bis 800° unveränderliche Endwerte. GEIBEL. Diese sind gegen Pt in Millivolt [Diagramm im Original; die eingeklammerten Zahlen bezeichnen die Anfangswerte] nach GEIBEL:

Legierung mit % Pt	100°	200°	300°	400°	500°	600°	700°	800°	900°
10	+0.2	+0.4	0.7	(1.3)1.0	(1.8)1.5	(2.45)2.1	(3.15)2.8	(3.85)3.6	(4.7)4.5
25	-0.2	-0.4	0.7	1.1	(1.4)1.6	(1.8)2.1	(2.3)2.6	(3.0)3.2	3.8
30	-0.4	-0.8	1.4	(2.0)2.1	(2.6)2.8	(3.5)3.7	(4.5)4.7	(5.5)5.7	(6.6)6.8
33	-0.5	-1.0	1.6	(2.2)2.5	(3.0)3.4	(3.9)4.3	(5.0)5.4	(6.3)6.6	(7.8)7.9

Thermo-EMK. einer Legierung mit 35% Ag: KNOTT u. MC GREGOR (*Trans. Edinb. Soc.* 28, (1877/78) 321); auch bei G. WIEDEMANN (*Die Lehre von der Electric.*, 2. Aufl., Braunschweig 1894, II, 285). Thermo-EMKK. (e) bei den Temp. t und T der Lötstellen gegen weiches Ag in Mikrovolt nach STROUHAL u. BARUS (*a. a. O.*, 8):

2 Vol.-% Pt			5 Vol.-% Pt			10 Vol.-% Pt		
t	T	e	t	T	e	t	T	e
16.5	85.6	-306.8	15.8	78.6	-413.0	17.1	90.6	-604.4
16.6	75.7	-261.3	15.9	69.3	-346.3	17.1	79.1	-498.3
16.7	64.1	-206.7	15.9	60.9	-288.2	17.1	68.3	-405.2
16.7	53.6	-159.1	16.0	52.3	-230.1	17.1	55.4	-296.8
16.8	43.1	-111.7	16.1	45.8	-186.4	17.1	45.2	-213.8
16.8	36.3	-82.4	16.1	37.5	-132.9	17.2	35.2	-134.4
15 Vol.-% Pt			15 Vol.-% Pt			15 Vol.-% Pt		
t	T	e	t	T	e	t	T	e
16.1	90.2	-710.6	16.2	62.9	-425.6	16.3	43.4	-239.4
16.1	74.0	-539.7	16.2	52.4	-324.9	16.3	36.2	-174.0

Die Zahlen weichen wenig von den nach  $e = a(T - t) + b(T^2 - t^2)$  ber. ab, wenn a(b) bei 2% Pt - 3.95 (-0.0051), 5% - 5.72 (-0.0090), 10% - 6.77 (-0.0134), 15% - 7.90 (-0.0158). STROUHAL u. BARUS. Aus diesen Angaben ergibt sich nach BRONIEWSKI die Thermo-EMK gegen Pt bei 0° [Zahlen nach der hyperbolischen Kurve im Original]:

Vol.-% Ag	2	5	10	15
e	-1.5	-3	-4.2	-5.5

Thermo-EMK gegen Cu: J. KLEMENČIĆ (*Ber. Wien. Akad.* [II<sup>a</sup>] 97, (1888) 838; *Wied. Ann. Beibl.* 13, (1889) 89). Temporär gedehnte Pt-Ag-Legierung ist thermoelektromotorisch negativ gegen ungedehnte. H. TOMLINSON (*Proc. Roy. Soc.* 37, (1885) 386; *Wied. Ann. Beibl.* 10, (1886) 114).

Die Kurve der elektrischen Leitfähigkeit zeigt, wie die der Dehnbarkeit, bei 33% Pt einen Knick. A. MATTHIESSEN (*J. Chem. Soc.* 20,



(1867) 201). Leitfähigkeit einer Legierung mit 66.6% Ag (oder 16.95 Vol.-% Pt) 6.70 ( $Ag = 100$ ) (ber. 83.60), MATTHIESSEN (I; II, 75); hart gezogener Legierungen ( $Ag$  hart gezogen = 100) nach A. MATTHIESSEN u. C. VOGT (*Phil. Trans.* 154, (1864) 179; *Pogg.* 122, (1864) 19):

Vol.-% Pt	
19.65	6.696 - 0.00221 t + 0.000 001393 t <sup>2</sup>
5.05	18.031 - 0.01395 t + 0.000 01182 t <sup>2</sup>
2.51	31.640 - 0.03936 t + 0.000 03642 t <sup>2</sup>

Danach Abnahme der Leitfähigkeit von 0° bis 100° in Prozenten der Leitfähigkeit bei 0°: 3.10, 7.08, 11.29 (ber. 3.21, 7.25, 11.88). WIEDERMANN (I, 480). Widerstand für cm<sup>2</sup>qmm bei 0° ( $s_0$ ) und Temp.-Koeffizient ( $\alpha$ ) in Mikrohm nach STROUBAL u. BARUS (*a. a. O.*, 12):

Vol.-% Pt	0	2	5	10	15
$s_0$	1.492	4.60	9.11	15.46	22.63
$\alpha_0$	0.00398	0.00130	0.0072	0.0043	0.0033.

umgerechnet aus den Angaben von MATTHIESSEN u. VOGT von STROUBAL u. BARUS:

Vol.-% Pt	0	2.51	5.05	19.65
$s_0$	1.5623	4.938	8.664	23.31
$s_{100}$	2.1831	5.566	9.325	24.075
$\alpha_{100}$	0.003974	0.01272	0.0763	0.0319:

nach C. BARUS (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 36, (1888) 434) an Legierungen verschiedener D.:

D°	21.16	20.99	19.40
$s_0$	19.1	22.3	34.0
$10^3 \times \alpha_0^{100}$	1.80	1.46	1.02
$10^3 \times \alpha_0^{257}$	1.61	1.02	0.71

Widerstand für m/qmm [bei welcher Temp.?] in Ohm nach A. H. NELSON bei THOMPSON u. MILLER (*a. a. O.*, 1122):

% Pt	0	10.39	20.59	31.46	37.89
s	0.0217	0.0918	0.1814	0.2914	0.3110

Elektrische Leitfähigkeit ( $\kappa$  gef.,  $\kappa_m$  ber. nach der Mischungsregel) [Kurven *a. a. O.*, 66, 78] und Temp.-Koeffizient (P gef.,  $P_m$  ber. nach  $P_m = P \frac{\kappa_m}{\kappa} = 29 \pm 2$ ) auf Grund der Angaben von MATTHIESSEN (*Rep. Brit. Assoc.* 1863, 127), MATTHIESSEN u. VOGT (*Pogg.* 122, (1864) 19) [100°] sowie DEWAR u. FLEMING (*Phil. Mag.* [5] 34, (1892) 326; 36, (1893) 271) nach W. GUERTLER (*Z. anorg. Chem.* 54, (1907) 72):

Vol.-%		Leitfähigkeit		Temp.-Koeffizient	
Pt	Ag	$\kappa \times 10^6$	$\kappa_m \times 10^4$	P	$P_m$
19.65	80.35	4.32	3.10	39.54	28.3
16.1	83.9	3.17	2.21	57.5	40.0
16.1	83.9	3.73	2.08	57.5	32.1
5.05	94.95	11.18	7.08	45.18	28.6
2.51	97.49	18.72	11.29	46.16	27.9

Ber. elektrischer Widerstand und Temp.-Koeffizient bei 33.4% Pt: UFFENBACH (*C.-B. Elektrot.* 7, 564; *Wied. Ann. Beibl.* 10, (1886) 772). Der Widerstand ist unabhängig von der Wechselzahl (bei 10 bis 980 Wechseln in der Sekunde), sowohl bei + 100° als auch bei der Temp. der fl. Luft. R. S. WILLOWS (*Phil. Mag.* [6] 12, (1906) 604; *C.-B.* 1907 I, 225). Zunahme durch Dehnung: H. TOMLINSON (*Proc. Roy. Soc.* 29, (1877) 401; *Wied. Ann. Beibl.* 2, (1878) 44). Der Widerstand nimmt mit der Zeit

etwas ab, durch Drehung und Torsion zu; Verhältnis vor: nach dem Glühen (bei  $16.5^{\circ}$ ) = 1:1.01393. KLEMENČIČ. Abhängigkeit des Widerstandes von der Temp. [s. a. vorher] bei einer Legierung mit 66% Ag, bezogen auf den cm-Würfel in B.-A.-Einheiten (= je  $\frac{1}{1.01349}$  Ohm) (in der Annahme, daß 1 cm-Würfel bei  $100^{\circ}$  auch 1 cm-Würfel bei  $-182^{\circ}$  bleibt) nach J. DEWAR u. J. A. FLEMING (*Phil. Mag.* [5] **34**, (1892) 326):

$t^{\circ}$	99.3	18.35	1	-80	-100	-182
10 <sup>9</sup> Ohm	27400	26905	26824	26311	26108	25537

Bei  $0^{\circ}$ : 31582, bei  $-81.9^{\circ}$ : 30964, bei  $-106.1^{\circ}$ : 30790, bei  $-197.1^{\circ}$ : 30173; Temp.-Koeffizient = 0.000243. J. DEWAR u. J. A. FLEMING (*Phil. Mag.* [5] **36**, (1893) 271). Leitfähigkeit einer Legierung mit 35% (21.1 Vol.-%) Pt:  $\lambda = \lambda_0(1 - 34802 \times 10^{-8}t + 40178 \times 10^{-11}t^2)$ . KNOTT u. MC GREGOR. Abhängigkeit des Widerstandes von abwechselndem Erwärmen und Abkühlen infolge der dadurch hervorgerufenen stationären Modifikationen für eine Legierung von 2 T. Ag und 1 T. Pt: H. CHEVALLIER (*Compt. rend.* **130**, (1900) 120, 1612; **131**, (1900) 1192). Verhältnis der Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  [s. 966] zur elektrischen (aus den Angaben von GEIBEL auf  $25^{\circ}$  ber.) Leitfähigkeit  $\times$  nach F. A. SCHULZE:

% Pt	0	10	25	30	33
$\times \times 10^4$	57.35	12.72	4.23	3.22	3.05
$\lambda/\lambda \times 10^7$	69	77	90	95	106

$\gamma$ ) *Chemisches Verhalten.* — Zerstäuben durch den Strom einer Leidener Batterie trennt die Legierung in ihre Bestandteile. F. BRAUN (*Ann. Phys.* [4] **17**, (1905) 359). — Legierungen mit höherem Gehalt an Pt (40 bis 50%) spritzen nicht merklich. THOMPSON u. MILLER (*a. a. O.*, 1121). — Beim Abtreiben nimmt mit steigendem Gehalt an Ag die Menge des zurückgehaltenen Pt ab, die des sich lösenden zu. W. J. SHARWOOD (*J. Soc. Chem. Ind.* **23**, 412; *C.-B.* 1904 II, 268). — Eine Legierung aus 1 At. Pt und 4 At. Ag (31.09% Pt) nimmt bei Zimmertemp. allmählich die fünf-fache Menge Hg auf unter Zerbröckeln. [Weiteres unter e) auf S. 992.] J. W. MALLETT (*Proc. Roy. Soc. [A]* **80**, 83; *C.-B.* 1908 I, 1033). —  $\text{HNO}_3$  löst mit dem Ag immer etwas Pt, GRAF VON SICKINGEN (*Verss. über Platina* 1782) bei B. KERL in MUSPRATT (*Techn. Chem.*, 4. Aufl., Braunschweig 1900, VII, 255), D'ARCET, und hinterläßt ein Ag enthaltendes schwärzlichbraunes Pulver. Der durch Eindampfen des Filtrats erhaltene Rückstand löst sich nach mäßigem Erhitzen bis auf etwas gelblichbraunes Pulver in wenig W. Beim Verd. der Lsg. entsteht ein weißer Nd. Die davon abgeessene Fl. setzt allmählich gelbe Flocken ab, vielleicht von einem basischen Silberplatininitrit [S. 971], die vollständig l. in  $\text{NH}_3$ , größtenteils l. in  $\text{HNO}_3$  und Essigsäure sind. HOW (*Chem. Soc. Quart. J.* **7**, 48; *J. B.* 1854, 366). Die Löslichkeit des mit hinreichend viel Ag legierten Pt in  $\text{HNO}_3$  hängt mit der B. von  $\text{Ag}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$  zusammen. E. PRIZOZNIK (*Österr. Z. Berg-Hüttenw.* **43**, (1895) 274). Der Rückstand vom Lösen hat kolloide Natur, THOMPSON u. MILLER (*a. a. O.*, 1129), und explodiert beim Trocknen auf dem Filter und Verbrennen im Porzellantiegel bei etwa  $200^{\circ}$ . A. VON DER ROPP (*Dissert.*, 13); THOMPSON u. MILLER. Verd.  $\text{HNO}_3$  greift die Legierungen mit steigendem Pt-Gehalt immer schwerer an. Schon bei 50% Pt ist ihre ätzende Wrkg. sehr gering. Während ein Schliff mit 60% Pt nach schnellem Abkühlen leicht von konz.  $\text{HNO}_3$  angegriffen wird, ist er nach sechsstündigem Erhitzen auf  $1180^{\circ}$  viel widerstandsfähiger. DOERINCKEL (*a. a. O.*, 344). Aus sehr silberreichen Legierungen wird mit dem Ag etwas (etwa 10%) Pt gel., H. ROSE mit R. FINKENER (*Handb. anal. Chem.*, 6. Aufl., Leipzig 1871, II, 226), bei 90% bis 99% Ag viel mehr Pt, und zwar um so reichlicher, je weniger Pt die Legierung enthält, doch ohne Gesetzmäßigkeit. Man erhält unter Abscheidung von schwarzem feinpulvrigen Pt gelbe Lsgg. Aus Legierungen mit p% Ag werden x% Pt gel. von:

	HNO <sub>3</sub> von D. 1.398			
p % Ag	90.83	95.42	97.57	99.24
x % Pt	56.95	69.28	62.12	75.00
Durchschnitt	65.84			

	HNO <sub>3</sub> von D. 1.238			
	90.24	94.96	97.95	99.05
	44.43	57.46	61.40	70.00
	57.82			

	HNO <sub>3</sub> von D. 1.190			
p % Ag	89.84	94.59	97.39	98.96
x % Pt	69.33	50.66	69.23	75.86
Durchschnitt	66.27			

	rauchender HNO <sub>3</sub> von D. 1.238			
	90.44	94.92		
	37.45	35.23		
	76.34			

WINKLER. Je mehr Pt vorhanden ist (namentlich oberhalb 15%, desto schwerer erfolgt die Einw. der HNO<sub>3</sub> [s. a. THOMPSON u. MILLER weiter unten], desto größer muß die Konz. der HNO<sub>3</sub> sein und desto höhere Temp. sind notwendig. [Zahlreiche Einzelheiten und Zahlenangaben im Original.] ROPP (*Dissert.*, 7). Im übrigen treten in den gel. Mengen Pt keinerlei Gesetzmäßigkeit auf. Die Ergebnisse werden durch geringe Aenderungen in der Ausführung stark beeinflusst. [Zahlenangaben und Einzelheiten, Verss. in Bechergläsern, Druckflaschen, mit Korn oder Blech, bei verschiedenen Temp. im Original.] ROPP (*Dissert.*, 28). Die Erscheinungen sind verwickelt, weil einestheils die Rk. der HNO<sub>3</sub> eine doppelte ist (Lösen der Legierung und B. des explosiven Prodd.), andernteils die Legierung aus sehr verschiedenen Prodd. besteht [vgl. unter a)], deren besondere Löslichkeiten die Löslichkeit der Legierung als Ganzes bestimmen. THOMPSON u. MILLER (*a. a. O.*, 1130). Die bei 70° bis 80° mit HNO<sub>3</sub> von D. 1.1 erhaltenen Lsgg. sind gefärbt, die aus der Legierung mit 20% Pt fast schwarz, undurchsichtig, die andern in zu 31, 37, 57, 10% Pt abnehmender Stärke. Die Angreifbarkeit ist:

% Pt in der Legierung	10.39	20.59	31.46	37.89	57.05
% Rückstand	3.86	8.58	36.59	49.13	65.16
% Ag im Rückstand	0.27	1.81	12.09	13.64	12.19

