

Tait entdeckten Phänomenen nicht übereinstimmt. Doch um die Hypothese von Clausius mit den Thatsachen in Uebereinstimmung zu bringen, genügt es hinzuzufügen, daß jene Atome im Augenblick, wo sie frei werden, sich gleich mit den unzersetzten Sauerstoff-Moleculen verbinden: die Beweisführung von Clausius scheint dadurch nicht erschüttert zu werden, und seine Theorie stimmt dann mit derjenigen, welche wir auseinandergesetzt haben.«

Es ist mir unbekannt, wo und zu welcher Zeit die Abhandlung erschienen ist, in welcher auch Odling die Ansicht von den dreiatomigen Moleculen ausgesprochen hat. Nur wenn dieselbe vor den zuletzt erwähnten i. J. 1863 publicirten Abhandlungen von Soret und mir erschienen ist, kann darauf ein Prioritätsanspruch gegründet werden, und auch in diesem Falle kann sich dem Obigen nach die Priorität nur auf die Modification meiner Theorie und nicht auf die ganze Theorie beziehen.

---

### VIII. *Ueber eine neue Reihe krystallisirter Platin-Verbindungen; von R. Schneider.*

---

Der Verf. ist auf die im Folgenden zu beschreibende Reihe von Platin-Verbindungen bei Versuchen geführt worden, die sich zunächst auf das Verhalten von Platinoxidlösungen gegen Zinnoxidullösungen bezogen. Diese Versuche, die übrigens noch weit entfernt sind zum Abschlusse geführt zu seyn, sollen hier nur ganz kurz und nur soweit erwähnt werden, wie es für das Verständniß des Folgenden nöthig erscheint.

Versetzt man in einem dicht verschließbaren Gefäße eine Platinchloridlösung, die im Cubikcentimeter 0,01 Grm. Platin enthält, mit einer mäfsig concentrirten Auflö- sung von frisch bereitetem Zinnchlorür in verdünnter Salzsäure, so

färbt sich die Flüssigkeit zunächst dunkelgelb, dann hellbraun, zuletzt so intensiv dunkelrothbraun, daß sie in stärkeren Schichten ganz undurchsichtig erscheint. Fügt man das Zinnchlorür vorsichtig und in kleinen Portionen so lange zu, bis auf neuen Zusatz die Flüssigkeit sich nicht mehr dunkler färbt, so verbraucht man auf 1 Mol. Platinchlorid nahezu 3 Mol. Zinnchlorür. Ausscheidungen fester Stoffe finden hierbei, wennsonst die angewandte Zinnlösung genug freie Säure enthielt, nicht statt, denn die dunkelbraune Flüssigkeit giebt bei der Verdünnung mit Wasser eine vollkommen klare und durchsichtige Lösung.

Wird die dunkelbraun gewordene Mischung, nachdem sie etwa 12 Stunden im verschlossenen Gefäße gestanden hat, vorsichtig und unter Umrühren mit Ammoniak neutralisirt, so scheidet sich aus derselben ein voluminöser, dunkel schwarzbrauner Niederschlag ab. Die über diesem stehende Flüssigkeit ist, wenn man auf 1 Mol. Platinchlorid nicht weniger als 3 Mol. Zinnchlorür angewandt hatte, farblos oder fast farblos und dieselbe enthält dann kein Platin mehr oder doch nur geringe Mengen desselben, was sich auch daran zeigt, daß sie auf neuen Zusatz von Zinnchlorürlösung nicht mehr oder nur schwach bräunlich gefärbt wird. Hatte man dagegen auf 1 Mol. Platinchlorid weniger als 3 Mol. Zinnchlorür angewandt, so besitzt sie eine hell röthlichbraune Farbe, färbt sich auf Zusatz von Zinnchlorür intensiv dunkelbraun und giebt dann beim Neutralisiren mit Ammoniak von Neuem einen braunen flockigen Niederschlag.

Es will hiernach scheinen, daß die Wirkung des Zinnoxiduls auf das Platinoxid im Sinne der folgenden Zeichen verläuft:



daß also eine Verbindung entsteht von Zinnesquioxid (oder von Zinnsäure und Zinnoxidul) mit einem Platinsuboxidul, das nur halb so viel Sauerstoff enthält als das Platinoxidul und das vielleicht identisch ist mit dem von

1) Pt = 197,4; Sn = 118; O = 16.

Cooper<sup>1)</sup> bei der Einwirkung von Quecksilberoxydulnitrat auf Platinchloridlösung erhaltenen schwarzen Platinoxydul.

Dafs unter den angedeuteten Umständen wirklich eine solche niedrige Oxydationsstufe des Platins gebildet wird, scheint auch daraus hervorzugehen, dafs wenn man zu einer durch schweflige Säure entfärbten Platinoxydulösung (die also nur Platinoxydul enthält) Zinnchlorürlösung hinzufügt, sofort Braunfärbung eintritt und auf nachherigen Zusatz von Ammoniak ein brauner Niederschlag von der Beschaffenheit des oben erwähnten abgeschieden wird.

