XI. Ueber die Platinverbindungen der Alkylsulfide.

Von

Mats Weibull in Lund.

(Mit 37 Holzschnitten.)

Obschon einige derartige Verbindungen seit geraumer Zeit von Loir dargestellt sind, machte doch Blomstrand zuerst die fraglichen Körper zum Gegenstand einer eingehenden Untersuchung und zwar aus dem theoretischen Grunde, weil, wie die sogenannten Metallammoniake vom Typus $\overset{I}{M}NH_3Cl$ die Pentavalenz des Stickstoffes zeigen, diese Platinsulfidbasen in hohem Grade die Vierwerthigkeit des Schwefels bestätigen.

Als Typus dieser Körper können wir die Platinäthylsulfidverbindungen anführen, welche Blomstrand studirte*). Wenn er abgewogene Mengen von Platochlorkalium mit Aethylsulfid behandelte, erhielt er einen hochgelben Körper von der Formel $PtCl_2 + 2S(C_2H_5)_2$, sogen. α -Chlorid.

Beim Behandeln dieses Chlorids mit derselben Menge Aethylsulfid bekommt man eine wässrige Lösung, die sich langsam in ein Oel (Schwefeläthyl) und ein isomeres Chlorid, sogen. β -Chlorid, zersetzt.

Als wahrscheinliche Erklärung dieser Thatsachen dienen folgende Reactionsformeln:

*) Zur Frage der Sättigungscapacität der Elemente, insbesondere des Schwefels. Journ. f. pr. Chemie 1882.

Mit Silbersalzen bekommt man leicht Sulfat und Nitrat, welche zur Darstellung der Bromide, Jodide und Nitrite verwendbar sind. Diese Verbindungen lassen sich auch direct erhalten aus Kaliumplatobromid, Jodid oder Nitrit. Eigenthümlicher Weise sind die so erhaltenen Körper in der Regel nur einer Art. Wenn eines dieser Chloride etc. mit Chlor behandelt wird, verhält es sich wie die entsprechenden Ammoniakverbindungen: das Platosalz verwandelt sich in Platinsalz;

Die Homologen der Aethylverbindungen sind seitdem in Prof. Blomstrand's Laboratorium dargestellt worden, und zwar diejenigen des Methyl von C. Enebuske*), die des Propyl und Isopropyl von C. Rudelius**), die des Butyl, Isobutyl und Benzyl von Hj. Löndahl***).

Da diese sämtlichen Körper gut krystallisiren (aus Chloroform), war ich davon überzeugt, dass eine nähere krystallographische Untersuchung nicht nur für die Classification, sondern auch vom allgemeinen morphotropischen Gesichtspunkte guten Erfolg bieten könnte. Seit einiger Zeit in Lund damit beschäftigt, konnte ich während des Sommersemesters 1887 die meisten Untersuchungen im mineralogischen Institut in München zu Ende führen.

Da ich bei dem vergleichenden Studium dieser Körper zu etwas anderen Resultaten über die Constitution geführt worden bin, als oben erwähnte Forscher, die sich hauptsächlich nur auf chemische Reactionen stützen mussten, so halte ich es für passend, in dem zunächst folgenden descriptiven Theile eine, soweit möglich, neutrale Nomenclatur zu benutzen. Ich nenne daher, wie Blomstrand, das zuerst gebildete, citrongelbe Chlorid α -Chlorid, und die später aus jenem dargestellte Verbindung β -Chlorid.

Die Bromide und Jodide sind in der Regel mit ersterem isomorph, also auch α -Verbindungen. Von Nitriten existiren nur bei Propylsulfid und Isobutylsulfid zwei Modificationen, die ich analog mit den Chloriden als α - und β -Nitrite bezeichne. Beim Chloriren eines α - oder β -Chlorids bekommt man immer dieselbe Platinverbindung (Pt^{IV}). Eine eingehendere Discussion dieser Frage soll dem experimentellen und descriptiven Theile folgen. Die Methylverbindungen weichen von den übrigen ganz bestimmt ab, daher muss ich auf ihre Reactionen näher eingehen.

*) »Om Platinas Methylsulfidbasar« in Lund's Univ. Årsskr. XII. (Vorläufige Krystallmessungen von mir.)