HNO<sub>3</sub> löst Pt, P. JOHNSON (*Phil. Mag.* 40, (1812) 3), H. DEBRAY (*Compt. rend.* 104, (1887) 1581), J. W. MALLET (*Proc. Roy. Soc.* [A] 80, (1908) 83), etwas, J. E. HERBERGER (*Repert.* [2] 5, 211; *Ann.* 20, (1836) 186), bei 32° B. völlig, wenn in der Legierung höchstens 0.015 T. Pt sind, VAN RIEMSDYK (*Ber.* 16, (1883) 387), beim Kochen teilweise aus einer Legierung mit 70% bis 75% Ag, H. N. WARREN (*Chem. N.* 66, 140; *C.-B.* 1892 II, 759), nicht völlig, selbst wenn 27 T. Ag auf 1 T. Pt vorhanden sind. H. MILLER (*School Min.* 17, (1895/96) 28, 32). Die Konz. der HNO<sub>3</sub> hat keine große Bedeutung [vgl. oben], WINKLER, ROPP (*Dissert.*, 7), wenn auch von den D. 1.05 bis 1.356 die ungefähre D. 1.17 am schnellsten wirkt. ROPP, HNO<sub>3</sub> von D. 1.5 verwandelt Legierungen mit 0.25% bis 12% Pt in ein voluminöses Gemenge von Platinschwarz und AgNO<sub>3</sub>, solche von D. 1.42 löst 0.75% bis 1.25% Pt, solche von D. 1.2 nur 0.25%. J. SPILLER (*Proc. Chem. Soc.* 1896/97, Nr. 180, 118; *C.-B.* 1897 II, 102). HNO<sub>3</sub> von D. 1.1 läßt aus Legierungen mit p% Pt nach THOMPSON u. MILLER (*a. a. O.*, 1130) bei 70° bis 80° r% Rückstand:

p	0.50	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00	10.00	13.00
r	0.42	0.85	1.74	2.19	2.98	3.56		3.33
r <sub>1</sub>	0.22	0.42	1.09	1.81	2.42	2.62	4.53	5.79
p	14.00	15.00	16.00	18.00	20.00	25.00	30.00	31.46
r	4.26	4.32	4.55	4.54		16.62		38.58
r <sub>1</sub>	4.97	7.93	11.54	11.65	13.94	20.66	29.29	

Die Prodd., die bei der Einw. der HNO<sub>3</sub> entstehen, lösen sich zum Teil schon in HNO<sub>3</sub>, zum Teil aber auch in W., HCl und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Bei Anwendung dieser verschiedenen Mittel ist es möglich, aus allen Legement nicht mehr als 21% Pt das gesamte Pt zu lösen. ROPP (*Dissert.*, 7). Zu diesen verschiedenen Prodd. vgl. die Bemerkungen von C. KRUG (*Die Platinkupferlegierungen, Dissert., Leipzig (Berlin) 1903, 30*). Der ungel. Teil ist oxydiert, ll. in HCl und entläßt beim Erhitzen zunächst W., dann N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und O, bis Pt

zurückbleibt. H. RÖSSLER (*Chem. Ztg.* **24**, (1900) 733). —  $H_2SO_4$  (konz. mit etwas W.) löst nur Ag. Das zurück bleibende Pt behält gewöhnlich die Form der Legierung. H. ROSE mit R. FINKENER. Der Rückstand enthält stets etwas Ag. Die Lsg. ist durch fein verteiltes oder kolloides Pt dunkel. THOMPSON u. MILLER (*a. a. O.*, 1124). — Königswasser zieht Pt aus und verwandelt Ag in AgCl. HERBERGER.

c) *Verbindung*.  $[Pt_2Ag_3] \cdot [?]$  — Vgl. a. unter a). — Trotz des Knicks in der Kurve der Dehnbarkeit und elektrischen Leitfähigkeit bei 33% Pt ist eine Verb. unwahrscheinlich. DOERINCKEL. Die Löslichkeit von Pt, das mit Ag legiert ist, in  $HNO_3$  läßt sich dadurch erklären, daß Pt mit Ag eine Verb. bildet, die aber nicht unzers. zurückbleibt, sondern, indem sich das Ag löst, Verb. des im Entstehungszustande befindlichen Pt mit den Zers.-Prodd. der  $HNO_3$  oder deren Umsetzungs-Prodd. mit W. eingeht. Diese Pt-Verb. sind teilweise l. in  $HNO_3$ , teilweise darin unl., aber l. in anderen Mitteln (W., HCl,  $H_2SO_4$ ). Der Überschuß des Pt, der mit dem Ag nicht zu der Verb. vereinigt war, wird durch die  $HNO_3$  nicht angegriffen. ROPP (*Dissert.*, 16.) Behandelt man abgeschreckte und polierte Legierungen mit 37.89% und 57.05% Pt andauernd mit oft erneuerter k.  $HNO_3$ , D. 1.2, so bleiben sie glänzend, selbst wenn sie beim Drücken mit einem Rührstabe zerfallen. Wenn auch dann noch weiter Ag abgegeben wird (aus der Grundmasse), so zeigen sich die Körner u. Mk. doch unangegriffen. Die Analysenergebnisse stimmen genügend überein, rechtfertigen aber nicht die Aufstellung einer Formel. THOMPSON u. MILLER (*a. a. O.*, 1131).

B. *Silberhexahydroxyplatinat*.  $Ag_2Pt(OH)_6$ . — Man fällt  $K_2Pt(OH)_6$ -Lsg. durch überschüssige  $AgNO_3$ -Lsg., wäscht durch mehrmaliges Dekantieren mit W., filtriert und trocknet auf Ton und bei 100°. — Weiß-schwachgelbliches Pulver. Nach längerer Zeit am Licht oberflächlich bräunlich. Essigsäure scheidet  $H_2[Pt(OH)_6]$  ab. Unl. in W. Kann ohne Zers. mit W. erwärmt werden. I. BELLUCCI (*Atti dei Linc.* [5] **12**, (1904) II, 635; *Gazz. chim. ital.* **35**, (1905) I, 163; *Z. anorg. Chem.* **44**, (1905) 175).

	Berechnet		BELLUCCI. Gefunden	
Ag	42.10	41.31	41.18	
Pt	38.00	38.44	38.61	
Ag+Pt	80.10	79.72	79.79	80.18
H <sub>2</sub> O	10.74			11.14

C. *Platin, Silber und Stickstoff*. a) *Silberplatonitrite*. α) *Basisch*.  $Ag_2Pt_2O(NO_2)_2$ . — Beim Umkristallisieren von β) aus W. in geringer Menge. Trocknen bei 100°. — Grüner oder gelbgrüner Nd., u. Mk. sehr kleine in strahligen Büscheln angeordnete vierseitige Prismen mit schiefen Endflächen. L. F. NILSON (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **33**, (1876) VII, 25 [I]; *Nova Acta Upsal.* [3] **9**<sup>a</sup>, (1877) XV, 63; *J. prakt. Chem.* [2] **16**, (1877) 253 [III]).

	Berechnet		NILSON. Gefunden	
2Ag	216	26.60	27.32	27.69
2Pt	396	48.77	47.96	47.31
2Ag+2Pt	612	75.37	75.28	75.00

β) *Normal*.  $Ag_2Pt(NO_2)_4$ . — 1. Man digeriert eine größere Menge Platinsilber mit  $HNO_3$  von 24° Bé. und läßt die Lsg. erkalten. E. PŘIWOZNIK (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* **43**, (1895) 274 [II]). — 2. Nach einiger Zeit aus dem verd., sofort aus dem h. konz. wss. Gemisch von  $K_2Pt(NO_2)_4$  und  $AgNO_3$ . Man krist. aus h. W. um und trocknet bei 100°, J. LANG (*Om några nya platinaoxydul-föreningar*, *Dissert.*, Upsala 1861, 48); krist. mindestens dreimal bei Ggw. von überschüssigem  $AgNO_3$  um. NILSON (II, 62; III, 252). — Gelblichgrüne Kristalle von rhombischem Habitus und 2 bis 5 mm langen Kanten. PŘIWOZNIK (II). Rosetten von fast farblosen, etwas gelbstichigen feinen Nadeln. LANG. Gelbliche diamantglänzende, nur zum Teil durchsichtige monokline vierseitige kleine Prismen.

NILSON. Tief bronzegelbe oder bräunliche Säulen mit Metallschimmer und ziemlich hohem Glanze; die kleinsten Kristalle weingelb, durchsichtig. Die dunklere Färbung aus (u. Mk.) durch ein tief braunes sehr dünnes Oberflächenhäutchen veranlaßt, das häufig aus dicht nebeneinander liegenden Rosettchen besteht. Die aufrechte Säulenzone ist senkrecht gestreift, bei größeren Kristallen kanelliert. F. VON FOULLON bei PRÍWOZNIK (I). Monoklin prismatisch.  $a:b:c=0.9660:1:0.5091$ .  $\beta=98^\circ 4'$ . Kleine Nadeln von  $m\{110\}$ , sehr schmal  $n\{210\}$ , am Ende  $\omega\{11\bar{1}\}$ , selten  $\sigma\{111\}$ , auch  $\{12\bar{1}\}$  (110): $(1\bar{1}0)=87^\circ 22'$ ,  $(1\bar{1}\bar{1})$ : $(1\bar{1}\bar{1})=50^\circ 45'$ ,  $(11\bar{1})$ : $(110)=57^\circ 45'$ ,  $(111)$ : $(110)=50^\circ 8'$ ,  $(111)$ : $(1\bar{1}\bar{1})=45^\circ 46'$ ,  $(111)$ : $(\bar{1}11)=50^\circ 12'$ ,  $(12\bar{1})$ : $(11\bar{1})=18^\circ 7'$ ,  $(210)$ : $(110)=18^\circ 10'$ . H. TOPSÖE (*Ber. Wien. Akad.* **73**, (1876) 118; *Krystall. Undersögelsler over en Raekke Dobbelt-Platonitriter, Kopenhagen 1879*; *Danske Vidensk. Selsk. Forh.* **1879**, 1; *Z. Kryst.* **4**, (1880) 477). S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst.* Leipzig 1909, II, 38).  $a:b:c=0.9686:1:0.5127$ .  $\beta=78^\circ$  [wohl Druckfehler für  $98^\circ$ ]  $18\frac{1}{2}'$ . Bei ziemlich normaler Ausbildung:  $m\{110\}$  vorn schmal,  $n\{210\}$  breit,  $m_1\{1\bar{1}0\}$  breit,  $n_1\{210\}$  schmal,  $p\{111\}$ ,  $p_1\{111\}$ ,  $q_1\{2\bar{1}1\}$ ; in der Prismenzone  $r\{540\}$  und  $s\{810\}$ ,  $q_1\{121\}$  vereinzelt. [Winkelmessungen im Original.] Spaltbar parallel  $\{100\}$  ziemlich vollkommen. Die optische Axenebene ist Symmetrieebene; auf Spaltblättchen parallel  $\{100\}$  in der Luft beide Achsenbilder sichtbar. FOULLON. Luftbeständig. NILSON; (von zweifelhafter Darst.) E. PRÍWOZNIK (*Berg- u. hüttenmänn. Jahrb.* **38**, (1890) 396 [1]). — Schwärzt sich ziemlich leicht am Licht und zers. sich beim Erhitzen ohne Feuererscheinung oder Verpuffen. Verliert nach dem Trocknen über  $H_2SO_4$  in der Leere oder bei  $100^\circ$  nicht an Gew. LANG. Beim allmählichen Erhitzen im einseitig geschlossenen Rohr entweicht zunächst  $N_2O_4$ , dann O. Zuletzt hinterbleibt Platinsilber. PRÍWOZNIK (I). — In k. W. nur zu etwa 5% der in sd. W. gel. Menge löslich. NILSON. Kaum l. in k., ll. in h. Wasser. PRÍWOZNIK (I). —  $NH_3$  verwandelt festes in eine weiße, in w. W. ll. und daraus in Prismen (die dem aus der K-Verb. erhaltenen Prod. ganz ähnlich sind) kristallisierende Kristallmasse. LANG. HCl färbt die klare wss. Lsg. nach dem Absetzen des AgCl tief grün. Diese Lsg. wird erst beim Erwärmen entfärbt. LANG; PRÍWOZNIK (I). Die Grünfärbung wird wohl durch  $N_2O_4$  veranlaßt. PRÍWOZNIK (I).

		LANG.				NILSON.	
		Berechnet	Gefunden	Berechnet			Gefunden
			(2)				
Ag <sub>2</sub> O	232	38.89	38.68	Ag	36.12		36.02
PtO	214	35.78	35.87	Pt	33.11		33.19
				Ag+Pt	69.23	[65.77]	[68.10] [68.59] 69.21

Die Zahlen unter „gef.“ bei LANG sind Mittelwerte. — Die Zahlen in [] beziehen sich auf Analysen des nicht genügend oft umkrist. Salzes. — Gef. 36.16% Ag, 32.95 Pt (ber. 36.22, 32.97). PRÍWOZNIK (I). [Im Original sind die ber. Zahlen für Ag und Pt vertauscht.]

b) *Silberplatininitrat*. *Basisch.* (?) — Schmelzen angeblich reiner Ag-Reste mit Soda und Borax, Behandeln des erhaltenen Königs mit  $HNO_3$ , Filtrieren, Verdampfen zur Trockne, mäßiges Erhitzen zur Vertreibung der überschüssigen  $HNO_3$ , Lösen in W., Filtrieren und Verd. mit dest. W. — Weißer Nd., der sich in einigen Tagen zu gelben Flocken ansammelt. Völlig l. in  $NH_3$ , größtenteils l. in  $HNO_3$  und in Essigsäure. In den sauren Lsgg. gibt HCl einen reichlichen Nd. von AgCl; im Filtrat davon befindet sich beträchtlich viel Platin. H. How (*Chem. Soc. Quart. J.* **7**, (1854) 48; *Chem. Gaz.* **12**, (1854) 209; *J. prakt. Chem.* **63**, (1854) 125).

D. *Platin, Silber und Schwefel.* a) *Silberplatoptatinisulfid*. *Bzw. Silber-sulfoplatininitplatinat.*  $2Ag_2S_2PtS_2$ . — Man versetzt frisch bereitetes  $2Na_2S_2PtS_2$ , das unter Luftabschluß möglichst schnell mit luftfreiem W. ausgewaschen ist, unter W. mit verd.  $AgNO_3$ -Lsg., bis die überstehende Fl. deutlich auf Ag reagiert, filtriert und wäscht völlig mit W. aus. Die hell kupferroten Kristalle der Na-Verb. werden schnell grau unter schwammiger Auflockerung. Die Rk. ist in wenigen Minuten beendet. — Lockeres wolliges, schwach glänzendes Aggregat aschgrauer Pseudomorphosen nach dem Na-Salz. Luftbeständig. — Erhitzen unter Luftabschluß liefert reichlich S und hinterläßt ein Gemenge von Ag

und Pt, das auch beim Erhitzen an der Luft oder in H hinterbleibt. — HCl greift nicht an. HNO<sub>3</sub> entzieht beim Erwärmen das Ag und hinterläßt S mit PtS<sub>2</sub>. Königswasser wirkt unter B. von AgCl kräftig ein und löst etwas Pt, doch widersteht ein Teil des PtS<sub>2</sub> hartnäckig der Säure. R. SCHNEIDER (*Pogg.* 138, (1869) 624; *J. prakt. Chem.* [2] 2, (1870) 160).

SCHNEIDER.				
4Ag	432.0	35.52	35.79	35.56
3Pt	592.2	48.96	48.35	48.33
6S	192.0	15.79		15.41
Ag <sub>4</sub> Pt <sub>3</sub> S <sub>6</sub>	1216.2	100.27		98.89

Sind bei den ber. und gef. Zahlen Druckfehler im Original? Die angegebenen Summen stimmen nicht auf die Einzelwerte. P.

b) *Silberplatosulfite*. b<sup>1</sup>) *Allein*. 3Ag<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>,PtSO<sub>3</sub>. — Man fällt die K-Verb. mit AgNO<sub>3</sub>. Zur Analyse bei 100° getrocknet. — Weißer amorpher dem AgCl ähnlicher Nd. Schwärzt sich nicht sehr leicht im Licht. Verliert nach dem Trocknen über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 100° nicht an Gew. Ll. in k. wss. NH<sub>3</sub>. LANG (*Dissert.*, 30).

				LANG.
3Ag <sub>2</sub> O	696	59.69		58.80
PtO	214	18.35		18.12
4SO <sub>2</sub>	256	21.96		
3Ag <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ,PtSO <sub>3</sub>	1166	100.00		

b<sup>2</sup>) *Mit Ammoniak*. — S. bei den Diamminplatosalzen (Platiaken).

α) Ag<sub>2</sub>Pt(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,2NH<sub>3</sub>,H<sub>2</sub>O. — S. Ag<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, trans-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>3</sub>)], H<sub>2</sub>O auf S. 528.

β) Ag<sub>4</sub>Pt(SO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>,2NH<sub>3</sub>. — S. 2Ag<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>3</sub>)] auf S. 536.

**II. Platin und Silber mit Halogenen und mit Phosphor.** A. *Platin, Silber und Chlor*. A<sup>1</sup>. *Allein*. *Silberplatinchloride*. a) *Silberplatochloride*. α) AgPtCl<sub>3</sub> (?). — Wahrscheinlich ein Rk.-Gemisch von 2AgCl + 2AgCl,PtCl<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> + 4HNO<sub>3</sub>, das in der Hitze bei Einw. von AgNO<sub>3</sub> auf H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> entsteht und 24.29% Cl verlangt. S. M. JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 16, (1877) 350). — Bei Zusatz von genügend AgNO<sub>3</sub> zu H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> wird, besonders in der Wärme, das gesamte Pt als die Verb. gefällt. Man trocknet bei 120°. — Gelb. Wird am Lichte allmählich grau, schwärzt sich aber selbst im direkten Sonnenlichte nicht. Gibt an NH<sub>3</sub> das AgCl quantitativ, an HCl einen Teil des PtCl<sub>2</sub> als H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> ab. Beim Kochen mit stark ammoniakalischem A. bildet sich Platinschwarz. COMMAILLE (*Bull. soc. chim.* [2] 6, 262; *J. B.* 1866, 267).