Der bei möglichst abgehaltener Luft vollkommen ausgewaschene braune Niederschlag trocknet, über Schwefelsäure gestellt, zu glänzenden spröden Stückchen ein, die beim Zerreiben ein ganz gleichmäfsiges, dunkelschwarzbraunes Pulver geben. Dieses verliert beim Erhitzen an der Luft etwas Wasser, erfährt aber sonst, selbst wenn die Temperatur bis zum Glühen gesteigert wird, keine bemerkenswerthe Veränderung. Im Wasserstoffströme erhitzt, wird es unter Wasserbildung zu einem Gemenge von Zinn und Platin reducirt.

Dafs dieses Präparat nicht immer von genau derselben Zusammensetzung erhalten wird, kann kaum befremden: die hervortretenden Schwankungen erklären sich zur Genüge theils aus der Veränderlichkeit der Zinnchlorürlösung, theils und besonders aus dem Umstande, dafs der braune Niederschlag im feuchten Zustande (während des Auswaschens und Trocknens) zur Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft ziemlich geneigt ist. Ein mit möglichster Sorgfalt bereitetes Präparat zeigte sich bei der Analyse zusammengesetzt aus

29,10	Proc.	Platin
57,05	»	Zinn
13,85	»	Sauerstoff.

Die empirische Formel  $\text{Pt}_2\text{Sn}_6\text{O}_{10}$ , nach der die Verbindung zusammengesetzt seyn müfste, wenn die Bildung

1) Gmelin's Handbuch, Bd. III, S. 724.

derselben im Sinne der obigen Zersetzungsgleichung stattfände, würde 31 Proc. Platin, 56 Proc. Zinn und 13 Proc. Sauerstoff verlangen. Stimmen die gefundenen Zahlen mit diesen Werthen auch nicht genau überein, so zeigen sie doch eine unverkennbare Annäherung an dieselben und lassen die vorläufige Aufstellung der obigen Formel wohl als nicht ganz unbegründet erscheinen.

Weitere Versuche, die anzustellen ich mir vorbehalte, müssen über die wahre Zusammensetzung dieser Verbindung, die zum Goldpurpur in einer näheren Beziehung zu stehen scheint, entscheiden. Für den vorliegenden Zweck genügt es, das Verhältniß ihrer Bestandtheile annähernd zu kennen. Möge es erlaubt seyn, dieselbe vorläufig als *zinn-saures Zinnoxydul-Platinoxydul* zu bezeichnen.

Der Versuch, durch Behandlung dieser Verbindung mit concentrirten wässrigen Alkalien die wahrscheinlich darin enthaltene niedrige Oxydationsstufe des Platins abzuscheiden, hat kein befriedigendes Resultat ergeben: es findet, während neben den Oxyden des Zinns Platinoxyd-Alkali in Lösung tritt und metallisches Platin als schwarzgraue schwammige Masse abgeschieden wird, eine tiefer greifende Zersetzung statt.

Digerirt man die noch feuchte Verbindung mit stark verdünnter Natronlauge, so geht zwar der gröfsere Theil der Oxyde des Zinns in Lösung, der Rückstand aber, ein schwarzes, ziemlich dichtes Pulver, enthält selbst nach lange fortgesetzter Behandlung mit dünner Natronlauge immer noch Zinn als wesentlichen Bestandtheil. Aufserdem enthält derselbe eine erhebliche Menge von Natron, das selbst durch anhaltendes Waschen<sup>1)</sup> nicht daraus entfernt werden kann und das demnach als wesentlich zur Verbindung gehörig betrachtet werden mufs.

Auch diese Verbindung ist im feuchten Zustande zur Oxydation ziemlich geneigt und daher schwierig von gleich-

1) Hierbei findet zuletzt ein trübes Durchgehen der Masse statt, doch läfst sich demselben durch Zusatz von etwas Weingeist zum Waschwasser vorbeugen.

bleibender Zusammensetzung zu erhalten. Bei der Analyse wurden als Mittel aus mehreren Bestimmungen gefunden:

50,0	Proc.	Platin
29,3	»	Zinn
6,0	»	Natrium
13,5	»	Sauerstoff.

Wie man bemerken wird, stehen die für Platin, Zinn und Natrium gefundenen Werthe annähernd im Verhältniß der Atomgewichte dieser Elemente. Ich halte hiernach die empirische Formel  $\text{Na}_2\text{Pt}_2\text{Sn}_2\text{O}_6$  nicht für unwahrscheinlich, wage aber nicht, dieselbe als feststehend zu betrachten, so lange mir nicht weitere Versuchszahlen vorliegen.

Möge diese Verbindung, deren nähere Untersuchung ich mir gleichfalls für später vorbehalten, vorläufig als *zinnsaures Platinoxydul-Natron* bezeichnet werden.