**) »Platinapropylsulfidöreningar«. Ibid. (Vorläufige Messungen von Rudelius und mir.)

***) Wird demnächst als Dissertation erscheinen.

A. Platoverbindungen.

I. Von Methylsulfid.

Platomethylsulfinchlorid: $Pt Cl_2, 2S(C H_3)_2$.

1. α -Chlorid.

Dargestellt von Enebuske. Eine wässrige Lösung von Platochloralkium wird mit 2 Mol. Methylsulfid geschüttelt. Der abgeschiedene rothe Niederschlag (der gänzlich unlöslich ist) wandelt sich von selbst in zwei Substanzen um: α -Chlorid, das aus Chloroform in hochgelben, monosymmetrischen Krystallen erhalten wird, die bei 46° in 11,69 Theilen Chloroform löslich sind, und β -Chlorid, das aus Chloroform grünlichgelbe, tetragonale Krystalle bildet und in 16,31 Theilen von dieser Flüssigkeit sich löst. Schmelzpunkt des α -Chlorids 159° *); es giebt dabei Methylsulfid ab. Bei Lösung des Rückstandes in kaltem Chloroform wird eine bedeutende Menge von β -Chlorid gebildet. Bei erneutem Umkrystallisiren einer Lösung dieses Chlorids, die intensiv hochgelb ist, bildet sich fortwährend ein geringer Theil β -Chlorid.

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1,8788 : 1 : 1,4060$$

$$\beta = 59^\circ 49'.$$

Fig. 1.

Beobachtete Formen: $c = \{001\} 0P$, $r = \{\bar{2}01\} + 2P\infty$, $p = \{110\} \infty P$, $o = \{\bar{1}11\} + P$.

Die aus Chloroform erhaltenen, gut ausgebildeten Krystalle sind tafelförmig nach $\{001\}$. Farbe hochgelb, o und p fast immer gleich entwickelt.

	Gemessen:	Berechnet:
$c : r = (001) : (\bar{2}01) =$	$79^\circ 10'$	—
$c : o = (001) : (\bar{1}11) =$	$65^\circ 38'$	—
$c : p = (001) : (110) =$	$74^\circ 48'$	$74^\circ 43\frac{1}{2}'$
$o : o = (\bar{1}11) : (\bar{1}\bar{1}1) =$	$107^\circ 4'$	—
$p : p = (110) : (1\bar{1}0) =$	$116^\circ 35'$	$116^\circ 47'$
$r : o = (\bar{2}01) : (\bar{1}11) =$	$60^\circ 14'$	$60^\circ 9'$
$r : p = (\bar{2}01) : (\bar{1}10) =$	$66^\circ 48'$	$66^\circ 42\frac{1}{2}'$

Die Krystalle spalten vollkommen nach $\{001\}$. Die Ebene der optischen Axen ist senkrecht zur Symmetrieebene und bildet keinen beträchtlichen Winkel gegen die c -Axe. Die b -Axe ist zweite Bisectrix. Doppelbrechung scheint positiv zu sein; Axenwinkel in Glas 28° — 30° . Dispersion $\varrho > \nu$.

*) Diese Angaben nach Enebuske.

2. β -Chlorid: $PtCl_2, 2S(CH_3)_2 + CHCl_3$.

Wird entweder aus rothem Chlorid erhalten oder direct, ohne allzu grosse Beimengung von α -Chlorid, wenn man eine 20 %ige Lösung von Kaliumplatinchlorid mit Methylsulfid bei $+50^\circ$ durchschüttelt. Schmilzt wie α -Chlorid bei 159°), fängt jedoch etwas früher als dieses zu erweichen an. Im Krystallisationsmikroskop beobachtete ich beim Abkühlen ganz dieselbe Krystallisation wie beim α -Chlorid. Die Lösung der Schmelze enthält auch die beiden Chloride. Dasselbe Gemenge erhält man, wenn eine Lösung dieses Chlorids aus Chloroform bei 25° — 30° krystallisirt. Löst man in warmem Alkohol, so erhält man beim Abkühlen monosymmetrische Wachstumsformen, die, aus Chloroform krystallisirt, dasselbe Gemenge von α - und β -Chlorid liefern. Krystalle dieses Chlorids aus kaltem Alkohol bilden dünne Tafeln, die ich unter dem Mikroskop nicht von α -Chlorid unterscheiden konnte. Es scheint mir, als ob dieses Chlorid nur aus sehr kalter Chloroformlösung rein zu bekommen ist und dass es sich leicht in anderen Lösungen in α -Chlorid umwandelt.