				COMMAILLE.
Ag	108	26.18		26.66
Pt	198	48.00		48.39
3Cl	106.5	25.82		24.05
AgPtCl <sub>3</sub>	412.5	100.00		99.10

β) Ag<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>. *Silberchloroplatin*. — K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> gibt mit AgNO<sub>3</sub> die Verb., W. PETERS (*Ber.* 41, (1908) 3183 [I]; *Z. anorg. Chem.* 77, (1912) 168 [II]), auch mit unzureichendem AgNO<sub>3</sub> einen amorphen Nd., dessen Mutterlauge bei genügenden Mengen AgNO<sub>3</sub> platinfrei ist. Man trocknet zur Analyse bei 100°. J. LANG (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 18, (1861) 228; *J. B.* 1862, 230). — Hellrot. PETERS. Von der Farbe des gefällten MnS, amorph. Schwärzt sich sehr leicht am Licht. Verliert nach dem Trocknen über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nichts bei 100°. LANG. — Addiert im Eudiometer langsam, indem es weiß wird, 6 + 1½ Mol. NH<sub>3</sub> (gef. 5.911, 6.167 u. 5.913 bei 20 bis 24°, weitere 1.526 bei - 10°), behält in der Leere 3 Mol. (gef. 3.073, 3.138 u. 2.900) und nimmt dann von neuem 3 + 1½ Mol. auf (gef. 3.035 u. 2.983). PETERS. — Völlig unl. in k. und h. [sd., NILSON (I, 13; II, 23; *J. prakt. Chem.* [2] 15, (1877) 269)] W.; wird

beim Kochen mit W. dunkelgelb.  $\text{NH}_3$  löst das  $\text{AgCl}$  allmählich und hinterläßt einen gelben Rückstand, der sich beim Behandeln mit mehr  $\text{NH}_3$  farblos löst. Die Lsg. giebt beim Verdunsten ein gelbes Pulver, wahrscheinlich  $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ , und ein fast farbloses prismatisches Salz, wahrscheinlich  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ .  $\text{HCl}$  zieht, besonders in der Wärme, das  $\text{PtCl}_2$  quantitativ aus (gef. 51.29% rückständiges  $\text{AgCl}$ , ber. 51.62). LANG.

			LANG.
2Ag	216	38.85	38.91
Pt	198	35.61	35.48
4Cl	142	25.55	25.60
<b>Ag<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub></b>	<b>556</b>	<b>100.00</b>	<b>99.99</b>

b) *Silberplatinchloride.* a) *Von fraglicher Zusammensetzung.* — Eine Verb. von  $\text{AgCl}$  und  $\text{PtCl}_4$  bildet sich beim Schmelzen von  $\text{AgCl}$  in  $\text{Cl}$  in Plattingefäßen. G. GOUR (J. Chem. Soc. 22, (1869) 368; Chem. N. 23, (1871) 13) —  $\text{AgCl}$  löst sich reichlich in konz. wss.  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , krist. aber beim Einengen wieder unverändert aus. BIRNBAUM (Z. Chem. [2] 3, 520; J. B. 1867, 320). — Beim Vermischen von möglichst säurefreiem  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  mit  $\text{AgNO}_3$  entsteht unter Entfärbung der Fl. ein gelber Nd., der eine Verb. von  $\text{AgCl}$  mit Platinioxychlorid zu sein scheint, beim Glühen  $\text{Cl}$  entwickelt und  $\text{Pt}$  mit  $\text{AgCl}$  hinterläßt, und der an  $\text{HCl}$  das gesamte  $\text{Pt}$  abgiebt. VAUQUELIN. Der Nd. giebt an  $\text{NH}_3$  nur einen Teil des  $\text{AgCl}$  ab, während ein gelbes Gemenge von  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  mit  $\text{AgCl}$  zurückbleibt. Aus diesem zieht sd. W. zuerst  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ , dann auch etwas  $\text{AgCl}$  aus. Nach dem Glühen giebt der Nd. an  $\text{NH}_3$  das  $\text{AgCl}$  völlig ab. HERBERGER (Repert. 55, (1831) 210).

β)  $\text{Ag}_2\text{PtCl}_6$ . *Silberchloroplatinat.* — Bildungswärme aus  $2\text{AgCl}$  und  $\text{PtCl}_4 + 7.7$  Cal. — Aus Lsgg. von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (1 Mol.) und  $\text{AgNO}_3$  (2 Mol.), L. PIGEON (Ann. Chim. Phys. [7] 2, (1894) 485, 482), in der Kälte. Bei überschüssigem  $\text{AgNO}_3$  entsteht auch  $\text{Ag}_2\text{Pt}(\text{OH})_2\text{Cl}_4$ . A. MIOLATI (J. prakt. Chem. [2] 77, (1908) 450). — Addiert im Eudiometer langsam, indem es heller wird,  $8 + 2$  Mol.  $\text{NH}_3$  (gef. 7.992 u. 7.932), behält in der Leere 4 Mol. (gef. 4.097 u. 4.163) und nimmt dann von neuem  $4 + 2$  Mol. (gef. 3.933, bei  $-10^\circ$  5.933) auf. PETERS (I, 3185; II, 174). W. zers. in der Kälte langsam, in der Wärme sehr schnell und vollständig in  $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_2\text{Cl}_4$  und  $2\text{AgCl}$ . MIOLATI.

$\text{A}^2$ . *Platin, Silber, Chlor und Sauerstoff.* a) *Silberchloridplatinioxychlorwasserstoff.*  $\text{AgCl}_4\text{PtO}_2\text{HCl}_4\text{H}_2\text{O}$ . — Man fällt die Lsg. von  $\text{PtO}_2$  in  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  [s.  $5\text{PtO}_2, 2\text{HCl}, 9\text{H}_2\text{O}$ , s. 303] mit  $\text{AgNO}_3$  und trocknet auf porösem Ton. — W. Wasser macht  $\text{AgCl}$  frei und löst den Rest zu einer chlorärmeren Verb., deren Lsg. wieder mit  $\text{AgNO}_3$  fällbar ist, und so fort, sodaß man durch wiederholte Einww. von  $\text{AgNO}_3$  eine Reihe mehr und mehr kondensierter Polymeren erhält. — Gef. 9.14% Ag, 63.58 Pt, 11.76 Cl (ber. 8.78, 63.36, 11.57). M. BLONDEL (Ann. Chim. Phys. [8] 6, (1905) 105).

b) *Silbersalze der Hydroxychlorplatinisäuren.* b<sup>1</sup>) *Platoverbindungen.* α) *Silberdichlorplatoat bzw. -platin.*  $\text{Ag}_2\text{Pt}(\text{OH})_2\text{Cl}_2$  (?) — Beim Verdampfen der Lsg. von  $\text{H}_2\text{PtCl}_4$  bei  $50^\circ$  bis  $60^\circ$  wurde einmal eine Lsg. erhalten, die durch  $\text{AgNO}_3$  einen Nd. von nahezu obiger Zus. ergab. — Gef. 78.57% Ag + Pt, 12.74 Cl (ber. 78.28, 13.5). A. MIOLATI mit U. PENDINI (Z. anorg. Chem. 33, (1908) 267).

β) *Silbertrichlorplatoat.*  $\text{Ag}_2\text{Pt}(\text{OH})\text{Cl}_3$ . — Man fällt konz.  $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})\text{Cl}_4$ -Lsg. mit gesättigtem  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ , wäscht und trocknet in der Leere. — Brauner Nd. MIOLATI mit PENDINI (a. a. O., 265).

	Berechnet	MIOLATI mit PENDINI. Gefunden	
Ag	40.41	40.85	
Pt	36.40	36.27	
Ag + Pt	76.90	77.12	77.0
Cl	19.91	20.05	20.1

b<sup>2</sup>) *Platinverbindungen.* a) *Silbermonochlorplatinat.*  $\text{Ag}_2\text{Pt}(\text{OH})_5\text{Cl}$ . — Man versetzt eine Lsg. von  $\text{BaPt}(\text{OH})_5\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$  in Essigsäure mit überschüssigem  $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{O}_2$ , läßt absetzen, wäscht und trocknet über  $\text{CaCl}_2$ . — Bräunliche Flocken. I. BELLUCCI (*Atti dei Linc.* [5] 11, (1902) II, 271; *Gazz. chim. ital.* 33, (1903) I, 142); A. MIOLATI mit I. BELLUCCI (*Z. anorg. Chem.* 33, (1903) 260).

	Berechnet	MIOLATI mit BELLUCCI.		
		Gefunden		6.86
Ag	40.63	40.98	40.79	
Pt	36.67	36.02	36.12	
Ag+Pt	77.30	76.87	77.00	76.91
Cl	6.67			

β) *Silberdichlorplatinat.*  $\text{Ag}_2\text{Pt}(\text{OH})_4\text{Cl}_2$ . — Man fällt konz.  $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_4\text{Cl}_2$  in der Kälte mit gesättigtem  $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{O}_2$  und trocknet in der Leere. — Dunkelbraune harte M. Verliert bei 100° 1.7% an Gew. (ber. für ½ Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  1.6), sodaß das Salz vielleicht die Formel  $[\text{Ag}_2\text{Pt}(\text{OH})_3\text{Cl}_2]_2\text{O}\cdot\text{H}_2\text{O}$  hat. MIOLATI mit PENDINI (*a. a. O.*, 255).

	Berechnet	MIOLATI mit PENDINI.		
		Gefunden		13.31
Ag	39.28		38.92	
Pt	35.44		35.67	
Ag+Pt	74.72	74.63	74.59	74.82
Cl	12.90	13.15	12.95	

γ) *Silbertetrachlorplatinat.*  $\text{Ag}_2\text{Pt}(\text{OH})_2\text{Cl}_4$ . — B. s. unter A, c). — Man fällt die Lsg. von  $\text{PtCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  in der Kälte mit  $\text{AgNO}_3$  und trocknet bei 100°. S. M. JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 16, (1877) 354). Bestätigt von A. MIOLATI (*Z. anorg. Chem.* 22, (1900) 457) und W. HITTORF u. H. SALKOWSKI (*Z. physik. Chem.* 28, (1899) 548). — Gelber amorpher, nach dem Trocknen chamoisfarbiger, unzers. auswaschbarer Nd. JÖRGENSEN. Sd. W. zers. zu  $\text{H}_2\text{PtCl}_2(\text{OH})_4$ ,  $\text{AgCl}$  und einer Pt-Verb., die an Cl ärmer als γ) ist. J. JACOBSEN (*Compt. rend.* 149, (1909) 574).  $\text{HCl}$  gibt sofort  $\text{AgCl}$  und  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ . JÖRGENSEN.

	Berechnet VON HITTORF u. SALKOWSKI.	JÖRGENSEN.	MIOLATI.		HITTORF u. SALKOWSKI.
			Gefunden		
Ag	36.81	36.64			36.90
Pt	33.22	33.93			33.04
Ag+Pt	70.17	70.57	70.63	70.18	
Cl	24.18	24.02			23.40

δ) *Silberpentachlorplatinat.*  $\text{Ag}_2\text{Pt}(\text{OH})\text{Cl}_5$ . — Man versetzt in k. wss. Lsgg.  $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})\text{Cl}_5$  mit  $\text{AgNO}_3$  und trocknet über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , dann im Heißwassertrockenschrank. — Gelblicher Nd. Kochen mit W. verändert nicht. A. MIOLATI u. I. BELLUCCI (*Atti dei Linc.* [5] 9, (1900) II, 98 [I]; *Gazz. chim. ital.* 30, (1900) II, 574 [II]; *Z. anorg. Chem.* 26, (1901) 217 [III]).

	Berechnet	MIOLATI u. BELLUCCI.			
		Gefunden			
Ag	35.7				35.9
Pt	32.2				31.8
Ag+Pt	67.9	67.6	67.7	67.9	68.0
Cl	29.3			28.5	29.0

A<sup>3</sup>. *Platin, Silber, Chlor und Stickstoff.* a) *Silberplatinchloride-Ammoniake.* a<sup>1</sup>) *Silberplatochlorid-Ammoniake.* a)  $\text{AgPtCl}_3\cdot\text{NH}_3$ . — S.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]\text{Ag}$  bei den Monamminplatosalzen (Platiaken), S. 648.

β)  $\text{Ag}_2\text{PtCl}_4\cdot x\text{NH}_3$ . β<sup>1</sup>) *Mit 3 Mol. NH<sub>3</sub>.* — S. unter A<sup>1</sup>, a, β) [S. 972].



$\beta^2$ ) Mit 4 Mol.  $\text{NH}_3$ . — Man versetzt die Lsg. von Silberchlorid-Ammoniak mit  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_4$ . — Rosafarbige, beim Auswaschen die Farbe ändernde lange spitze Nadeln. Das trockne verliert sehr leicht  $\text{NH}_3$  und hinterläßt einen grünen Körper, der bei weiterem Erhitzen unter Verlust von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zu einem Gemenge von Pt und  $\text{AgCl}$  wird (gef. 77.9 bis 79.2, ber. 77,72, mit einem Cl-Gehalt von 11.15% des Salzes, ber. 11.38). J. THOMSEN (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* 1867, 225).

$\beta^3$ ) Mit 6 Mol.  $\text{NH}_3$ . — S. unter  $\text{A}^1$ , a,  $\beta$ ) [S. 972].

$\beta^4$ ) Mit 7 Mol.  $\text{NH}_3$ . — S. unter  $\text{A}^1$ , a,  $\beta$ ).

$\alpha^2$ ) Silberplatinichlorid-Ammoniak.  $\text{Ag}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{NH}_3$ . a) Mit 2 Mol.  $\text{NH}_3$  und 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . — Man versetzt die frisch dargestellte Lsg. von möglichst säurefreiem  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  mit nicht hinreichender ammoniakalischer  $\text{AgCl}$ -Lsg., wäscht den sogleich entstehenden Nd. schnell mit k. W., bis das Waschwasser nicht mehr gelb ist und trocknet über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Das völlig klare gelbe Filtrat scheidet allmählich einen weißen Nd. ab, der eine Ag-Verb. des Chlorids einer Platinbase ist. — Gelber körniger, u. Mk. deutlich krystallinischer Nd. Schwärzt sich sehr langsam am Lichte. Verliert bei  $100^\circ$  das  $\text{H}_2\text{O}$  und hinterläßt bei höherer Temp. ein Gemenge von Pt und  $\text{AgCl}$ . — Unl. in W. KOH treibt schon in der Kälte das  $\text{NH}_3$  aus.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  zers. beim Kochen so, daß sich das gesamte Ag und ein Teil des Pt als schmutzig gelber Nd. abscheiden, während der größere Teil des Pt mit gelber Farbe in Lsg. geht und daraus nach dem Ansäuern mit HCl und Zusatz von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  als  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  fällbar ist. BIRNBAUM (*Z. Chem.* [2] 3, 520; *J. B.* 1867, 320).

$\beta$ ) Mit 4, —  $\gamma$ ) mit 8, —  $\delta$ ) mit 10 Mol.  $\text{NH}_3$ . — S. unter  $\text{A}^1$ , b,  $\beta$ ) [S. 973]

b) Silberplatininitritchlorid-Ammoniak.  $\text{Ag}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4\text{Cl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ . — S. die Verb.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2]_2\text{AgNO}_2$  bei den Diamminplatinisalzen (Platiaken), S. 704.

$\text{A}^4$ . Platin, Silber, Chlor und Fluor. Silberchloridplatinifluorid.  $4\text{AgCl}$ ,  $\text{PtFl}_4$ . — Beim Erhitzen von AgFl in Cl in Platingefäßen auf Rotglut. G. GOUZ (*J. Chem. Soc.* 22, (1869) 368; *Chem. N.* 23, (1871) 13).

B. Platin, Silber und Brom. a) Silberplatinbromid. Silberbromoplatinat.  $\text{Ag}_2\text{PtBr}_6$ . — Aus Lsgg. von  $\text{AgNO}_3$  (2 Mol.) und  $\text{H}_2\text{PtBr}_6$  (1 Mol.). Bildungswärme aus  $2\text{AgBr}$  und  $\text{PtBr}_4 + 10.37$  Cal. L. PIGEON (*Ann. Chim. Phys.* [7] 2, (1894) 485, 487). — Bleibt beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf  $150^\circ$  unzers. und ist selbst beim längeren Kochen mit einem großen Ueberschuß von W. völlig beständig. MIOLATI u. BELLUCCI (*I.* 141; *II.* 581; *III.* 223).

b) Silbertetrabromoplatinat.  $\text{Ag}_2\text{Pt}(\text{OH})_2\text{Br}_4$ . — Man versetzt h.  $\text{PtBr}_4$ -Lsg. mit einem geringen Ueberschuß von  $\text{AgNO}_3$ , wäscht mit k. W. vollständig aus und trocknet bei  $100^\circ$ . — Dunkelbrauner Nd. Unl. in Wasser. MIOLATI u. BELLUCCI.

		MIOLATI u. BELLUCCI.	
		Berechnet	Gefunden
Ag		28.23	28.43
Pt		25.48	25.08
Ag + Pt		53.71	53.51
Br	53.32	41.83	41.70

c) Silberplatonitritbromid.  $\text{Ag}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4\text{Br}_2$ . — Man läßt mäßig konz.  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. auf fein gepulvertes  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4\text{Br}_2$  möglichst schnell wirken. — Filtriert sofort und wäscht mit k. stark alkoh. W. — Rot. Wird beim

Trocknen über  $H_2SO_4$  dunkel. Am Licht verändert. — Gef. 54.0 u. 54.4% Ag+Pt (ber. 54.4). MIOLATI u. BELLUCCI (II, 595).

d) *Silberbromidplatinfluorid*.  $xAgBr, yPtFl_4$ . [?] — Ein unl. Gemenge bildet sich beim Schmelzen von AgFl in Br in Platingefäßen. GORE.