Nach diesen kurzen Vorbemerkungen gehe ich zur Beschreibung der interessanten Reihe von Verbindungen über, für deren Darstellung die eben erwähnten Stannate den Ausgangspunkt gebildet haben.

#### 1. Kaliumplatin-Oxysulfoplatinostannat.

Schmilzt man ein inniges Gemenge aus 4 Theilen zinnsaurem Zinnoxidul-Platinoxydul (bei 100° getrocknet), 6 Theilen reinem kohlsaurem Kali und 8 bis 10 Theilen Schwefel im bedeckten Porcellantiegel, bis kein Aufschäumen mehr stattfindet und behandelt man die erstarrte und vollkommen erkaltete Schmelze mit Wasser, so löst sich diese zum größten Theil mit intensiv brauner Farbe unter Hinterlassung eines cochenillerothen Krystallpulvers, das durch Waschen mit Wasser, worin es unlöslich ist, leicht rein erhalten werden kann.

Anstatt mit kohlsaurem Kali und Schwefel, kann man das zinnsaure Zinnoxidul-Platinoxydul auch gleich mit etwa der drei- bis vierfachen Menge gewöhnlicher Schwefelleber zusammenschmelzen: man erhält ganz dieselben Krystalle, wenn auch nicht in gleicher Menge und nicht von gleicher Reinheit.

Wie sich erst später herausgestellt hat, ist zur Darstellung dieser Krystalle die Anwendung von zinnsaurem Zinnoxydul-Platinoxydul nicht unbedingt nothwendig: man kann anstatt dessen metallisches Platin (am Besten unter der Form von Platinschwamm) und Zweifach-Schwefelzinn (als Musivgold) anwenden. In diesem Falle schmilzt man 6 Theile Platinschwamm, 3 Th. Zweifach-Schwefelzinn, 12 Th. kohlen-saures Kali und 12 Theile Schwefel, auf das Innigste gemengt, zusammen, bis die Masse gleichmäfsig und ruhig fließt und behandelt die erkaltete Schmelze bis zur Erschöpfung mit Wasser. Bei Anwendung dieser letzteren Verhältnisse beträgt die Ausbeute an rothen Krystallen etwa 7,8 bis 8 Theile, was, da diese gegen 60 Proc. Platin enthalten, etwa 75 Proc. des angewandten Platins entspricht. Die übrigen 25 Proc. Platin gehen bei der Behandlung der Schmelze mit Wasser als Kaliumsulfoplatinat in Lösung und können daraus wieder gewonnen werden.

Das nach einer dieser Methoden bereitete rothe Krystallpulver gewährt, selbst bei mäfsiger Vergrößerung unter dem Mikroskop betrachtet, einen prachtvollen Anblick; er besteht aus lauter scharf ausgebildeten, sechsseitigen Tafeln von fast metallischem Glanz, die in dickeren Schichten mit dunkelgranatrother, in dünnen Schichten mit licht gelbrother Farbe durchscheinend sind. Dieselben pflegen um so gröfser auszufallen, je langsamer bei ihrer Darstellung die Schmelze erkaltet war; doch werden sie, auch wenn man im gröfseren Maafsstabe arbeitet, nicht leicht von solchen Dimensionen erhalten, dafs ihre Form mit unbewaffnetem Auge deutlich erkannt werden könnte.

Das Verhalten dieser Krystalle ist Folgendes: Sie sind in Wasser unlöslich und werden nicht dadurch verändert. Mit verdünnter Salzsäure übergossen, färben sie sich unter Beibehaltung ihrer äufseren Gestalt sofort dunkel schwarzgrau; dabei nimmt die Salzsäure Kali auf, *ohne dafs die geringste Entwicklung von Schwefelwasserstoff oder von einem anderen Gase stattfindet*. Essigsäure wirkt ganz ebenso wie verdünnte Salzsäure, nur etwas langsamer. Der nach

der Behandlung mit verdünnter Salzsäure oder mit Essigsäure bleibende, kalifreie Rückstand wird weder von kochender Salzsäure noch von kochender Salpetersäure, ja selbst von Königswasser nur träge angegriffen.