Die concentrirte Chloroformlösung ist hellgrünlichgelb, daraus erhält man grünlichgelbe Tafeln, die bei Sommertemperatur in der Luft sogleich trübe werden; bei $+8^\circ$ halten sie sich länger. Es rührt dies davon her, dass sie ein Molekül Krystallchloroform enthalten, welches bei gewöhnlicher Temperatur weggeht. (Analyse: 0,1089 g β -Chlorid verlor 0,024 g oder 22,25 %, berechnet 23,38 % Chloroform.)

Krystallsystem: Tetragonal.

$$a : c = 1 : 2,5848.$$

Beobachtete Flächen: $c = \{004\}0P$, $o = \{111\}P$.

Die Krystalle bilden immer Tafeln nach $\{004\}$.

Fig. 2.

Gemessen:

$$o : o = (111) : (\bar{1}\bar{1}1) = *149^\circ 22'$$

$$o : o = (111) : (1\bar{1}1) = 85^\circ 38'$$

Berechnet:

—

$$86^\circ 0'$$

Optisch einaxig mit negativer Doppelbrechung.

3. Platomethylsulfidbromid: $PtBr_2, 2S(CH_3)_2$.

Dargestellt von Enebuske aus Sulfat oder Nitrat mit Bromkalium; sowohl aus α - als β -Chlorid erhält man stets nur dieses Product. Schmelzpunkt 159° .

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1,9711 : 1 : 1,4338$$

$$\beta = 59^\circ 17'.$$

*) Obige Angaben von Enebuske, l. c.

Beobachtete Formen vollkommen dieselben wie bei dem α -Chlorid, mit welchem das Bromid isomorph ist. Farbe braungelb.

	Gemessen:	Berechnet:
$c : r = (001) : (\bar{2}01) =$	$*78^{\circ} 22'$	—
$c : o = (001) : (\bar{1}11) =$	$*65 \ 33$	—
$c : p = (001) : (110) =$	$74 \ 48$	$74^{\circ} 57'$
$o : o = (\bar{1}11) : (\bar{1}\bar{1}1) =$	$108 \ 52$	$108 \ 33$
$p : p = (110) : (1\bar{1}0) =$	$118 \ 46$	$118 \ 54$
$r : o = (\bar{2}01) : (\bar{1}11) =$	$*60 \ 52$	—
$r : p = (\bar{2}01) : (\bar{1}10) =$	$67 \ 47$	$67 \ 55\frac{1}{2}$

Spaltbar wie das Chlorid. Die optische Orientirung in der Hauptsache wie bei jenem; die erste negative Bisectrix = b -Axe.

4. Platomethylsulfinjodid: $PtJ_2, 2S(CH_3)_2$.

Analog dargestellt mit vorstehender Verbindung. Braunrothe Krystalle, die mit dem α -Chlorid und -Bromid isomorph sind.

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 2,1089 : 1 : 1,4806$$

$$\beta = 57^{\circ} 19'.$$

Beobachtete Formen wie die isomorphen, nur habe ich an einem Krystalle noch ein negatives Orthodoma, wahrscheinlich $\{302\}$, gefunden.

	Gemessen:	Berechnet:
$c : r = (001) : (\bar{2}01) =$	$*78^{\circ} 28'$	—
$c : o = (001) : (\bar{1}11) =$	$*65 \ 47$	—
$c : p = (001) : (110) =$	$74 \ 49$	$74^{\circ} 37\frac{1}{2}'$
$o : o = (\bar{1}11) : (\bar{1}\bar{1}1) =$	$111 \ 18\frac{1}{2}$	$110 \ 59$
$p : p = (110) : (1\bar{1}0) =$	$121 \ 33$	$121 \ 42\frac{1}{2}$
$r : o = (\bar{2}01) : (\bar{1}11) =$	$*62 \ 15$	—
$r : p = (\bar{2}01) : (\bar{1}10) =$	$69 \ 32$	$69 \ 24$

Die Ebene der optischen Axen weicht einige Grade ab von der c -Axe im spitzen Winkel β . Doppelbrechung positiv. Axenwinkel in Glas 90° . Dispersion $\rho > v$, deutlich.