C. *Platin, Silber und Jod*. a) *Silbertetrajodplatinat*.  $Ag_2Pt(OH)_2J_4$ . — Aus alkoh.  $PtJ_4$ -Lsg. durch einen geringen Ueberschuß von wss.  $10\%$ ig.  $AgNO_3$ . Gutes Waschen mit W. und Trocknen in der Leere. — Dunkelroter Nd. I. BELLUCCI (*Atti dei Linc.* [5] 11, (1902) I, 9; *Gazz. chim. ital.* 33, (1903) I, 146).

	Berechnet		BELLUCCI. Gefunden	
Ag	22.67			22.84
Pt	20.46			20.12
Ag+Pt	43.13	43.4	42.83	42.96
J	53.30			53.0

b) *Silberplatonitritjodid*.  $Ag_2Pt(NO_2)_2J_2$ . — Man fällt die Lsg. eines Platonitritjodids (des K, Rb usw.) mit  $AgNO_3$ , saugt schnell ab und trocknet. — Citronengelb, völlig amorph, nach dem Auswaschen mit W. auf Fließpapier blutrot. Diese Farbe hat nach einiger Zeit auch das gelbe Waschwasser. Aus den Zahlen der Analyse [s. unten] folgt, daß die Verb. durch W. zum großen Teil in AgJ und eine andre Pt-Verb. (vielleicht freie Diplatotetra-nitrosylsäure nach  $2Ag_2Pt(NO_2)_2J_2 + H_2O = 4AgJ + PtO, H_2Pt(NO_2)_4$  [S. 265]) übergeht. Beim Glühen des schleunigst getrockneten Nd. entwickelt sich zunächst  $N_2O_3$  und dann vielleicht J, aus der bei  $100^\circ$  getrockneter Verb. nur  $N_2O_3$ . Kaum l. in Wasser. L. NILSON (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 34, (1877) V, 3; *Ber.* 10, (1877) 932; *Nova Acta Upsal.* [3] 10, (1879) XVI, 13; *J. prakt. Chem.* [2] 21, (1880) 184).

	NILSON.			
2Ag	216	28.42	38.94	39.51
Pt	198	26.05	13.48	12.68
2NO <sub>2</sub>	92	33.42	39.94	39.95
2J	254	12.11		
$Ag_2Pt(NO_2)_2J_2$	760	100.00		

Ueber die Bedeutung der gef. Zahlen s. oben.

c) *Silberjodidplatinfluorid*.  $xAgJ, yPtFl_4$ . [?] — Bildet sich neben AgJ und Jodfluorid durch Einw. von J auf erhitztes AgFl in Platingefäßen. G. GORE (*Phil. Mag.* [4] 41, 309; *J. B.* 1871, 342).

D. *Platin, Silber und Phosphor*. a) *Silberphosphite-Platochlorid*. α) *Normal*. α<sup>1</sup>)  $Ag_3PO_3, PtCl_2$ . — S.  $[Pt\{P(OAg)_3\}Cl_2]_2$  bei den Monoamminplatosalzen (Platiaken), S. 645.

α<sup>2</sup>)  $2Ag_3PO_3, PtCl_2$ . — S.  $[Pt\{P(OAg)_3\}_2Cl_2]$  bei den Diamminplatosalzen (Platiaken), S. 602.

β) *Sauer*.  $Ag_2HPO_3, PtCl_2$ . — S.  $[Pt\{P(OH)(OAg)_2\}Cl_2]_2$  bei den Monoamminplatosalzen (Platiaken), S. 645.

b) *Silberphosphit-Platochloridhypophosphit*.  $Ag_3PO_3, Ag_2HPO_3, 2PtClO_2$ . — S.  $[Pt\{P(OAg)_3Cl(OPO)\}]_2, [Pt\{P(OH)(OAg)_2Cl(OPO)\}]_2$  (?) bei den Monoamminplatosalzen (Platiaken), S. 645.

c) *Silberphosphit-Silberplatonitratchloridphosphit*.  $2Ag_3PO_3, Ag_2Pt_2(NO_3)Cl(HPO_3)_2$ . — S.  $[Pt\{P(OAg)_3Cl\{OP(OH)(OAg)\}\}]_2, [Pt\{P(OAg)_3(NO_3)\{OP(OH)(OAg)\}\}]_2$  (?) bei den Monoamminplatosalzen (Platiaken), S. 645.

III. Platin, Silber und Kohlenstoff. A. Silberplatinoxalate. a) Silberplatinoxalat.  $\text{Ag}_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . — Aus 1. dunklem — 2. hellem  $\text{Na}_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{AgNO}_3$ . — Gelbweißes kristallinisches Pulver. Verliert bei  $100^\circ$  2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (gef. 5.62 u. 5.71%, ber. 5.77). H. G. SÖDERBAUM (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 42, (1885) X, 31).

	Berechnet	SÖDERBAUM.	
		nach (1)	Gefunden (2)
Ag	34.67	34.78	34.83
Pt	31.30	31.13	31.04

b) Silberplatinioxalat. Basisch.  $\text{Ag}_2\text{PtO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . — Man gießt in Lsg. 1 Mol.  $\text{AgNO}_3$  in 1 Mol. Kaliumplatinioxalat. Dabei wird nur ein (wechselnder) Teil der Salze ausgefällt (einmal 459 mg Ag als Platinioxalat, während 426 mg Ag in Lsg. blieben). Die Mutterlauge läßt nach Konz. auf dem Wasserbade beim Stehen in der Leere goldgelbe rhomboedrische würfelförmliche Kristalle fallen, die völlig frei von  $\text{HNO}_3$  sind, Ag und K enthalten und wechselnde Zus. aufweisen. — Unl. Nd. Verpufft heftig beim Erhitzen. — Gef. 34.1%  $\text{Ag}_2\text{O}$ , 30.7 Pt, 2.3 O, 27.4  $\text{C}_2\text{O}_4$  (ber. 33.82, 30.46, 2.50, 27.59). M. BLONDEL (*Ann. Chim. Phys.* [8] 6, (1905) 133).

B. Silberplatinocyanide. B<sup>1</sup>. Allein. a) Silberplatinocyanide.  $\alpha$ )  $\text{Ag}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$ . —  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$  gibt mit  $\text{AgNO}_3$  einen weißen käsigem, sich im Licht nicht schwärzenden Nd. GMELIN. — S. a.  $\beta$ ). — 1. Man gibt  $\text{AgNO}_3$  zu wss.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Pt}(\text{CN})_4$  und filtriert. BUCKTON (*Ann.* 78, (1851) 334). — 2. Aus  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$  und  $\text{AgNO}_3$ . W. PETERS (*Ber.* 41, (1908) 3184 [I]; *Z. anorg. Chem.* 77, (1912) 169 [II]). — Weißer reichlicher dicker Nd. Gleich dem  $\text{AgCN}$ . BUCKTON. Von  $\text{NH}_3$  werden im Endiometer schnell 4 + 1 Mol. (gef. 3.929 u. 3.834 bei  $25^\circ$ , weitere 0.931 bei  $0^\circ$ ) addiert, in der Leere 2 Mol. (gef. 1.825 u. 1.980) behalten, in  $\text{NH}_3$  von neuem 2 + 1 Mol. (gef. 2.015 u. 1.955 bei gewöhnlicher Temp., weitere 1.040 in der Kälte) aufgenommen. PETERS. L. in  $\text{NH}_3$ . BUCKTON.

	Berechnet	BUCKTON.	
		Gefunden	
Ag	41.75	41.71	
Pt	38.10	38.29	38.30

$\beta$ )  $\text{Ag}_{12}\text{Pt}_5(\text{CN})_{22}$  [?]. — [Wohl dieselbe Verb. wie  $\alpha$ .] — Aus  $\text{AgNO}_3$  und der K-Verb. — Weiße Flocken. Wird am Licht nicht schwarz. Unl. in W.  $\text{NH}_3$  gibt eine kristallisierbare Verb. B. QUADRAT (*Ann.* 63, (1847) 182).

b) Silbercyanidplatintricyanid. Silberplatinocyanid.  $\text{AgPt}(\text{CN})_4$ . — Aus  $\text{HPt}(\text{CN})_4$ -Lsg. und  $\text{AgNO}_3$ . — Braune Flocken. Trocken dunkelbraunes Pulver. L. A. LEVY (*J. Chem. Soc.* 101, (1912) 1095).

	Berechnet	LEVY.	
		Gefunden	
Ag	26.5	27.9	
Pt	47.9	46.1	
CN	25.5		25.3

c) Silbercyanidplatintricyanid. Silberplatinocyanid.  $3\text{Ag}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$ .  $\text{AgPt}(\text{CN})_4$ . — Aus dem K-Salz und  $\text{AgNO}_3$ . — Hellgelber flockiger Nd. — Es wurden zur Fällung verbraucht 9.5 ccm  $n_{10}$ .  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. (ber. 9.3). LEVY (*a. a. O.*, 1090).

d) Silberplatinocyanid.  $\text{Ag}_2\text{Pt}(\text{CN})_6$  [?]. —  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_6$  gibt mit  $\text{AgNO}_3$  einen weißen Nd. KNOP. Unl. in  $\text{HNO}_3$ . A. RICHARD u. A. BERTRAND (*Bull. soc. chim.* [2] 34, (1880) 630).

B<sup>2</sup>. *Mit Ammoniak. Platoverbindungen.* a)  $\text{Ag}_2\text{Pt}(\text{CN})_4, 2\text{NH}_3$ . — 1. Aus B<sup>1</sup>, a,  $\alpha$ ) durch  $\text{NH}_3$ -Gas. PETERS. [S. vorher.] — 2. Aus dem wss. Gemisch von  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$  mit in  $\text{NH}_3$  gelöstem  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{AgNO}_3$  nach einigen Stunden. — Farblose oder sehr blaß fleischfarbige Nadeln. Entwickelt beim Erhitzen unter Gelbfärbung  $\text{NH}_3$  mit CN und hinterläßt endlich Ag und Pt. Färbt sich in Cl unter Beibehaltung der Gestalt grün, blau, schwarz, doch wird nur ein geringer Teil zers. Unl. in W.; langsam l. in einer großen Menge von wss.  $\text{NH}_3$ . Sd. konz. Mineralsäuren lösen und zers. nicht. W. KNOP u. G. H. E. SCHNEIDERMANN (*J. prakt. Chem.* 37, (1846) 461).

	KNOP u. SCHNEIDERMANN.		
2Ag	216	39.13	39.02
Pt	198	35.87	35.40
4CN	104	18.84	18.76
2NH <sub>3</sub>	34	6.16	7.10
$\text{Ag}_2\text{Pt}(\text{CN})_4, 2\text{NH}_3$	552	100.00	100.28

b)  $\text{Ag}_2\text{Pt}(\text{CN})_4, 4\text{NH}_3$ .  $\alpha$ ) *Wasserfrei.* — S. unter B<sup>1</sup>, a,  $\alpha$ ).

$\beta$ ) *Mit 1 Mol. H<sub>2</sub>O.* — Wie die Cu-Verb. [s. 961] durch Digerieren von B<sup>1</sup>, a,  $\beta$ ) mit  $\text{NH}_3$  und langsames Verdunsten. — Kristalle. QUADRAT.

c)  $\text{Ag}_2\text{Pt}(\text{CN})_4, 5\text{NH}_3$ . — S. unter B<sup>1</sup>, a,  $\alpha$ ).

C. *Platin, Silber, Kohlenstoff und Schwefel.* C<sup>1</sup>. *Allein. Silberplatinrhodanide.* a) *Silberplatorhodanid.*  $\text{Ag}_2\text{Pt}(\text{SCN})_4$ . — Aus  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{SCN})_4$  und Ag-Salzen. — Blaßgelber wie AgCN aussehender Nd. BUCKTON. Gelb. Addiert im Eudiometer schnell, indem es heller wird, 6 Mol.  $\text{NH}_3$  (gef. 6.109 u. 5.865), behält davon in der Leere 4 Mol. (gef. 4.091 u. 3.809) und nimmt dann von neuem 2 Mol. (gef. 2.084 u. 1.963) auf. Bei  $-20^\circ$  bildet sich ein fl. Ammoniakat. PETERS (I, 3185; II, 173). Explodiert sehr heftig beim leisesten Reiben mit  $\text{KClO}_3$ . L. in wss. KSCN und unter Zers. teilweise auch in  $\text{NH}_3$ . Die Lsg. in KSCN scheint durch W. zers. zu werden. G. B. BUCKTON (*Chem. Soc. Quart. J.* 7, (1854) 22 [I]; *Ann.* 92, (1854) 286 [II]; *J. prakt. Chem.* 64, (1855) 71 [III]).

	BUCKTON.				
Ag + Pt	64.08	63.98			
S	19.81		19.38	19.41	
C	7.45			6.89	6.98
N	8.66				8.53
$\text{AgPt}(\text{SCN})_4$	100.00				

b) *Silberplatinrhodanid.*  $\text{Ag}_2\text{Pt}(\text{SCN})_6$ . — Man fällt die Lsg. von  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{SCN})_6$  mit  $\text{AgNO}_3$ , BUCKTON (I; II; III, 68), und trocknet bei  $100^\circ$ . PETERS (II, 179). — Orangegelber gerinnselartiger dicker Nd. BUCKTON. Orangerot, merklich dunkler als a). PETERS. — Schwillt in trockenem Zustand schon beim gelinden Erwärmen auf, entzündet sich bei Luftzutritt mit blauer Flamme und hinterläßt vor dem Lötrohr ein Kügelchen von Platinsilber. BUCKTON. —  $\text{NH}_3$  wird ziemlich schnell addiert, und zwar im Eudiometer unter Dunkelgrünfärbung 14 Mol. (gef. bei  $13^\circ$  und 748.5 mm 14.05). In der Leere werden 6 Mol. (gef. 6.033) festgehalten und danach im Eudiometer wieder 8 Mol. (gef. bei  $14.5^\circ$  und 751 mm 7.888) aufgenommen. PETERS (I, 3186; II, 179). — Backt in sd. W. zu einer zähen, beim Erkalten wieder erhärtenden M. zusammen. BUCKTON. Sd. W. zers. nicht. A. MIOLATI u.

I. BELLUCCI (*Gazz. chim. ital.* **30**, (1900) II, 591).  $\text{NH}_3$  löst das frisch gefällte in der Kälte, zers. bei höherer Temp. H. KOH-Lsg. zers. in  $\text{KSCN}$ ,  $\text{PtO}_2$  und  $\text{Ag}_2\text{O}$ .  $\text{HNO}_3$  zers. heftig unter Ausscheidung eines gelben Körpers. — Gef. 54.32%  $\text{Ag} + \text{Pt}$ , 9.10 C (ber. 54.33, 9.44). BUCKTON.

$\text{C}^2$ . Mit Stickstoff. Silberplatorhodanide-Ammoniake. a)  $\text{Ag}_2\text{Pt}(\text{SCN})_4$ ,  $x\text{NH}_3$ .  $\alpha$ ) Mit 6 Mol.  $\text{NH}_3$ . — S. unter  $\text{C}^1$ , b).

$\beta$ ) Mit 14 Mol.  $\text{NH}_3$ . — S. unter  $\text{C}^1$ , b).

b)  $\text{Ag}_4\text{Pt}(\text{SCN})_6 \cdot 2\text{NH}_3$ . — S. trans- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_2]_4\text{AgSCN}$  bei den Diamminplatosalzen (Platiaken), S. 533.