Wird das scharf getrocknete Krystallpulver im Wasserstoffstrome erhitzt, so findet keine bemerkbare Wasserbildung statt, dagegen tritt schon bei mäfsigem Erwärmen Schwefelwasserstoff in Menge auf. Bei der Temperatur, die mit einem gewöhnlichen Bunsen'schen Brenner hervorgebracht werden kann, werden der Verbindung durch Wasserstoff  $\frac{2}{3}$  ihres Schwefelgehaltes entzogen. Sind diese entwichen, so ist, wenn auch noch Spuren von Schwefelwasserstoff auftreten, die Wirkung des Wasserstoffs doch so träge, dafs selbst nach längerem Erhitzen der Rückstand eine kaum bemerkenswerthe Gewichtsabnahme zeigt. — Der nach der Behandlung mit Wasserstoff bleibende Rückstand, ein dunkel graubraunes dichtes Pulver, giebt an Wasser wenig Lösliches ab; die Lösung zeigt alkalische Reaction, besitzt eine gelbliche Farbe und läfst auf Zusatz von Salzsäure wenige dunkelbraune Flocken (von Schwefelplatin und Schwefelzinn) fallen. An verdünnte Salzsäure dagegen giebt der Rückstand mit Leichtigkeit seinen ganzen Alkaligehalt ab, ohne dafs — abgesehen von einer sehr geringen Menge — Schwefelwasserstoff entwickelt wird. Dabei verwandelt sich der Rückstand unter Volumvergrößerung in ein lockeres schwarzbraunes Pulver, das wenn es nach dem Auswaschen und Trocknen unter Luftabschlufs erhitzt wird, selbst bei Rothglühhitze keinen Schwefel ausgiebt, das aber beim Erhitzen im Wasserstoffstrome unter Schwefelwasserstoffentwicklung zu einem Gemenge von Zinn und Platin reducirt wird.

Leitet man über das scharf getrocknete Krystallpulver unter schwachem Erhitzen einen Strom von ganz trockenem Chlorwasserstoffgas, so bildet sich, während die Masse schnell eine graue Farbe annimmt, stets etwas Wasser, ein sicherer Beweis dafür, dafs in der Verbindung eine wenn auch geringe Menge Sauerstoff als wesentlicher Bestandtheil enthal-

ten ist. Schwefelwasserstoff tritt dabei nicht auf, wennsonst die Hitze nicht zu hoch gesteigert wird. Der nach der Behandlung mit Chlorwasserstoffgas bleibende Rückstand giebt an Wasser reichlich Chlorkalium ab und zwar nahezu die Menge, die dem Kaliumgehalt der ursprünglichen Verbindung entspricht.

Die mit Wasser erschöpfte graue Masse wird von Salz- und Salpetersäure gar nicht, von Königswasser nur sehr träge angegriffen. An der Luft erhitzt, verglimmt sie wie Zunder, indem schweflige Säure (und auch etwas Schwefelsäure) entweichen und ein Gemenge von Zinnsäure und metallischem Platin hinterbleibt. Im Wasserstoffstrome erhitzt, wird dieselbe unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung leicht und vollständig zu einem Gemenge von Zinn und Platin reducirt. Dieser letztere Umstand verdient besondere Beachtung, weil er zeigt, dafs, sobald der ursprünglichen Substanz die Elemente des Kalis (durch Salzsäure) entzogen sind, der Rest durch Wasserstoff vollständig reducirt wird, während die ursprüngliche kalihaltige Substanz beim Erhitzen im Wasserstoffstrome nur  $\frac{2}{3}$  ihres Schwefelgehaltes abgiebt. Es ist hiernach klar, dafs das letzte Drittel des Schwefels durch Vermittlung der Elemente des Kalis zurückgehalten wird (s. w. unten).

Bei Luftabschluss kann das rothe Krystallpulver bis gegen die Rothgluth erhitzt werden, ohne Zersetzung zu erleiden; es färbt sich in der Hitze nur dunkler, nimmt aber beim Erkalten seine ursprüngliche Farbe wieder an. Wird es dagegen bei Luftzutritt erhitzt, so zersetzt es sich unter Erglühen und reichlicher Entwicklung von schwefliger Säure. Dem gerösteten Rückstande entzieht Wasser Kaliumsulfat nebst etwas freier Schwefelsäure, während ein Gemenge von Zinnsäure und metallischem Platin hinterbleibt.

Die Interpretation aller dieser Erscheinungen wird weiter unten versucht werden. Hier soll zunächst von der Analyse der neuen Verbindung die Rede seyn.

Behufs der Bestimmung des Alkaligehaltes wurde die Substanz bei gelinder Wasserbadwärme bis zur Erschöpfung



mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt. Die Lösung, die sich bei der Prüfung mit Schwefelwasserstoff von Zinn und Platin frei zeigte, wurde unter Zusatz von etwas reiner Schwefelsäure abgedampft und der Rückstand auf bekannte Weise in neutrales Kaliumsulfat verwandelt.