D. Platin, Silber, Kohlenstoff und Halogene. a) Silberplatochlorid-Aethylen.  $\text{AgPtCl}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_4$  (?). — S.  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]\text{Ag}$  bei den Monoamminplatosalzen (Platiaken), S. 655.

b) Silberplatinichloridcyanid.  $\text{Ag}_2\text{PtCl}_2(\text{CN})_4$ . — 1. Aus dem K-Salz und  $\text{AgNO}_3$ . — 2. Leiten von Cl durch  $\text{Ag}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$ -Lsg. — Hellgelber Nd. Beim langen Kochen mit W. unverändert, auch im zugeschm. Rohr bei  $150^\circ$ . — Gef. 69.9%  $\text{Pt} + \text{Ag}$  (ber. 70.1). MIOLATI u. BELLUCCI (*a. a. O.*, 589).

c) Silberplatochlorid - Aethylendiamin.  $\text{Ag}_2\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ . Bzw. Aethylendiaminsilberchloroplatin.  $[\text{Ag} \cdot \text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2]_2\text{PtCl}_4$ . — Man behandelt schwache Lsgg. von  $2\text{AgCl} \cdot \text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$  in überschüssigem Aethylendiamin mit  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  und wäscht zur Analyse auf dem Filter mit W., A. u. Ae. — Nd. aus hellroten mkr., an der Luft sehr beständigen Tafeln. — Gef. 61.34%  $\text{Ag} + \text{Pt}$ , 20.90 Cl (ber. 61.07, 21.10). N. S. KURNAKOFF (*Z. anorg. Chem.* **17**, (1898) 220; *J. russ. phys. Ges.* **31**, (1899) 688).

d) Silberplatoptatinibromidcyanid.  $6\text{Ag}_2\text{Pt}(\text{CN})_4 \cdot \text{Ag}_2\text{PtBr}_2(\text{CN})_4$ . — Aus dem K-Salz und  $\text{AgNO}_3$ . — Orangegelber Nd. Fraktioniert ist weder  $\text{AgBr}$  noch  $\text{Ag}_2\text{PtBr}_3(\text{CN})_4$  abzuscheiden. — Es wurden bei der Fällung verbraucht auf 1 g K-Salz 44.6 ccm  $n_{10}$ ,  $\text{AgNO}_3$  (ber. 44.8). L. A. LEVY (*J. Chem. Soc.* **101**, (1912) 1086).

e) Silberplatinibromidcyanid.  $\text{Ag}_2\text{PtBr}_2(\text{CN})_4$ . — 1. Aus  $\text{BaPtBr}_2(\text{CN})_4$  und  $\text{AgNO}_3$ . — 2. Aus ber. Mengen Br und  $\text{Ag}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$ . — Gelbes Pulver. Langes Kochen mit W. verändert nicht. — Gef. 60.9%  $\text{Ag} + \text{Pt}$  (ber. 60.8). MIOLATI u. BELLUCCI (*a. a. O.*, 589).

f) Silberplatinijodidcyanid.  $\text{Ag}_2\text{PtJ}_2(\text{CN})_4$ . — Man läßt die ber. Menge fein gepulvertes J auf in W. aufgeschwemmtes  $\text{Ag}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$  wirken, wäscht sorgfältig und trocknet. — Dunkel kastanienfarbig. Langes Kochen mit W. verändert nicht. — Gef. 53.1 u. 53.2%  $\text{Ag} + \text{Pt}$  (ber. 53.4). MIOLATI u. BELLUCCI (*a. a. O.*, 590).

IV. Platin, Silber und die übrigen Metalle. A. Platin, Silber und Kalium. a) Kaliumsilberplatonitroxalat.  $\text{KAgPt}(\text{NO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ . — Man gibt  $\text{AgNO}_3$  zu  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ -Lsg. — Sehr feine farblose Nadeln. M. VÈZES (*Bull. soc. chim.* [3] **27**, (1902) 933). Lange Prismen von nicht mehr als 2 mm Dicke, gebildet von den Flächen  $h^2$  (210) und  $g^1$  (010), begrenzt von einer vollkommenen Spaltungsfläche nach der Basis. Monoklin.  $a : b : c = 0.8820 : 1 : ?$   $\beta = 87^\circ 52'$ . Ebene der optischen Achsen senkrecht auf  $g^1$ . Brechungsindex in Bromnaphthalin 1.6578,  $2H = 90^\circ 22'$ . DUFET bei VÈZES. Verliert über  $110^\circ$  Kristallwasser, wird gegen  $250^\circ$  zers. in  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , Pt, Ag und  $\text{KNO}_3$ . L. in etwa 1000 T. k., 50 T. sd. Wasser. VÈZES.

				VZES.
K	39.1	7.25	6.83	6.90
Ag	107.9	19.99	19.29	19.15
Pt	194.8	36.08	37.34	37.39
2N	28.1	5.20		5.05
2C	24.0	4.45		4.75
8O	128.0	23.70		
H <sub>2</sub> O	18.0	3.33	3.26	
<hr/>				
KAgPt(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O	539.9	100.00		

b) *Kaliumsilberplatinirhodanid*.  $K_2Ag_2Pt(SCN)_8$ . — Aus KSCN und  $Ag_2Pt(SCN)_6$ . — Kristallisierend. W. zers. in unl. AgSCN und in sich lösendes  $K_2Pt(SCN)_6$ . BUCKTON.

B. *Platinsilberchrom*. — Verhält sich vielleicht ähnlich wie G. JÄNECKE.

C. *Silberplatinwolframat*. — S. bei  $9Na_2O, PtO_2, 20WO_3$  [S. 886].

D. *Silberplatinimolybdat*. — S. unter  $3(NH_4)_2O, 2PtO_2, 8MoO_3, 12H_2O$  [S. 888]. — Konnte nicht erhalten werden. A. ROSENHEIM (*Ber.* 24, (1891) 2397). — Blaßgrünlich, kristallinisch. W. GIBBS (*Ber.* 10, (1877) 1385).

E. *Platinsilbermangan*. — Verhält sich vielleicht ähnlich wie G. JÄNECKE.

F. *Platinsilberthallium*. — Schm. Ag löst leicht Platinthallium. L. HACKSPILL (*Compt. rend.* 146, (1908) 821).

G. *Platinsilbereisen*. — Das System ist zu denen zu rechnen, von denen ein binäres eine beschränkte Mischbarkeit im fl. Zustande, ein anderes einen Umwandlungspunkt zeigt. [Abbildung des mutmaßlichen Typus im Original.] E. JÄNECKE (*Z. physik. Chem.* 67, (1909) 684).

H. *Platinsilbernickel*. a) *Allein*. — Verhält sich vielleicht ähnlich wie G. JÄNECKE.

b) *Mit Chrom*. — Mechanisch gut bearbeitbar und chemisch widerstandsfähig. W. u. R. BORCHERS (*D. R.-P.* 278 903 (1913); *C.-B.* 1914 II, 1033).

c) *Mit Zinn*. — Eine Legierung aus 1 T. Pt, 2 Ag, 100 Ni, 20 Sn ist ein gut klingendes Glockenmetall. H. BUSH (*Centralztg. Opt. Mech.* 2, (1881) 30; *Dingl.* 240, (1881) 216).

J. *Platinsilberkobalt*. — Verhält sich vielleicht ähnlich wie G. JÄNECKE.

K. *Platinsilberkupfer*. a) *Allein*. — Das System ist zu denen zu rechnen, von denen ein binäres ein Eutektikum, ein anderes einen Umwandlungspunkt hat. [Abbildung des mutmaßlichen Typus im Original.] JÄNECKE (*a. a. O.*, 686). — Eine Legierung aus 4 T. Pt, 3 Ag, 1 Cu ist für nicht rostende Federn verwendbar. BUSH.

b) *Mit Zink*. — Goldähnlich ist eine Legierung aus 2 T. Pt, 2 Ag, 12 Cu, 1 Messing, 1 Zn. BURLE (*J. Chim. méd.* 8, (1832) 557).

c) *Mit Kobalt*. — Eine Legierung aus Pt, Ag, Cu, Co, Ni und Cr ist gut bearbeitbar und chemisch widerstandsfähig. BORCHERS.

## Platin und Gold.

A. *Platingold.* a) *Das System.* — Die Temp. des Beginns ( $t_1^\circ$ ) und Endes ( $t_2^\circ$ ) der Erstarrung [weitere Schmp. unter b)] sind:

% Pt	0	10	20	30	40	50	60	100
$t_1^\circ$	1064	1174	1299	1437	1503	1544	1579	1744
$t_2^\circ$		1079	1109	1177	1203	1253	1285	

Aus diesen Werten [Kurve im Original] und aus der mkr. Unters. der Legierungen [Näheres und Abbildungen im Original] folgt, daß Pt und Au bis zu 60 % Pt sicher und darüber hinaus höchst wahrscheinlich eine lückenlose Reihe von Mischkristallen bilden. Fr. DOERINGKEL (*Z. anorg. Chem.* 54, (1907) 345). Verbb. gibt es nicht. G. TAMMANN (*Z. anorg. Chem.* 55, (1907) 293). Eine Mischungslücke tritt im krist. Zustande bei hohen Gehalten an Pt höchst wahrscheinlich nicht auf. W. GUERTLER (*Metallographie, Berlin 1912*, I, 114). Die vollständige Mischbarkeit dürfte sich über das ganze Kristallisationsgebiet erstrecken. Die Linie der beendetsten Erstarrung entspricht wohl nicht gänzlich dem Gleichgewichte, da die bei der ziemlich schnellen Abkühlung erhaltenen Könige nicht völlig homogen waren. K. BORNEMANN (*Die binären Metallleg., Halle 1909*, 56). Von den (auf At.-Prozente bezogenen) Kurven für das Erstarren und Verflüssigen ist die eine konkav, die andere konvex. Das Schmelzintervall der Mischung gleicher At.-Prozente liegt bei 1540° bis 1250°. E. JÄNECKER (*Z. physik. Chem.* 67, (1909) 671). — Die elektrische Leitfähigkeit und namentlich ihre Temp.-Koeffizienten (s. unter b)] bestätigen das ausgedehnte V. fester Lsgg. GUERTLER.

b) *Einzelheiten über die Legierungen.* — 1. Man schm. bei hohen Temp. zusammen. [Altbekannt.] Vgl. a. J. Franklin *Inst.* 1, (1826) 316. In der A.-Flamme nicht zu erhalten. Feuererscheinung beim Schmelzen von Au-Draht auf Platin. J. MURRAY *Edinb. phil. J.* 4, (1821) 203. Man schm. die beiden Metalle als Drahtstückchen vor dem Knallgas-Lötrohr auf geschlemmter Kreide, Th. ERHARD u. A. SCHERTEL (*Jahrb. Sachsen 1879*, 163); schm. Pt auf Kalk vor der O-H-Flamme und fügt Au zu. Nach dem Erkalten wird gewalzt und zu Draht gezogen. C. BARUS (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 36, (1888) 433). In Röhren aus schwer schmelzbarem Porzellan im Kohlenrohrkurzschlußofen. DOERINGKEL. HERAeus übergießt einen wagerecht aufgestellten Pt-Barren, der etwas über den Schmp. des Au erhitzt ist, mit geschm. Au, das durch einen Bord am Abfließen verhindert wird, und walzt zu Blech. [Dieses ist wohl als vergoldetes Platingold anzusehen. P.] J. WEINCK (*Z. angew. Chem.* 1892, 35). — 2. Eine Legierung bildet sich, wenn man trocknes AuCl<sub>3</sub> (zwecks Ausbesserung) auf den Riß von Platingefäßen in kleiner Menge aufträgt, gelinde erhitzt, bis das Salz schm. und den Riß ausfüllt, und dann stärker erhitzt. J. W. PRATT (*Chem. N.* 51, 181, 248; *J. B.* 1885, 1999).

Die Farbe des Au verschwindet mit dem Zusatz des Pt schnell: Schon die Legierung mit 10 % Pt ist viel heller als reines Au; bei 30 % Pt ist nur noch ein schwach hellgelber Schein erkennbar. Von 40 % Pt an ist die Farbe die des reinen Platins. DOERINGKEL (*a. a. O.*, 348). Die Legierung mit 1 T. Pt auf 11 Au sieht grauweiß, wie angelauenes Ag aus, HATCHETT (*Phil. Trans.* 93, (1803) 43; *Gehl.* [2] 4, (1807) 50); die mit 1 T. Pt auf 1 Au hat fast, die mit 1 T. Pt auf 9.6 Au völlig die Farbe des Goldes. CLARKE (*Gilb.* 62, (1819) 269). — Nach schnellem Erkalten an der Oberfläche fein-, nach langsamem grobkristallinisch, netzartig. ERHARD u. SCHERTEL. — Die Härte ist bei 10 % Pt noch ziemlich nahe der des Au, bei 20 % bis 30 % Pt etwa gleich der des Pt, übertrifft sie dann und ist bei 50 % Pt etwa gleich der des Kalkspats. DOERINGKEL. Die Legierungen bis 20 % Pt sind leicht, bis 40 % schwer, darüber hinaus nicht zu verarbeiten. Zugfestigkeit von 1 mm-Draht in kg:

% Pt	0	10	20	30	40
	21.5	32	51 bis 53	56 bis 61	69

W. GEIBEL (*Z. anorg. Chem.* 70, (1911) 251). Elastizitätskoeffizient für eine Legierung aus 2 At. Pt auf 7 At. Au (D. 18.650) 9844. Zerreißen durch

7.12 kg/qmm. G. WERTHEIM (*Ann. Chim. Phys.* [3] 12, (1844) 581; *Pogg., Ergänz.* 2, (1848) 87). Die Legierung mit 1 T. Pt auf 11 Au ist sehr dehnbar, HATCHETT, auch die von 1 T. Pt auf 1 Au, die von 2 Pt auf 1 Au spröde. CLARKE. Die Legierungen sind zu Federn für künstliche Gebisse verwendbar. H. BUSH (*Centralztg. Opt. Mech.* 2, 30; *Dingl.* 240, (1881) 216). — D. der Legierung mit 1 T. Pt auf 9.6 Au wie die des Platins. CLARKE. — Schallgeschwindigkeit in der Legierung (Luft = 1) 6.848. WERTHEIM. — Wärmeleitfähigkeit ( $\lambda$ ) nach F. A. SCHULZE (*Physikal. Z.* 12, (1911) 1028; *Verh. d. physik. Ges.* 13, (1911) 860):

% Pt	0	10	20	30	40
$\lambda$	3.30	0.76	0.41	0.30	0.26

Schmp. nach ERHARD u. SCHERTEL (*a. a. O.*, 166):

% Pt	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
t°	1075	1100	1130	1160	1190	1220	1255	1285	1320	1350	1385
% Pt	55	60	65	70	75	80	85	90	95	100	
t°	1420	1460	1495	1535	1570	1610	1650	1690	1730	1775.	

Denselben Erstarrungspunkt bei 95% Pt erwähnt P. SILOW (*Z. physik. Chem.* 3, 605; *C.-B.* 1889 II, 279). Da ziemlich regelmäßig für je 5% Pt der Schmp. um etwa 34° steigt, wären die Legierungen als Pyrometer verwendbar, wenn sie von 15% Pt ab nach SEGER nicht seigerten. HEINTZ (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 46, (1887) 151). Die Legierung von 7 T. Pt und 3 Au ist im stärksten Essensfeuer unschmelzbar, goldreichere sind schmelzbar. PRINSEP (*Ann. Chim. Phys.* 41, (1829) 247). Die Legierungen, besonders die mit 15% bis 40% Pt neigen zur Entmischung, wonach die Schlagfläche kristallinisch und die graue Farbe gelblich wird, ERHARD u. SCHERTEL (*a. a. O.*, 163). Aus Legierungen mit mehr als 15% Pt seigert eine goldreichere Legierung aus. H. SEGER (*Thonind. Ztg.* 1885, 104; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* 44, (1885) 181, 303). Gießt man aus der Legierung Kugeln, so ist deren Pt-Gehalt im Innern größer als außen. E. MATHEY (*Proc. Roy. Soc.* 47, (1890) 180; 51, (1892) 447; *Chem. N.* 61, (1890) 111). — Pt verhindert, da es sich vollkommen mit Au legiert, nicht das mit starker Temp.-Erhöhung verbundene Leuchten (Blicken) des Au, das beim Abstreifen mit Pb vor dem Festwerden unter dem Schmp. eintritt. Man kann 0.022 T. Pt zu Au, auch bei Ggw. von Cu oder von Cu und Ag, fügen. A. D. VAN RIEMSDYK (*Ann. Chim. Phys.* [5] 20, (1880) 72).

Die Thermo-EMK. gegen Pt ist negativ und wächst mit steigendem Gehalt der Legierungen an Pt. Die Negativität wird bei wiederholtem Erhitzen des gleichen Drahtes immer stärker; sie erreicht nach 2 Stdn. bei 900° keinen unveränderlichen Endwert. Unterschiede bei höheren Temp. bis 2 Millivolt. Vielleicht verlaufen langsam Umwandlungen, z. B. Umsetzung unausgeglichener Mischkristalle. GEIBEL. — Spez. elektrischer Widerstand ( $s_0$ ) und Temp.-Koeffizienten ( $\alpha$ ) von Legierungen verschiedener D. nach BARUS:

D.°	21.16	20.99	19.40
$s_0$	19.1	22.3	34.0
$10^3 \times \alpha_0^{100}$	1.80	1.46	1.02
$10^3 \times \alpha_0^{357}$	1.61	1.02	0.71

Elektrische Leitfähigkeit bei 0° und Temp.-Koeffizient (0° bis 160°) nach GEIBEL:

% Pt	0	10	20	30	40
$\kappa \times 10^4$	47.52	9.76	5.57	5.18	3.06
$\alpha$	0.00326	0.00098	0.00054	0.00059	0.00037

Elektrische Leitfähigkeit ( $\kappa$ ) (die in ( ) angegebenen Zahlen sind nach den Angaben von GEIBEL für 25° ber.) und Verhältnis zur Wärmeleitfähigkeit ( $\lambda$ ) [s. vorher] nach F. A. SCHULZE:

% Pt	0	10	20	30	40
$\kappa \times 10^4$	(43.71)	(9.61)	(5.49)	(5.10)	(3.03)
$\lambda/\kappa \times 10^7$	71	76	85	86	93



$\text{HNO}_3$  löst außer Au Platin. P. JOHNSON (*Phil. Mag.* 40, (1812) 3). Schmelze  $\text{KOH}$ ,  $\text{KOH} + \text{KNO}_3$  und  $\text{KHSO}_4$ , sowie sd. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  greifen das „Platingold“ [s. oben] von HERAEUS sehr wenig an. WEINECK. Gegen k. Königswasser sehr beständig. KCN-Lsg. greift bei geringem Pt-Gehalt schon in der Kälte stark an, mit steigendem weniger; bei 60% Pt ätzt nur längeres Kochen. DOERINGEL (*a. a. O.*, 348). Löst sich in  $\text{HAuCl}_4$ -Lsg. anodisch. A.-G. NORDDEUTSCHE AFFINERIE (*D. R.-P.* 90 276 (1896)). Vgl. hierzu theoretische Erwägungen bei F. HABER (*Z. anorg. Chem.* 16, (1898) 442).