Die mit Salzsäure erschöpfte Masse wurde darauf im bedeckten Silbertiegel mit dem fünf- bis sechsfachen Gewicht eines Gemenges aus 1 Th. Salpeter und 2 Th. Kalihydrat anfangs schwach und vorsichtig, zuletzt, nachdem die Hauptaction vorüber war, bis zur Rothgluth erhitzt. Die erkaltete Schmelze hinterließ bei der Behandlung mit Wasser schwammiges zinnhaltiges Platin, dem, nachdem es vollständig mit Wasser ausgewaschen war, durch Behandlung mit mäsig verdünnter Salzsäure noch eine nicht unerhebliche Menge von Zinnsäure entzogen werden konnte. Der wässrige Auszug wurde darauf bis zur deutlich sauren Reaction mit Salzsäure versetzt, der saure Auszug hinzugefügt und das Gemisch so lange an einen mäsig warmen Ort gestellt, bis der Geruch nach salpetriger Säure verschwunden war. Aus der stark mit heißem Wasser verdünnten Flüssigkeit wurde nun durch Chlorbaryum die Schwefelsäure gefällt. Anstatt die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit zunächst mit Schwefelsäure vom überschüssigen Baryt zu befreien (wobei leicht ein Theil der Zinnsäure hätte mitfallen können), wurde dieselbe gleich mit Schwefelwasserstoff behandelt, das gefällte Zinnsulfid aber, weil es schwefelsauren Baryt beigemischt enthalten konnte, nach dem Auswaschen in Schwefelammonium aufgenommen und aus der filtrirten Lösung durch Salpetersäure wieder abgeschieden. Nach dem Trocknen wurde dasselbe in Zinnsäure verwandelt und diese gewogen.

Das mit Wasser und Salzsäure behandelte (immer noch etwas zinnhaltige) Platin (s. oben) wurde darauf in der eben erforderlichen Menge Königswasser gelöst, etwa ungelöst bleibendes Zinnoxid abfiltrirt und gewogen und aus der Lösung auf gewöhnliche Weise das Platin als Platinsalmiak

gefällt. Kleine mit in die Platinlösung übergegangene Mengen Zinnchlorid blieben hierbei ungefällt<sup>1)</sup> und konnten aus der vom Platinsalmiak abfiltrirten farblosen Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff abgeschieden und zur Bestimmung gebracht werden.

Behufs der Bestimmung des Sauerstoffgehaltes wurde die Substanz, nachdem sie im trocknen Kohlensäureströme durch Erhitzen von jeder Spur anhaftender Feuchtigkeit befreit worden war, im Ströme von trockenem Chlorwasserstoffgas so lange erwärmt, als noch Wasserbildung stattfand und das gebildete Wasser in einer gewogenen Chlorcalciumröhre aufgefangen. Es muß indess zugegeben werden, daß diese Bestimmung leicht von einem Fehler getroffen wird, der sich um so mehr bemerkbar macht, als der Sauerstoffgehalt der qu. Substanz nur ein sehr geringer ist. Die Wirkung des Chlorwasserstoffgases ist nämlich, da dasselbe nur langsam in das Innere der Kryställchen eindringt, eine ziemlich träge; wird dieselbe nun durch stärkeres Erwärmen der Masse unterstützt, so bilden sich, während zugleich ein wenig Schwefelwasserstoff auftritt, kleine Mengen Chlorzinn, die in die Chlorcalciumröhre gelangen und die Genauigkeit der Wasserbestimmung nachtheilig beeinflussen. Die für den Sauerstoffgehalt gefundene Zahl kann demnach nur als ein Approximativwerth angesprochen werden.

Die bei der Analyse erhaltenen Resultate waren folgende:

- 1) 0,956 Grm. gaben 0,164 Grm. Kaliumsulfat, 1,358 Grm. Baryumsulfat, 0,144 Grm. Zinnsäure und 0,566 Grm. Platin.
- 2) 1,137 Grm. (einer anderen Bereitung) gaben bei der Behandlung mit trockenem Chlorwasserstoffgas 0,023 Grm. Wasser:
- 3) 0,954 Grm. (einer besonderen Bereitung) gaben 0,167 Grm. Kaliumsulfat, 1,351 Grm. Baryumsulfat, 0,144 Grm. Zinnsäure und 0,570 Grm. Platin.

1) Ammonium-Zinnchlorid (Pinksalz) löst sich in kaltem starkem Weingeist in bedeutender Menge.

- 4) 0,997 Grm. (derselben Bereitung wie bei 3) wurden nach scharfem Trocknen im Wasserstoffstrome erhitzt, so lange noch Schwefelwasserstoff auftrat. Dieses Gas wurde in eine ammoniakalische Lösung von reinem Kupferniträt geleitet, das gebildete Schwefelkupfer durch Salzsäure und Kaliumchlorat vollständig oxydirt und aus der Lösung schwefelsaurer Baryt gefällt. Dieser wog 0,951 Grm., was 13,09 Proc. Schwefel entspricht, also nahezu  $\frac{2}{3}$  von der 19,35 Proc. betragenden Gesamtmenge des Schwefels (s. unten).

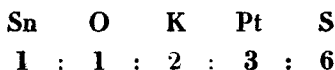
Die Gewichtsabnahme, die die Substanz beim Erhitzen im Wasserstoffstrome erfahren hatte, betrug 0,129 Grm. = 12,93 Proc., also nahe übereinstimmend mit der gefundenen Schwefelmenge, zum Beweise, daß aufser Schwefel Nichts entwichen war.

Der Rückstand von der Reduction wurde mit verdünnter Salzsäure digerirt, (wobei nur eine Spur Schwefelwasserstoff auftrat) und das gelöste Chlorkalium in Kaliumsulfat verwandelt. Das Gewicht dieses letzteren betrug 0,172 Grm.

Es wurden also gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	Mittel:
Pt	59,20	—	59,75	—	59,47
Sn	11,85	—	11,87	—	11,86
K	7,68	—	7,85	7,74	7,76
S	19,27	—	19,44	—	19,35
O	—	1,79	—	—	1,79.

Das relative Atomgewichtsverhältniß, das diesen Zahlen entspricht, ist folgendes:

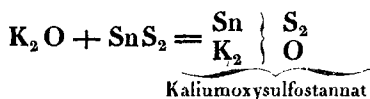


Daraus berechnet sich die procentische Zusammensetzung wie folgt:

	Berechnet:	Gefunden:
3Pt = 592,2	59,43 Proc.	59,47
Sn = 118,0	11,84 "	11,86
2K = 78,26	7,85 "	7,76
6S = 192,0	19,28 "	19,35
O = 16,0	1,61 "	1,79
996,46	100,00	100,23.

Bei der Aufstellung einer rationellen Formel für die fragliche Substanz sind, unter Berücksichtigung der analytischen Daten und des oben beschriebenen Verhaltens der Substanz, folgende Erwägungen leitend gewesen.

Offenbar befinden sich in der behufs der Darstellung der neuen Verbindung bereiteten Schmelze die Sulfide des Zinns und des Platins unter den Bedingungen, unter denen die sogenannten Sulfosäuren Oxysulfosalze zu bilden pflegen, etwa nach dem Schema:

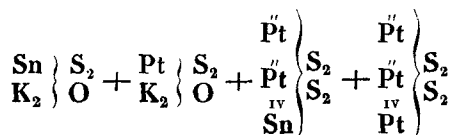


oder

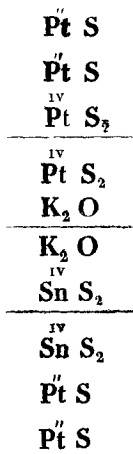


Zugleich aber wird, wie es scheint, unter dem Einflusse der hohen Temperatur, bei der die Schmelzung ausgeführt wird, der grössere Theil des Zweifach-Schwefelplatins in Einfach-Schwefelplatin verwandelt, welches letztere sich nach Art einer Sulfobase mit einem Theil des unzersetzten Zweifach Schwefelplatins und des Zweifach-Schwefelzinns zu Sulfosalzen vereinigt.

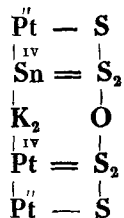
In der That läßt sich die neue Verbindung auffassen als ein Complex von diesen Sulfosalzen mit jenen Oxysulfosalzen, etwa im Sinne der folgenden Zeichen:



oder in symmetrischer Anordnung der einzelnen Gruppen:



Diese Zeichen aber lassen sich zu der folgenden Formel contrahiren, die der einfachste Ausdruck seyn dürfte, der für die Zusammensetzung der fraglichen Substanz überhaupt gegeben werden kann und die sich auch, wie mir scheint, mit dem Verhalten der Substanz in genügendem Einklang befindet. Diese Formel ist:

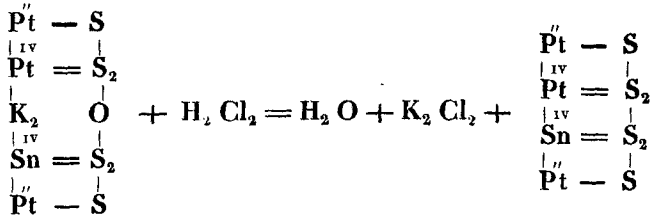


Dieselbe weist den Elementen des Kalis eine Stelle an, wo sie theils an Zweifach-Schwefelplatin, theils an Zweifach-Schwefelzinn (zum Oxysulfosalz) gebunden erscheinen; zugleich aber läßt sie erkennen, das die genannten Sulfide, während sie einerseits an der Bildung des Oxysulfosalzes theilnehmen, andererseits an Einfach-Schwefelplatin (zu Sulfosalzen) gebunden sind.<sup>1)</sup>

Hiernach erklärt sich nun das bereits oben S. 112) be-

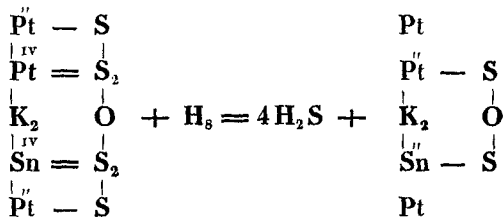
1) Eine andere Formel, die vielleicht eine noch grössere Berechtigung hat als die obige, werde ich später anzuführen Gelegenheit haben,

sprochene Verhalten der neuen Verbindung gegen Salzsäure einfach im Sinne folgender Zeichen:



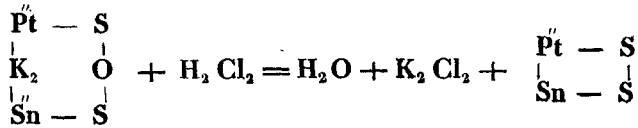
Es entsteht also, ohne daß Schwefelwasserstoff entwickelt wird, neben Chlorkalium und Wasser ein complicirtes Sulfosalz, dessen bereits oben erwähnte Widerstandsfähigkeit selbst gegen starke Säuren um so weniger befremden kann, als dasselbe einen Complex von Schwefelmetallen darstellt, von denen schon ein jedes für sich der Einwirkung starker Säuren hartnäckig widersteht.