B. *Auriplatinichlorid* (?). — Beim Eindunsten eines Gemisches der Lsgg. von  $\text{AuCl}_3$  und  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  scheidet sich Au ab. W. PETERS (*Z. anorg. Chem.* 77, (1912) 176).

C. *Platin, Gold und Kohlenstoff*. a) *Auriplatinrhodanide*. a<sup>1</sup>) *Allein*. α) *Auriplatorhodanid* [?]. —  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{SCN})_4$  gibt in Aurisalz-Lsg. einen lachsfarbenen Nd. G. B. BUCKTON (*Chem. Soc. Quart. J.* 7, (1854) 22; *J. prakt. Chem.* 64, (1855) 76).

β) *Auriplatinirhodanid*.  $\text{Au}_2\text{Pt}_3(\text{SCN})_{18}$ . —  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{SCN})_6$  verhält sich wie unter α). — Zusatz von  $\text{AuCl}_3$ , das behufs guter Ausbeute mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  neutralisiert wird, zu  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{SCN})_6$ . — Hellbraun.  $\text{NH}_3$  wird im Eudiometer unter Tiefgrünfärbung zunächst schnell zu 24 Mol., dann sehr langsam (eine Woche) zu im ganzen 30 Mol. (gef. 29.75 u. 29.56) aufgenommen. In der Leere werden 12 Mol. (gef. 12.49 u. 12.17) festgehalten, in  $\text{NH}_3$  von neuem 18 Mol. (gef. 18.00 u. 18.29) addiert. PETERS (*a. a. O.*, 180).

a<sup>2</sup>) *Auriplatinirhodanid-Ammoniake*. — S. unter a<sup>1</sup>, β).

b) *Auriplatochlorid - Triäthylphosphin*.  $\text{Au}_2\text{PtCl}_3 \cdot 4\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . — Siehe  $[\text{Pt}\{\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\}_4](\text{AuCl}_4)_2$  bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken), S. 491.

D. *Platin, Gold und die übrigen Metalle*. a) *Platingoldaluminium*. — Wie e, β), aber D. 4.9. A. GAWALOWSKI (*Pharm. Rdsch.* 17, 189; *Repert. Pharm.* 2, 65; *C.-B.* 1891 II, 97).

b) *Platingoldchrom*. — Verhält sich vielleicht ähnlich wie Platinsilbereisen [S. 980]. JÄNECKE.

c) *Platingoldnickel*. — Eines der binären Systeme, von denen Pt-Ni nicht untersucht ist, hat ein Eutektikum. Vielleicht tritt auch ein ternäres Minimum auf. E. JÄNECKE (*Z. physik. Chem.* 67, (1909) 679).

d) *Platingoldkupfer*. α) *Allein*. — Die drei binären Mischungen besitzen eine lückenlose Reihe von Mischkristallen und ein Minimum. JÄNECKE (*a. a. O.*, 678). Der Guß ist, wie bei Platingold [S. 982], nicht homogen. MATTHEY.

β) *Mit Wolfram*. — Unter Verwendung von  $\text{WO}_3$  stellt Th. MEIFFREN (*Engl. P. vom* 18. 3. 1878; *C.-B.* 1879, 576) eine Legierung her.

e) *Platingoldsilber*. α) *Allein*. — Das System gehört zu denen mit einem Umwandlungspunkt. [Abbildung des besonderen Typus im Original.] JÄNECKE (*a. a. O.*, 682). Der Guß ist, wie bei Platingold [S. 982], nicht homogen. MATTHEY. — Eine Legierung aus 67½ bis 70% Au, 25 Ag und 5 bis 7½ Pt ist etwas härter als Platin. E. B. CRAFT u. J. W. HARRIS, übertragen auf WESTERN ELECTRIC Co. (*Am. P.* 937 284; *Electrochem. Metall. Ind.* 7, (1909) 496). — Verhält sich beim Abtreiben wie Platinsilber [S. 988]. SHARWOOD. —  $\text{HNO}_3$  löst eine Legierung aus 1 T. Pt, 10 T. Au und 30 oder mehr T. Ag vollständig, VAUQUELIN, H. DERRAY (*Compt. rend.* 104, (1887) 1581); löst viel mehr Pt als aus Platinsilber. Die Lsg. hat die braune Farbe des Platininitrats. H. ROSE-R. FINKNER (*Handb. anal. Chem.* 6. Aufl., Leipzig 1867, I, 389). Es bilden sich Pt-Verbb., die dann teils in  $\text{HNO}_3$  (zu einem viel größeren Teile als Platinsilber [S. 969]), teils in andern Mitteln ( $\text{W}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ) l. sind. [Einzelheiten im Original.] A. VON DER ROPP (*Eine Unters. üb. die Oxydation des Pt durch  $\text{HNO}_3$ , wenn seine*

Legierungen mit Ag und andern Metallen u. s. w., *Dissert.*, Berlin 1900, 14). Druck steigert die Löslichkeit des Pt beträchtlich (Gegensatz zum Platinsilber). Dabei löst sich auch das Au in der  $\text{HNO}_3$ , am stärksten in verd. (D. 1.174 und 1.152). ROPP (*Dissert.*, 34). — Eine Legierung aus 8 T. Pt, 3 Au, 1 Ag wird von Zahnärzten verwendet. F. A. BOLLEY (*Dingl.* 129, (1853) 444).

$\beta$ ) *Mit Aluminium.* — Eine Legierung aus 4 T. Pt, 8 Au, 2,5 Ag, 80 Al von D. 5.0 ist hoch politurfähig und sehr widerstandsfähig gegen äußere Einflüsse. Anwendung für Normal-Gewichtssätze. GAWALOWSKI.

$\gamma$ ) *Mit Kupfer.* — Der Guß ist, wie bei Platingold [S. 982], nicht homogen. MATTHEY. — Eine Legierung für elektrische Kontakte besteht aus 45% Pt, 15 Au, 25 Ag, 15 Cu. R. B. GRAF (*Am. P.* 1 101 534; *Chem. Abstr.* 8, (1914) 2866).

## Platin und Quecksilber.

A. *Platinamalgame.* a) *Darstellung.* — 1. Geschmiedetes Pt nimmt kein Hg an, in der Kälte selbst in 6 Jahren nicht. Beim Erhitzen erhält es einen Ueberzug von Hg, der sich abwischen läßt. J. F. DANIELL (*J. Roy. Inst.; Schw.* 33, (1821) 110; *Pogg.* 20, (1830) 260). Pt wird bei gewöhnlicher Temp. von Hg nicht durchdrungen, HORSFORD (*Am. J. sci. (Sill.)* [2] 13, 305; *J. prakt. Chem.* 56, 374; *J. B.* 1852, 414); wird bei längerer Berührung von Hg, besonders beim Kochen, angegriffen und in ein schwarzes Pulver verwandelt, während nur eine ganz geringe Menge von Hg aufgenommen wird. J. M. CRAFTS (*Bull. soc. chim.* [2] 49, 856; *J. B.* 1888, 648). Pt amalgamiert sich, L. CAILLETET (*Compt. rend.* 44, 1250; *Dingl.* 145, 118; *J. B.* 1857, 249); löst sich wenig in Hg. W. RAMSAY (*J. Chem. Soc.* 55, (1889) 532). Pt läßt sich nach der Berührung mit  $\text{NH}_3$  oder Alkali-hydroxyden nur bei Ggw. einer Mineralsäure amalgamieren, weil es oberflächlich oxydiert ist. SKEY (*Chem. N.* 22, (1870) 282). Nur Amalgame benetzen Pt, nicht Hg, wohl infolge der Unterschiede in der Oberflächenspannung. G. MC PHAIL SMITH u. H. C. BENNETT (*J. Am. Chem. Soc.* 32, 622; *C.-B.* 1900 II, 15). Reinheit der Pt-Oberfläche ist für die Amalgamation erforderlich. Man taucht das Pt in sd.  $\text{HNO}_3$  und glüht mehrmals weiß. M. KROUCHKOLL (*J. Phys.* [2] 3, 139; *Wied. Ann. Beibl.* 8, (1884) 655). Hg greift Pt erst von 400° ab an. ENGLISCH (*Wied. Ann.* 50, (1893) 106). Zur Darst. von fl. Amalgam taucht man rotglühendes Pt in Quecksilber. HOCKIN u. TAYLOR (*J. Electr. Eng.* 8, 282; *Wied. Ann. Beibl.* 3, (1879) 751). — 2. Fein verteiltes reines Pt, z. B. Schwamm, amalgamiert sich leicht, DANIELL, R. BÖTTGER (*J. prakt. Chem.* 3, (1834) 283), C. ENGLER u. L. WÖHLER (*Z. anorg. Chem.* 29, (1902) 7), besonders, wenn man den Mörser erwärmt, BÖTTGER, das Gemenge mit Essigsäure oder Neutralsalsalz enthaltendem W. reibt. DANIELL. Platinschwarz amalgamiert sich wegen des Oxyd-Gehalts schwer, wobei sich das Amalgam mit einer schwarzen Oxydhaut bedeckt. ENGLER u. WÖHLER. Pt und graues Hg, die getrennt aus ihren Lsgg. durch Mg abgeschieden sind, lassen sich nicht zu einem Amalgam verreiben. TARUGI (*Gazz. chim. ital.* 26 I, 425; *Ber.* 29, *Ref.* 691; *C.-B.* 1896 II, 341 [I]). Man verreibt (am besten 100 T. Hg auf 5 oder 10 ganz feinen Pt-Schwamm) im eisernen Mörser unter gelinder Erwärmung des Bodens. E. MELLY (*J. prakt. Chem.* 16, (1839) 235). Pt-Mohr nimmt Hg-Dampf auf. T. IHMORI (*Wied. Ann.* 28, (1886) 81). Durch H agglomeriertes Pt [s. 59] bildet sehr leicht ein in wenigen Stunden fest werdendes Amalgam. A. TRIBE (*J. Chem. Soc.* [2] 12, (1874) 419). Man kocht Hg mit Platinschwarz in evakuierten Röhren. HOCKIN u. TAYLOR. — 3. Pt amalgamiert sich schnell unter Mitwirkung des galvanischen Stroms [wenn man z. B. das Hg mit einer Säure bedeckt und das Pt hindurchführt]. J. S. C. SCHWEIGGER (*Schw.* 12, (1814) 224). Pt läßt sich (wie Fe) am besten bei Ggw. von Zn [s. ds. *Handb.* V, 2, 1230] amalgamieren. P. CASAMAJOR (*Am. Chemist* 6, (1876) 450; *Chem. N.* 34, (1876) 34). — 4. Pt, auf dem Hg elektrolytisch niedergeschlagen ist, läßt sich durch

Erwärmen nicht von ihm befreien; ein Teil ist fest vereinigt. TH. WILM (*Ber.* 13, (1880) 1198). Pt amalgamiert sich als Kathode bei der Elektrolyse von Mercurisalz-Lsgg. sofort. R. ABEGG, THE REASON MFG. COMP. LTD. u. H. ST. HATFIELD (*D.R.-P.* 186 878 (1905); *C.-B.* 1907 II, 1277). Beim elektrolytischen Niederschlagen von Hg auf Pt wird, wie schon früher vermutet wurde, eine Legierung gebildet. V. BORELLI (*Gazz. chim. ital.* 37, (1907) I, 428). Bei der Elektrolyse von Hg in KCN-Lsg. in Platinschalen geht äußerst wenig Hg als Amalgam in das Pt ein. W. L. HARDIN (*J. Am. Chem. Soc.* 18, (1896) 990; *C.-B.* 1897 I, 21). — 5. Man erhitzt  $\text{PtCl}_2$  mit Hg im Rohr so hoch, daß das Hg siedet und preßt den Ueberschuß an Hg durch Leder ab. Das Pt wirkt im Entstehungszustande. Ausbeute mehrfach so groß wie das Gew. des Hg. So fest, weich. W. W. MATHER (*Am. J. sci. (Sill.)* 27, (1835) 263). — 6. Pt wird durch Alkali amalgam leicht, H. DAVY, am besten, W. KETTEMBEIL (*Studien ab. elektrolyt. Amalgam-B. u. s. w., Dissert., Göttingen (Leipzig)* 1903, 12), amalgamiert. [Vgl. a. ds. *Handb.* V, 2, 984 u. 1053]. Auch  $\text{NH}_3$ -Amalgam ist verwendbar. A. C. CHRISTOMANOS (*Verh. d. Naturf.* 1884, 68; *Ber.* 36, (1903) 2082). Als Ursache der Amalgamierung ist eine Pt-K-Legierung anzunehmen. BERZELIUS. Man verreibt angefeuchteten Platinmohr mit weichem Natriumamalgam, bis die Pt-Teilchen angequickt sind, setzt reines Hg hinzu, reibt längere Zeit und preßt die butterweiche silberhell glänzende M. in Leder aus. So mit 7.9% Pt. J. SCHUMANN (*Unterss. von Amalgamen, Dissert., Erlangen* 1891; *Wied. Ann.* 43, (1891) 111). — 7. Aus wss.  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  durch Hg nach längerer Zeit teigig. J. P. JOULE (*J. Chem. Soc.* [2] 1, 378; *J. B.* 1863, 282). So erhält man Gemenge. TARUGI (I). Preßt man das [wohl ebenso erhaltene] Amalgam unter starkem Druck, so entsteht  $\text{PtHg}_2$ . J. P. JOULE (*Rep. Brit. Assoc. Transact.* 1850, 55). Beim Schütteln von 1- bis 2%ig. Zn-Amalgam mit  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ . [Näheres in ds. *Handb.* V, 2, 504.] Löw (*J. prakt. Chem.* [2] 1, 307; *J. B.* 1870, 205). — 8. Man bringt in konz.  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  1%ig. Na-Amalgam. Hierbei entwickelt sich reichlich H. Bei zu großer Konz. scheidet sich Pt als zartes schwarzes Pulver ab. BÖTTGER. — 9. Man reibt 2 Vol. mit W. zu einem Brei angemachtes  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  mit ungefähr 1 Vol. Na-Amalgam zusammen.  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  schwärzt sich unter zischender Entw. von  $\text{NH}_3$  [und H]. Nach beendigter Gasentw. ist das Amalgam gebildet, das mit W. durch Dekantieren gewaschen wird. BÖTTGER. So erhält man ein Gemenge. TARUGI (I). — 10.  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Lsg. wird von Pt selbst beim Kochen nicht zers. Nach Zugabe von ein wenig KCN aber scheidet sich sofort Hg aus, das sich mit dem Pt vereinigt. H. SAINT-CLAIRE DEVILLE u. H. DEBRAY (*Compt. rend.* 82, 241; *J. B.* 1876, 300). Pt scheidet aus konz.  $\text{K}_2\text{Hg}(\text{CN})_4$ -Lsg. Hg aus. G. MC PHAIL SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* 27, 540; *C.-B.* 1905 II, 16). — 11. Hg fällt aus verd. Pt-Lsgg. Legierungen. F. MYLIUS u. O. FROMM (*Ber.* 27, (1894) 630). [So aus den Angaben im Original zu schließen. P.] Auf  $\text{PtCl}_4$ -Papier, das mit etwas KCl benetzt ist, wird die Einw. von Hg-Dampf (Papier  $\frac{1}{2}$  m über dem Hg aufgespannt) nach 1 Stunde sichtbar. A. HILGER u. VON RAUMER (*Freie Vereinig. bayer. Vertreter angew. Chem.* 10, 111; *C.-B.* 1892 I, 784). — 12. Man fällt Pt-Salze mit Na-Amalgam. HOCKIN u. TAYLOR. — 13. Durch Reduktion gemischter  $\text{PtCl}_4$ - $\text{HgCl}_2$ -Lsg. mit Mg. Der schwarze flockige Nd. kann mit 1 bis 99% Pt dargestellt werden. Er enthält sämtliches Pt und Hg der Lsg. Selbst das Amalgam mit 99% Hg läßt u. Mk. kein freies Hg erkennen. TARUGI (I). — 14. Ebenso durch Hydrazin. U. Mk. (mit Abbé'schem Apparat) bei etwa 480facher Vergrößerung im hellen wie im dunklen Feld amorphe dunkle M.; die Ggw. von Hg wird nicht wahrgenommen (wohl aber, wenn die Reduktion der Lsgg. von Pt und Hg gesondert vorgenommen wird und die Prodd. dann erst vermengt werden). N. TARUGI (*Gazz. chim. ital.* 33, (1903) II, 184).

b) *Eigenschaften.* — Nach (2) fest, wenn Pt vorherrscht, salbenartig weich bei vorwiegendem Hg. Verliert erst in starker Rotglut das Hg. Das Pt bleibt fein verteilt und blasig, DANIELL, wenn jedoch während des Glühens Druck angewendet wird, bearbeitbar zurück. MUSSIN-PUSCHKIN