Die Wirkung des Wasserstoffs auf die neue Verbindung (s. oben S. 111) dürfte sich unter Zugrundelegung der obigen Formel etwa in folgender Weise veranschaulichen lassen:



Der Rückstand nach der Reduction besteht demnach, abgesehen von mechanisch beigemengtem reducirtem Platin, aus einem Oxysulfosalz der einfachsten Form, in welchem Zinn und Platin, nachdem sie ihre Tetravalenz eingebüßt haben, als zweiwerthige Elemente fungiren.

Daß diesem Oxysulfosalz durch Salzsäure die Elemente des Kalis leicht und vollständig entzogen werden, ohne daß eine bemerkenswerthe Entwicklung von Schwefelwasserstoff stattfindet, ist bereits oben angegeben worden; offenbar wirkt hier die Salzsäure im Sinne der Zeichen:



Der nach stattgehabter Einwirkung der Salzsäure bleibende kalifreie Rest  $\left( \begin{array}{c} \text{Pt} - \text{S} \\ | \\ \text{Sn} - \text{S} \end{array} \right)$  wird beim Erhitzen im

Wasserstoffstrome unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung zu einem Gemenge von Zinn und Platin reducirt. Hienach ist klar, dafs lediglich durch die Elemente des Kalis

der Zusammenhalt der Gruppe  $\begin{array}{c} \text{Pt} - \text{S} \\ | \\ \text{K}_2 \quad \text{O} \\ | \quad | \\ \text{Sn} - \text{S} \end{array}$  und der Wider-

stand bedingt war, den dieselbe der weiteren Reduction durch Wasserstoff entgegensetzte.

Nach dem Vorstehenden wird der Name, den ich für die neue Verbindung vorgeschlagen habe, nicht ganz ungerathet erscheinen. Ich gebe gern zu, dafs derselbe sich weder durch präzise Kürze, noch durch Wohlklang empfiehlt; doch habe ich keinen anderen finden können, der besser als dieser die complicirte Zusammensetzung der fraglichen Verbindung auszudrücken vermöchte.

## 2. Natriumplatin-Oxysulfoplatinostannat.

Man hätte erwarten können, dafs beim Zusammenschmelzen von zinnsaurem Zinnoxidul-Platinoxydul (oder von Platin und Zinnsulfid) mit Schwefel und Natriumcarbonat in ähnlichen Verhältnissen, wie sie bei der Darstellung der Kalium-Verbindung angewandt wurden, sich die dieser letzteren entsprechende Natrium-Verbindung bilden werde. Diefs ist indess, wie ich mich durch wiederholte Versuche überzeugt habe, nicht der Fall. Man erhält unter diesen Umständen als Hauptprodukt eine Verbindung in grauen, glänzenden Nadelchen, die nur Platin, Zinn und Schwefel, aber kein Natrium enthält. Diese Verbindung kann als

der Repräsentant einer zweiten neuen Reihe von Platinverbindungen gelten, auf die ich später ausführlicher einzugehen haben werde.

Schmilzt man dagegen 2 Theile zinnsaures Platinoxydul-Natron (s. oben) mit 3 Theilen Pottasche und 3 Theilen Schwefel zusammen, so erhält man sofort kleine rothe Krystalle (sechseitige Tafeln), die der oben beschriebenen Kaliumverbindung äußerst ähnlich sind und die die entsprechende Natriumverbindung darstellen.

Zu demselben Resultate gelangt man, wenn man 2 Th. zinnsaures Zinnoxydul-Platinoxydul (oder auch anstatt dessen 1 Theil Platinschwamm und  $\frac{1}{2}$  Theil Zinnsulfid) mit 3 Th. Pottasche,  $\frac{1}{6}$  Theil reiner trockner Soda und 3 Theilen Schwefel zusammenschmilzt. Nimmt man, unter Beibehaltung der sonstigen Verhältnisse, weniger Pottasche und mehr Soda, etwa  $1\frac{1}{2}$  Theile von jedem, so bekommt man zwar rothe Kryställchen der Natriumverbindung, doch nur in geringer Quantität und vermenget mit ziemlich viel der oben erwähnten grauen Nadeln.