(*Gehl.* 3, (1804) 453). Beim Schütteln von Pt-Schwamm mit Hg und etwas W. erhält man auf der Oberfläche ein halbfl. Amalgam, bei Zusatz von Essigsäure oder Neutral-salz ein butterartiges von mattem Metallglanz, das wie angelautenes Blei aussieht und große Aehnlichkeit mit dem beim Elektrolysieren von  $\text{NH}_3$  mit Hg-Kathode entstehenden Amalgam hat. DANIELL. Zum Ueberziehen des Cu, Ag und Au mit Pt anwendbar. (*Gilb.* 24, (1806) 402). Weich, teigartig. Gibt beim Pressen in Gemsleder einen Teil des Hg ab. MELLY. Das Amalgam nach (5) fühlt sich ebenso an und gibt beim Pressen zwischen den Fingern denselben Ton wie Ag- und Au-Amalgam. MATHER. — Nach (6) entstandenes 7.9 %ig. hat D. 10.386, nach dem Auskochen unter W., Abkühlen und Kneten 12.178 (ber. 13.99). Enthält sehr viel Gas absorbiert, sodaß es nach dem Erhitzen unter W. wie Bimsstein aussieht. Beständig in W. und Luft. SCHUMANN (*a. a. O.*, 112). Das Vol. ist bei späterer Erwärmung größer als bei der ersten, weil die bei der Erwärmung gel. Kristalle sich nur langsam wieder bilden. Auch während und nach der Abkühlung ist das Vol. für jede Temp. größer als bei der Erwärmung hierauf. SCHUMANN (*a. a. O.*, 122). — Nach (7) entstehen verschieden zusammengesetzte Amalgame, die auf 100 T. Hg (a) 12, (b) 15.48, (c) 21.6, (d) 34.76, (e) 43.2 Pt (ber. für  $\text{PtHg}_2$  49.5) enthalten. (a) ist weich, von lebhaftem Metallglanz, fettig anzufühlen; (b) gleichfalls weich, erst beim Reiben glänzend, D. 14.29; (c) und (d) fast dunkelgrau, nicht glänzend; (d) von D. 14.6; (e) blieb unter sehr starkem Druck. JOULE. — Nach (8) und (9) dickfl. Brei, der hartnäckig Hg festhält. Erhitzen im Uhrglase über einer einfachen Spirituslampe gibt unter Kochen eine graue zusammenhängende M., diese nach dem Abkühlen, Pulvern und Wiederglühen ein schwarzes mattes Pulver, das auch nach längerem Erhitzen noch 7.7% Hg enthält. Es zeigt nach mehrstündigem Kochen mit konz.  $\text{HNO}_3$ , die selbst in 24 Stunden fast gar kein Hg entzieht, Waschen mit W. und Trocknen die entzündenden Wrkkg. des Pt auf H und A. in hohem Maße, seines Gehaltes an Quecksilber ungeachtet. Bei stärkerem Glühen hinterläßt es graues zusammengesintertes Pt, das H nicht mehr entzündet. Das schwarze Pulver löst sich nicht in k., aber in w. Königswasser. Digeriert man das nicht erhitzte Amalgam sogleich mit oft erneuerter  $\text{HNO}_3$ , so hinterbleibt ein schwarzes Pulver, mit wenig glänzenden Teilen von reinem Pt gemengt, das in der Kälte lufthaltigen H nicht entzündet, aber in der Wärme darin unter Knistern und Funkensprühen erglüht und sich unter Entzündung des H in Platinschwamm verwandelt. BÖTTGER.

EMK. gegen amalgamiertes Zn in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 T. von D. 1.833 in 19 T. W.) bzw. in fast konz.  $\text{ZnSO}_4$ -Lsg. für fl. Amalgam 1.363 bzw. 1.169 Volt, für festes 1.168, für Amalgam mit einer Spur Pt 1.086. HOCKIN u. TAYLOR. — Bei der Dest. von mit Pt gesättigtem Hg bei  $200^\circ$  geht auf 100 Millionen T. Hg 1 T. Pt mit über. G. A. HULETT (*Phys. Rev.* 33, (1911) 309). — H wird, selbst von sehr verd. Amalgam, absorbiert. Dies läßt sich leicht mit Hilfe eines mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gefüllten Kapillarelektrometers zeigen, indem man Pt zum unteren Hg fügt und die große Hg-Oberfläche kathodisch polarisiert. Die H-Polarisation gibt sich bei Kurzschluß des Elektrometers durch eine Vermehrung der Oberflächenspannung zu erkennen, die an der höheren Stellung des Meniskus in den Kapillaren beobachtet werden kann. Der Einfluß einer einmaligen H-Polarisation mit 4 Volt war noch nach 4 Stdn. merklich, während die Polarisation einer reinen Hg-Fläche immer innerhalb einer Minute verschwand. G. MEYER (*Wied. Ann.* 53, (1894) 857). — Die bei Amalgamen mit Metallen, die positiv gegen Hg sind, beobachtete Erscheinung [*ds. Handb.*, V, 2, 414], daß ein auf die Oberfläche gebrachter Tropfen von saurem W. sich infolge Oxydation des Hg und Reoxydation durch inneren Strom bewegt, tritt bei Pt-Amalgam nicht auf. R. SABINE (*Rep. Brit. Assoc.* 1878, 435; *Phil. Mag.* [5] 6, (1878) 211). — Eine Spur Pt im Hg verhindert fast völlig die B. von  $\text{NH}_4$ -Amalgam aus Na-Amalgam und  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. G. MICHAUD (*Am. Chem. J.* 16, (1894) 488; *Ber.* 28, (1895) *Ref.*, 373).

Emulsionen werden mit W. (15 Sekunden langes Schütteln von platinhaltigem Hg mit W.),  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ - und  $\text{NaCl}$ -Lsg., Glycerin, Aceton, A., Ae., Terpentinöl,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ , nicht aber mit Bzl. unter Aufblähen (mit W. etwa um das fünffache Vol.) gebildet. Am einfachsten durch Schütteln von 2 ccm Hg mit 12 ccm W., dem einige Tropfen 10% ige  $\text{PtCl}_4$ -Lsg. zugesetzt sind. H. MOISSAN (*Compt. rend.* 144, 593; *C.-B.* 1907 I, 1664). Die Emulsion bildet sich schon bei sehr wenig Pt. So verfünffacht ein Amalgam mit 0.57% Pt sein Vol. beim Schütteln mit W. Auch eins mit 0.038% Pt bläht sich noch merklich auf.

Die B. der Emulsion wird durch die Natur des Pt und der Fl., sowie (da das Pt-Amalgam unl. in Hg ist) durch die Ggw. eines in Hg l. Amalgams beeinflusst. Ein Amalgam aus sehr fein verteiltem Platinmohr liefert äußerst voluminöse Emulsionen, eins aus stärker geglühtem Mohr weniger voluminöse, eins aus Pt-Feilspänen emulgiert sich nicht mit W. Eine Emulsion aus 5% ig. Gelatine-Lsg. und 0.57% ig. Pt-Amalgam zeigt u. Mk. die Struktur von Seifenschäum, in dem das Gas durch Fl. ersetzt ist. Fl. Amalgame, die in Hg l. sind (wie die des Zn, Pb, Ca, Sn) verhindern die B. der Emulsion. P. LEBEAU (*Compt. rend.* 144, 843; *Ann. Chim. Phys.* [8] 11, 340; *C.-B.* 1907 II, 25, 1593). Mit Na versetztes Pt-Amalgam bläht sich beim Schütteln mit W. noch auf und emulgiert sich mit ihm. MOISSAN. Die Leichtigkeit der Emulsionierung dürfte auf die Wrkg. der Oberflächenspannung zwischen der Fl., Pt-Amalgam und Hg zurückzuführen sein. An der B. der Emulsion mit Ae. sind elektrische Erscheinungen beteiligt. Verschließt man die Röhre, die das Pt-Amalgam und den Ae. enthält, mit dem Finger und schüttelt, so entsteht keine Emulsion, wohl aber bei Verschluss mit einem reinen trockenen Kork, besser noch mit einem Kautschukstopfen. LEBEAU. Die Emulsion mit W. ist halbfest, butterweich; gegen Hitze (100°) und Kälte (-80°) beständig, scheidet aber in der Leere etwas W. ab unter Abnahme des Vol. und geringer Entw. von Gas. MOISSAN. Die wss. Emulsionen aus einem Amalgam mit weniger als 0.1% Pt sind wenig beständig. LEBEAU.

Unl. in Hg. LEBEAU. — Konz.  $\text{HNO}_3$  löst (aus Amalgamen nach (14)) um so mehr Pt, je mehr Hg vorhanden ist, um so mehr Hg, je geringer der Pt-Gehalt ist, und zwar nach folgenden Verhältnissen [Pt bzw. Hg = Gew.-T. Pt bzw. Hg auf 99 T. Hg + Pt,  $p_1$  bzw.  $p_2$  = % Pt bzw. Hg in konz.  $\text{HNO}_3$  l. bzw. unl.; Kurven im Original]:

Pt	4.64	8.88	16.31	22.63	32.77	38.70	43.82	49.56	61.90	70.90	82.97	90.69
$p_1$	99.94	92.3	70.7	58.1	43.1	29.9	18.5	14.1	8.7	6.7	5.9	4.7
		Hg	91.11	83.67	62.13	50.63	29.09	17.02				
		$p_2$	1	3.5	11.87	22.50	50	99.5				

N. TARUGI (*Gazz. chim. ital.* 33, (1903) II, 179). [Vgl. a. TARUGI (I.) — Einfluß von K-Amalgam auf die Löslichkeit des Pt in KCN: F. GLASER (*Z. Elektrochem.* 9, (1903) 17).

B. Platin, Quecksilber und Stickstoff. a) *Mercurioptatonitrit. Basisch.*  $\text{Hg}_2\text{O}, \text{Hg}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4, \text{H}_2\text{O}$ . — Man fällt wss.  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$  mit schwach saurem Mercuronitrat (auch bei überschüssigem Hg-Salz nicht quantitativ) und trocknet über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — Gelbweißer, sich schnell absetzender Nd. aus mkr. zugespitzten kurzen flachen, kreuzweise zusammengewachsenen Prismen. Verliert bei 60° 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (gef. 1.52%, ber. 1.48) und wird dabei gelb. Schwärzt sich bei 100°. — Gef. (nach dem Trocknen bei 60°) 63.69%  $\text{Hg}_2\text{O}$ , 18.06 PtO (ber. 69.45, 17.86). J. LANG (*Om några nya platinaoxydulföreningar, Dissert., Upsala 1861*, 45; *J. B.* 1861, 319); L. F. NILSON (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 33, (1876) VII, 27 [I]; *Nova Acta Upsal.* [3] 9<sup>a</sup>, (1877) XV, 75 [II]; *J. prakt. Chem.* [2] 16, (1877) 263).

b) *Mercurioptatonitrit.* — Beim Vermischen sd. Lsgg. von  $\text{HgCl}_2$  und  $\text{Ag}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$  fällt gelbes  $\text{AgCl}$ . Das Filtrat setzt eine gelbe amorphe wl. Verb. ab, die sich auch beim Verdunsten über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  stets, jedoch im Gemisch mit kleinen hellgelben Kristallen, bildet. Die Kristalle konnten nicht frei vom amorphen Prod. erhalten werden. NILSON.

C. Platin, Quecksilber und Halogene. C<sup>1</sup>. Mit Chlor. a) *Quecksilberplatinchloride. Von fraglicher Zusammensetzung.* a<sup>1</sup>) *Platoverbindungen.* —  $\text{HgNO}_2$  fällt aus  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ -Lsg. einen dunkelbraunen amorphen unl. Nd., der in der Mutterlauge bald schwarz wird. —  $\text{HgCl}_2$  löst sich reichlich in  $\text{H}_2\text{PtCl}_4$ , krist. aber beim Abdampfen der Lsg. (auch bei gewöhnlicher Temp.) wieder unverändert aus. NILSON (I, 15; II, 34; *Ber.* 9, (1876) 1146 [III]; *J. prakt. Chem.* [2] 15, (1877) 279).

a<sup>2</sup>) *Platinverbindungen.* — HgCl löst sich in w. H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Die Lsg. bildet beim Erkalten nicht näher untersuchte Kristalle. VON BONSDORFF (*Pogg.* 19, (1830) 353). HgCl zers. sich mit H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> in sich lösendes HgCl<sub>2</sub> und sich abscheidendes Hg. Aus der Lsg. krist. beim Eindampfen zuerst viel HgCl<sub>2</sub>; dann bleibt eine dunkelbraune sehr zerfließliche amorphe, HgCl<sub>2</sub> und PtCl<sub>4</sub> enthaltende M. zurück, in deren wss. Lsg. NH<sub>3</sub> einen hellgelben, Hg, Pt und NH<sub>3</sub> enthaltenden Nd. erzeugt. K. BIRNBAUM (*Z. Chem.* [2] 3, 521; *J. B.* 1867, 320). — HgCl<sub>2</sub> liefert mit PtCl<sub>4</sub> wohl deshalb keine Verb., weil HgCl<sub>2</sub> selbst einen entschieden negativen Charakter hat. NILSON (II, 34; III, 1057).

b) *Quecksilberplatinooxychloride.* b<sup>1</sup>) *Mercuromercuriplatooxychlorid.* 2HgO, 2HgCl, PtCl<sub>2</sub>, 5H<sub>2</sub>O. — Aus HgNO<sub>3</sub> und wss. H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. BERZELIUS (*Lehrb.*). Bei fraktionierter Fällung werden die Ndd. immer langsamer braun, zuletzt bleiben sie gelb. Sie verlieren bei einmaligem Waschen fast das gesamte NO<sub>3</sub>, gehen aber bei längerem Waschen durchs Filter; enthalten stets H<sub>2</sub>O, das bei 115° noch nicht entweicht. Wendet man H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> im Überschuß an, so zeigen die Ndd. eine wechselnde Zus. In der Hitze erhält man metallisches Platin. Man gießt überschüssiges HgNO<sub>3</sub> in k. H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>-Lsg. (1) oder umgekehrt (2). COMMAILLE (*Bull. soc. chim.* [2] 6, 263; *J. B.* 1866, 268). — BRAUNER, BERZELIUS, anfangs hellgelber, bald braun werdender Nd. COMMAILLE. Gelindes Erhitzen liefert ein Sublimat von HgCl und einen Rückstand von PtO, BERZELIUS, Erhitzen im Rohr ein weißes stellenweise rotes Sublimat von HgCl, wenig HgO, etwas HgCl<sub>2</sub> und einen Rückstand von Pt. NH<sub>3</sub> schwärzt schnell, KOH noch schneller. Sd. HNO<sub>3</sub> löst langsam, aber vollständig; sd. HCl scheidet Platinschwarz ab. COMMAILLE.

COMMAILLE.

			nach	(1)	(2)
4Hg	800	63.39		65.28	64.25
Pt	198	15.69		14.85	15.04
4Cl	142	11.25		11.27	11.70
2 O + 5H <sub>2</sub> O	122	9.67			
Hg <sub>4</sub> PtO <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> , 5H <sub>2</sub> O	1262	100.00			

b<sup>2</sup>) *Mercurihydroxychlorplatinat.* α) *Monochlorplatinat.* HgPt(OH)<sub>5</sub>Cl. — Man versetzt die essigsaure Lsg. des Ba-Salzes mit überschüssigem Hg(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, läßt absetzen, wäscht und trocknet über CaCl<sub>2</sub>. — Bräunliche Flocken. I. BELLUCCI (*Atti dei Linc.* [5] 11, (1902) II, 273; *Gazz. chim. ital.* 33, (1903) I, 144); A. MIOLATI mit I. BELLUCCI (*Z. anorg. Chem.* 33, (1903) 262).

MIOLATI mit BELLUCCI.

	Berechnet		Gefunden	
Pt	37.78	37.40	37.49	
Cl	6.68			6.41

β) *Mercuridichlorplatinat.* HgPt(OH)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>. — Man fällt H<sub>2</sub>Pt(OH)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>-Lsg. durch gesättigte Hg(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade. — Gelblich roter, nach dem Trocknen dunkler Nd. L. in HCl. A. MIOLATI mit U. PENDINI (*Z. anorg. Chem.* 33, (1903) 257).

MIOLATI mit PENDINI.

	Berechnet		Gefunden	
Hg	37.43			37.02
Pt	36.49		36.23	36.0
Cl	13.28	13.0	12.9	

c) *Mercuriplatochlorid-Ammoniak.* HgPtCl<sub>4</sub>, 4NH<sub>3</sub>. — S. [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]HgCl<sub>4</sub> bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken), S. 442.

d) *Amidomercurichlorid-Platinichlorid.* NH<sub>2</sub>HgCl, PtCl<sub>4</sub>. — Man versetzt NH<sub>2</sub>HgCl-Lsg. in NH<sub>3</sub> mit verd. PtCl<sub>4</sub>-Lsg. und trocknet über konz.