Es ist gewiß eine bemerkenswerthe Thatsache, daß — wie aus Vorstehendem sich ergibt — die Natriumverbindung nur dann erhalten wird, wenn in der Schmelze neben viel Pottasche eine verhältnißmäßig geringe Menge Soda enthalten ist, während die Verbindung gar nicht oder doch nur in geringer Menge entsteht, wenn die Schmelzung mit Soda allein (ohne Pottasche) ausgeführt wird. Ich weiß mir dieses eigenthümliche Verhalten nicht anders zu erklären als durch die Annahme, daß bei mäßiger Hitze in der kalireichen Schmelze sich die Natriumverbindung vor der Kaliumverbindung bildet, daß sie dagegen bei der höheren Temperatur, die, wie es scheint, bei der Schmelzung mit Soda allein erreicht wird, sich nicht mehr unter den Bedingungen ihres Fortbestehens befindet.

Das Natriumplatin-Oxysulfoplatinostannat ist äußerlich der entsprechenden Kaliumverbindung sehr ähnlich und besitzt allem Anschein nach dieselbe Gestalt wie dieses; doch zeigt die rothe Farbe desselben einen schwachen Stich ins bräun-



liche, während die Kaliumverbindung mehr bläulich roth erscheint. Auch pflegen die Kryställchen der Natriumverbindung etwas kleiner als unter gleichen Umständen die der Kaliumverbindung auszufallen.

Das Verhalten der Substanz ist dem der Kaliumverbindung so ähnlich, dafs darüber nichts Besonderes zu bemerken ist.

Die bei der Analyse erhaltenen Resultate sind folgende gewesen:

- 1) 0,950 Grm., durch Schmelzen mit Kalihydrat und Salpeter zersetzt, gaben 1,351 Grm. schwefelsaures Baryum, 0,145 Grm. Zinnsäure und 0,581 Grm. Platin.
- 2) 0,809 Grm. (einer anderen Bereitung) gaben bei der gleichen Behandlung 1,173 Grm. schwefelsauren Baryt 0,122 Grm. Zinnsäure und 0,498 Grm. Platin.
- 3) 0,790 Grm. gaben bei der Behandlung mit Salzsäure und Verwandlung des Chlornatriums in Natriumsulfat 0,117 Grm. des letzteren.
- 4) 0,874 Grm. gaben beim Erhitzen in trockenem Chlorigwasserstoffgas 0,018 Grm. Wasser.
- 5) 0,902 Grm. gaben 0,130 Grm. Natriumsulfat.
- 6) 1,094 Grm. (einer besonderen Bereitung) gaben 0,162 Grm. Natriumsulfat, 1,551 Grm. Baryumsulfat, 0,170 Grm. Zinnsäure und 0,673 Grm. Platin.
- 7) 1,165 Grm. wurden im Wasserstoffstrome erhitzt, solange Schwefelwasserstoff-Entwicklung stattfand. Das beim Einleiten dieses Gases in eine ammoniakalische Lösung von reinem Kupfernitrat erhaltene Schwefelkupfer gab nach der Oxydation mit Salzsäure und chlorsaurem Kali 0,632 Grm. Baryumsulfat, welche 12,94 Proc. Schwefel entsprechen. Dieser Werth beträgt nahezu  $\frac{2}{3}$  der in der Verbindung enthaltenen Gesammtmenge von Schwefel (19,92 Proc.).

Diese Zahlen hefinden sich mit der Formel des Natriumplatin-Oxysulfoplatinostannats in genügender Uebereinstimmung, wie die folgende Zusammenstellung zeigt.

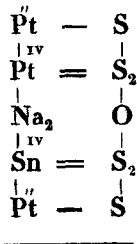
Es wurden gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Mittel.
Pt	61,16	61,55	—	—	—	61,51	61,41
Sn	12,00	11,86	—	—	—	12,22	12,02
Na	—	—	4,8	4,6	4,4	4,79	4,73
S	19,58	19,91	—	—	—	19,49	19,66
O	—	—	—	1,8	—	—	1,80

Die Formel des Natriumplatin-Oxysulfoplatinostannats erfordert folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefund.	Mittel
3Pt =	592,2	61,42 Proc.	61,41
Sn =	118,0	12,23 »	12,02
2Na =	46,0	4,77 »	4,73
6S =	192,0	19,92 »	19,66
O =	16,0	1,66 »	1,80
	<u>964,2</u>	<u>100,00.</u>	

Nach Analogie der für die Kaliumverbindung aufgestellten Formel läßt sich für die Zusammensetzung dieser Natriumverbindung die folgende Formel geben:



Ich beschränke mich für diesmal auf die Beschreibung dieser beiden Verbindungen, die gleichsam als die Prototypen der ganzen, in Rede stehenden Reihe angesehen werden dürfen. In einem der nächsten Hefte dieser Annalen hoffe ich über einige andere Glieder dieser Reihe berichten zu können.

Berlin, im Januar 1869.