$H_2SO_4$ . — Gelber kristallinischer Nd. — Gef. 34.08% Hg, 33.02 Pt (ber. 33.98, 33.13). H. SAHA u. K. N. CHOUDHURY (*Z. anorg. Chem.* **86**, (1914) 228).

e) *Mercurisulfidchlorid-Platoplatinisulfid*.  $2HgS \cdot 2HgCl_2 \cdot 2PtS \cdot PtS_2$ . — Man läßt überschüssige gesättigte  $HgCl_2$ -Lsg. auf die frisch bereiteten Kristalle von  $2Na_2S \cdot 2PtS \cdot PtS_2$  [S. 822] unter Luftabschluß einwirken, bis keine Farbenänderung mehr eintritt. Bei anderer Konz. und Dauer der Einw. scheint sich der  $HgCl_2$ -Gehalt zu ändern. — Schwammartig ausgetrocknetes Haufwerk von dunkelaschgrauen fast glanzlosen dünnen Nadeln. Völlig luftbeständig. Erhitzen in der Röhre liefert ein Sublimat von  $HgS$ , Hg und  $HgCl$ ; Erhitzen an der Luft zuerst  $HgCl_2$ , bei höherer Temp. unter Verglimmen  $SO_2$  unter Hinterlassung von Pseudomorphosen des Pt.  $HCl$  greift selbst in der Wärme nicht an. Königswasser zers., löst aber selbst bei langem Kochen nicht vollständig. R. SCHNEIDER (*Pogg.* **133**, (1869) 663; *J. prakt. Chem.* [2] **2**, (1870) 166).

	SCHNEIDER.			
4Hg	800	46.32		
3Pt	594	34.34	34.94	
6S	192	11.12	12.23	
4Cl	142	8.22	6.62	
$Hg_4Pt_3S_6Cl_4$	1728	100.00		

C<sup>3</sup>. *Platin, Quecksilber und Brom. Mercuritetra bromplatinat*.  $HgPt(OH)_2Br_4$ . — Man mischt wss.  $PtBr_4$  und  $Hg(C_2H_3O_2)_2$ , wäscht gut aus und trocknet in der Leere. — Dunkelbrauner Nd. A. MIOLATI u. I. BELLUCCI (*Atti dei Linc.* [5] **9**, (1900) II, 143; *Gazz. chim. ital.* **30**, (1900) II, 583; *Z. anorg. Chem.* **26**, (1901) 225).

	MIOLATI u. BELLUCCI			
	Berechnet		Gefunden	
Pt	25.8	25.7	25.8	25.9
Br	42.7		42.3	42.5

C<sup>3</sup>. *Platin, Quecksilber und Jod*. a) *Mercuritetrajodplatinat*.  $HgPt(OH)_2J_4$ . — Aus alkoh.  $PtJ_4$ -Lsg. durch konz. wss.  $HgCl_2$  in Ggw. von  $NaC_2H_3O_2$ . Gutes Waschen mit W. Trocknen über  $H_2SO_4$  in der Leere. — Roter Nd. I. BELLUCCI (*Atti dei Linc.* [5] **11**, (1902) I, 11; *Gazz. chim. ital.* **33**, (1903) I, 147).

	BELLUCCI		
	Berechnet		Gefunden
Hg	21.39		21.67
Pt	20.80	20.78	20.70
J	54.18		53.83

b) *Mercuriplatjodid-Ammoniak*.  $Hg_2PtJ_6 \cdot 4NH_3$ . — S.  $(Pt(NH_3)_4)_2HgJ_4$  bei den Tetramminplatosalzen (Platiaken), S. 448.

c) *Quecksilberplatonitritjodide*. α) *Mercuriplatnitritjodid*. *Basisch*.  $Hg_2O$ ,  $2Hg_2Pt(NO_2)_2J_2 \cdot 9H_2O$ . — Man mischt aeq. Mengen  $BaPt(NO_2)_2J_2$  und  $HgNO_2$  in konz. Lsgg. — Dunkelbraune undeutlich kristallinische unl. Fällung. L. F. NILSON (*Nova Acta Upsal.* [3] **10**, (1879) XVI, 26 [IV]; *J. prakt. Chem.* [2] **21**, (1880) 195 [V]).

	NILSON.			
	Berechnet		Gefunden	
6Hg	1200	48.66	48.68	
2Pt	396	16.05		15.85

β) *Mercuriplatnitritjodid*. (?) — Konnte aus  $BaPt(NO_2)_2J_2$  und  $HgCl_2$  nicht erhalten werden. NILSON (IV, 27; V, 196).

D. *Platin, Quecksilber und Kohlenstoff.* a) *Mercurioplatooxalat.*  $\text{Hg}_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, x\text{H}_2\text{O}$ .  $\alphaDunkle Modifikation. Mit  $1\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . — Aus dem dunklen Na-Salz und  $\text{HgNO}_3$ . — Strohgelbes amorphes Pulver. Gibt bei  $100^\circ$   $\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (gef. 1.20 u. 1.30%, ber. 1.12) ab. H. G. SÖDERBAUM (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 42, (1885) X, 31).$

$\beta$ ) *Helle Modifikation.* Mit 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . — Aus hellem Alkalisalz und  $\text{HgNO}_3$ . — Gelber amorpher Nd., etwas heller als  $\alpha$ ). Gibt bei  $100^\circ$  2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  ab. SÖDERBAUM.

		SÖDERBAUM.				SÖDERBAUM.	
$\alpha$ )	Berechnet	Gefunden		$\beta$ )	Berechnet	Gefunden	
Hg	50.13	50.16		Hg	49.57	50.69	
Pt	24.44	24.42		Pt	24.16	24.19	
				$\text{H}_2\text{O}$	4.46	4.10	

b) *Mercuriplatincyanide.*  $\alpha$ ) *Platoverbindungen.*  $\alpha^1$ )  $\text{HgPt}(\text{CN})_4$ . — S. a. unter  $\alpha^2$ ). — 1. Man fällt  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$  mit  $\text{HgCl}_2$ . GMELIN; J. W. DÖBEREINER (*Pogg.* 37, (1836) 545; *Ann.* 17, (1836) 250); A. SCHAFARĀIK (*Ber. Wien. Akad.* [II] 17, (1855) 57; *J. prakt. Chem.* 66, (1855) 415). — 2. Man kocht  $2\text{HgNO}_3, 5\text{HgPt}(\text{CN})_4, \text{H}_2\text{O}$  mit reinem W., DÖBEREINER, erhitzt es auf  $200^\circ$  bis  $250^\circ$ , da durch Waschen mit h. W. das  $\text{HgNO}_3$  nicht völlig entfernt werden kann. SCHAFARĀIK. — Weiß. GMELIN; DÖBEREINER. Bräunt sich über  $300^\circ$  schwach, ohne die Zus. zu ändern. SCHAFARĀIK. Zerfällt beim Erhitzen im Rohr in CN, Hg und etwa 48%  $\text{Pt}(\text{CN})_4$ ; verbrennt beim Erhitzen auf dem Blech ohne zu verpuffen, unter Glühen, und hinterläßt Platinschwamm von großer Zündkraft. DÖBEREINER. Gibt bei langsamem Erhitzen im Platintiegel bis zur Rotglut Hg und CN ab und hinterläßt gelbes  $\text{Pt}(\text{CN})_2$ , das erst bei lichter Rotglut unter Verlust von CN schwarz wird und an der Luft schnell zu Platinschwamm verglimmt. SCHAFARĀIK. —  $\text{H}_2\text{S}$  zers. in  $\text{HgS}$  und  $\text{H}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$ . L. in h. HCl, ohne Entw. von  $\text{N}_2\text{O}_3$  oder HCN, zu einer fast farblosen Fl., die durch KOH gelb gefällt wird und beim Abdampfen zur Trockne einen stellenweise gelb, rot und blau gefärbten, bei starkem Erhitzen in  $\text{HgCl}_2$ , HCN und  $\text{Pt}(\text{CN})_2$  zerfallenden Rückstand hinterläßt. KOH oder  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  bilden unter Abscheidung von  $\text{HgO}$  Lsgg. von  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$  oder  $\text{BaPt}(\text{CN})_4$ . Uebergießen mit k.  $\text{HgNO}_3$ -Lsg. verwandelt in einigen Stunden in  $\alpha, \alpha$ ). Dieses wird aber beim Erhitzen wieder weiß, bis das W. verdampft ist, wonach sich der Rückstand blau und beim stärkeren Erhitzen ziegelrot färbt. DÖBEREINER. — Gef. 38.36, 39.55 u. 39.72, SCHAFARĀIK, 38% Pt. DÖBEREINER (ber. 39.44).

$\alpha^2$ )  $\text{Hg}_6\text{Pt}_5(\text{CN})_{22}$  [?]. — Ist dieselbe Verb. wie  $\alpha^1$ ). SCHAFARĀIK. — 1. Aus verd. Lsg. der K-Verb. durch  $\text{HgCl}_2$ . — 2. Aus  $\alpha, \beta$ ) durch Behandeln mit h. oder anhaltendes Waschen mit k. W. — Weißer Nd. Beim Trocknen sublimiert Hg. Unl. in W. und  $\text{HNO}_3$ ; l. in HCl zu einer klaren Fl.  $\text{H}_2\text{S}$  gibt unter Entw. von HCN beim langsamen Verdampfen Kristalle von  $\text{H}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$  (gef. 65.35% Pt, ber. 65.07).  $\text{HgNO}_3$ -Lsg. färbt blau unter B. von  $\alpha, \beta$ ). — Die Analysen (gef. nach dem Trocknen bei  $100^\circ$  55.35% Hg, 26.82 Pt) führen wegen der Zersetzlichkeit zu keiner Formel. Dennoch ist die obige anzunehmen. B. QUADRAT (*Ann.* 63, (1847) 183).

$\beta$ ) *Platinverbindungen* (?). — Mit  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_6$  gibt  $\text{HgNO}_3$  einen dunkelblauen Nd., während  $\text{Hg}''$ -Salze weiß fallen. KNOR.

$\gamma$ ) *Mercuriplatocyanid-Ammoniak.*  $\text{HgPt}(\text{CN})_4, 4\text{NH}_3, x\text{H}_2\text{O}$ . — Man digeriert  $\alpha^2$ ) mit  $\text{NH}_3$  und verdunstet die klare Lsg. langsam. — Gut ausgebildete Kristalle. Aehnlich der Cu-Verb. [s. 961]. QUADRAT.



c) *Mercuronitrat-Mercuriplatocyanide*.  $\alpha$ )  $2\text{HgNO}_3 \cdot 5\text{HgPt}(\text{CN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . — S. a. unter  $\beta$ ). — Aus  $\text{HgNO}_3$  und  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$ , GMELIN, DÖBEREINER, C. RAMMELSBURG (*Ber. Berl. Akad.* 1847, 115; *J. prakt. Chem.* 41, (1847) 184; *Pogg.* 73, (1848) 117), unter geringer Entw. von  $\text{N}_2\text{O}_5$ . DÖBEREINER. — Smalteblauer, GMELIN, RAMMELSBURG, DÖBEREINER, dicker, GMELIN, Nd. Verpufft beim starken Erhitzen auf dem Blech unter Funkensprühen und Zischen. Das  $\text{HgNO}_3$  läßt sich durch Waschen mit k.  $\text{HNO}_3$  enthaltendem W. nicht entziehen, wohl aber beim Kochen mit reinem W., DÖBEREINER, auch so nicht. [Vgl. unter b,  $\alpha^1$ .] SCHAFAŘIK. L. in h.  $\text{HCl}$  unter Entw. von  $\text{N}_2\text{O}_5$  und  $\text{HCN}$  zu einer fast farblosen Fl., die weder durch  $\text{NH}_4\text{Cl}$  noch durch A. fällbar ist. Hinterläßt nach Behandlung mit Alkalihydroxyd ein Gemenge von  $\text{Hg}_2\text{O}$  und  $\text{HgO}$ . DÖBEREINER.

$\beta$ )  $x\text{HgNO}_3 \cdot \text{Hg}_6\text{Pt}_5(\text{CN})_{22}$  [?]. — Ist nach den Ausführungen von SCHAFAŘIK wohl dieselbe Verb. wie  $\alpha$ ). — 1. Man gibt  $\text{HgNO}_3$  zur Lsg. von  $\text{K}_{12}\text{Pt}_5(\text{CN})_{22}$  bis der zuerst weiße Nd. über Gelb und Grün blau geworden ist. — 2. Man digeriert b,  $\alpha^2$ ) mit  $\text{HgNO}_3$ . — Rein smalteblauer Nd. Beim Trocknen sublimiert Hg. Unl. in k. W., das  $\text{HNO}_3$  enthält; h. (oder k. beim anhaltenden Waschen) führt in  $\text{Hg}_6\text{Pt}_5(\text{CN})_{22}$  über.  $\text{H}_2\text{S}$  zers. zu  $\text{H}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$ ,  $\text{HNO}_3$  und einer Fl., die beim Verdampfen eine bräunliche M. liefert. Diese trocknet zu einem gelblichen sehr spröden Prod. ein. — Gef. nach dem Trocknen bei  $100^\circ$  57.98, 49.78 u. 58.43% Hg, 11.91 Pt, 11.78 CN, 2.13  $\text{H}_2\text{O}$ . Trotzdem diese Zahlen wegen Zers. zu keiner einfachen Formel führen, ist die Zus. der Verb. als  $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot 5\text{HgPt}(\text{CN})_4$  mit wechselnden Mengen  $\text{HgNO}_3$  anzunehmen. QUADRAT.

d) *Mercurioplatinghovanide*.  $\alpha$ ) *Mercurioplatinghovanid* [?]. —  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{SCN})_4$ -Lsg. wird durch  $\text{HgNO}_3$  rot. G. B. BUCKTON (*Chem. Soc. Quart. J.* 7, (1854) 22 [I]; *J. prakt. Chem.* 64, (1855) 71 [II]).

$\beta$ ) *Mercurioplatinghovanid*.  $\text{Hg}_2\text{Pt}(\text{SCN})_6$ . — Aus  $\text{HgNO}_3$  und  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{SCN})_4$ . — Dunkel orangefarbiger Nd., der beim Erhitzen mit der Fl. primelgelb wird. Schwillt (über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet) bei  $140^\circ$  bis  $150^\circ$  plötzlich unter Entw. eines entzündlichen Gases zu einer baumartigen, metallisch aussehenden M. an, die unter Rotglut CN und Hg-Dämpfe entwickelt, sich dann im offenen Gefaße entzündet und einen Rückstand von Pt hinterläßt. Bei der trocknen Dest. entstehen  $\text{CS}_2$  und Stickstoff. BUCKTON (I; II, 67).

	Berechnet	BUCKTON. Gefunden		
Pt	20.95	20.87	21.19	21.08
C	7.61			7.68

e) *Mercuriplatinchloride mit organischen Stoffen*.  $e^1$ ) *Mercuriplatinchlorid-Chinolin*.  $\text{HgPtCl}_6 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ . — Bzw.  $\{(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})_2\text{Hg}\}\text{Cl}_2 \cdot \text{PtCl}_4$ . — Man fällt  $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  mit überschüssigem  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ . — Hell isabellen-gelbes amorphes Pulver. Schm. unter Zers. bei  $140^\circ$  bis  $141^\circ$ . Unl. in W. und in A. — Gef. 23.07% Pt (ber. 22.71). L. PESCI (*Gazz. chim. ital.* 25, (1905) I, 401).

$e^2$ ) *Mercuriplatochlorid-Propylsulfid*.  $\text{HgPtCl}_4 \cdot 2(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{S}$ . — S.  $\text{HgCl}_2$ .  $[\text{Pt}\{(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{S}\}_2\text{Cl}_2]$  bei den Diamminplatosalzen (Platiaken), S. 574.

$e^3$ ) *Mercuriplatochlorid-Aethylselenid*.  $\text{HgPtCl}_4 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$ . — S.  $\text{HgCl}_2$ .  $[\text{Pt}\{(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}\}_2\text{Cl}_2]$  bei den Diamminplatosalzen (Platiaken), S. 594.

E. *Platin, Quecksilber und die übrigen Metalle*. a) *Mercurioplatinghovanid*. — S. bei  $15\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{PtO}_2 \cdot 3\text{WO}_3$  und  $9\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{PtO}_2 \cdot 2\text{WO}_3$  [S. 886].

b) *Quecksilberplatinimolybdat*. — S. unter  $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{PtO}_2 \cdot 8\text{MoO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  [S. 888].

c) *Platinzinnamalgam*. — Ueber die Einw. von Hg auf Platinzinn s. unter Pt und Sn [S. 914].

d) *Platinthalliumamalgam*. — Hg bildet unter seinem Sdp. mit Platinthallium ein Amalgam. L. HACKSPILL (*Compt. rend.* 146, (1908) 821).

e) *Platinsilberamalgam*. — Pt wird nach einiger Zeit durch Silberamalgam amalgamiert, wobei Platin Hg und Ag aufnimmt. — Nachdem eine Legierung aus 1 At. Pt und 4 At. Ag (31.09% Pt) bei Zimmertemp. allmählich die fünffache Menge Hg aufgenommen hat [vgl. unter Pt u. Ag, S. 968], bildet sich mit mehr Hg ein butterartiges, am Glase haftendes Amalgam. Es hinterläßt beim Filtrieren durch Gamsleder einen erhärtenden Rückstand, der Neigung zum Zerbröckeln hat und Platinfolie amalgamiert. Das filtrierte Amalgam hinterläßt nach dem Abdestillieren des Hg einen Rückstand mit 17.78% Pt und 81.22 Ag. J. W. MALLETT (*Proc. Roy. Soc. [A]* 80, 83; *C.-B.* 1908 I, 1033).

8

Willi Loewenstein.

x2





WELLESLEY COLLEGE LIBRARY



3 5002 03424 3878

QD 5:[4]  
151  
G5

AUTHOR 1905

Gmelin. 105189  
TITLE

Handbuch der chemie.

Chem

QD 5:[4]  
151  
G5 105189  
1905