Mischungen von den oben genannten isomorphen Verbindungen (α -Chlorid, Bromid und Jodid) setzen aus Chloroform homogene Krystalle ab, die jedoch alle zu schlecht ausgebildet waren, um gute Messungen zu gestatten.

II. Von Aethylsulfid.

Platoäthylsulfinechlorid: $Pt Cl_2, 2S(C_2 H_5)_2$.5. α -Chlorid.

Dargestellt von Blomstrand. Die wohlausgebildeten, aus Chloroform erhaltenen Krystalle sind hochgelb und schmelzen bei 84° .

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1,5876 : 1 : 1,2610$$

$$\beta = 86^\circ 4'.$$

Beobachtete Formen: $b = \{010\} \infty P\infty$, $a = \{100\} \infty P\infty$, $c = \{001\} 0P$, $r = \{101\} - P\infty$, $\varrho = \{104\} + P\infty$, $p = \{110\} \infty P$.

Die Krystalle sind theils sechseckige Tafeln nach $\{010\}$, theils prismatisch nach der b -Axe (vom Epidothabitus).

Fig. 3.

Fig. 4.

	Gemessen:	Berechnet:
$a : r = (100) : (101) =$	$54^\circ 46'$	$54^\circ 37\frac{1}{2}'$
$c : \varrho = (001) : (\overline{1}04) =$	$*33 \ 45$	—
$\varrho : a = (\overline{1}04) : (\overline{1}00) =$	$*60 \ 11$	—
$p : p = (110) : (\overline{1}\overline{1}0) =$	$*115 \ 28$	—
$c : p = (001) : (110) =$	$87 \ 58$	$87 \ 54$
$\varrho : p = (\overline{1}04) : (110) =$	$105 \ 35$	$105 \ 23\frac{1}{2}$

Die Krystalle spalten vollkommen nach $c\{001\}$. Die optischen Axen liegen in einer gegen $\{010\}$ senkrechten Ebene. Die erste (negative) Bisectrix fällt fast mit der c -Axe zusammen. Ich fand den Axenwinkel in Luft:

$$2E = 92^\circ 41' (Na)$$

$$2E = 92 \ 20 (Tl),$$

in Glas:

$$55 \ 50 \text{ für } Na\text{-Licht.}$$

6. β -Chlorid.

Dargestellt von Blomstrand aus α -Chlorid mit 2 Mol. Schwefeläthyl. Grosse grünlichgelbe Tafeln, die bei 106° schmelzen. In der geschmolzenen Masse fand ich eine beträchtliche Menge α -Chlorid; liefert beim Ueberführen in Sulfat und Bromid dasselbe Bromid wie α -Chlorid. Solches Bromid oder Jodid liefert beim Umwandeln in Chlorid ein Gemenge von α - und

β -Chlorid, worin, da alle Zersetzungen in der Kälte geschehen, α -Chlorid vorwaltet.

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1,5567 : 1 : 1,2961$$

$$\beta = 82^\circ 44'.$$

Fig. 5.

Beobachtete Formen: $c = \{001\} 0P$, $b = \{010\} \infty R\infty$, $o = \{111\} -P$, $p = \{210\} \infty P\frac{1}{2}$, $q = \{012\} \frac{1}{2} R\infty$.

Dicke vierseitige Tafeln nach der Basis c . Von den anderen Flächen kommen $p\{210\}$, $q\{012\}$ und $b\{010\}$ selten und nur untergeordnet vor.

	Gemessen :	Berechnet :
$o : o = (111) : (\bar{1}\bar{1}1) =$	$85^\circ 48'$	$85^\circ 50'$
$c : q = (001) : (012) =$	$32 \ 37$	$32 \ 46$
$c : o = (001) : (111) =$	$*52 \ 2$	—
$c : p = (001) : (210) =$	$*84 \ 15$	—
$p : p = (210) : (2\bar{1}0) =$	$*75 \ 20\frac{1}{2}$	—
$p : o = (210) : (111) =$	$35 \ 2$	$35 \ 4$
$o : q = (111) : (012) =$	$30 \ 34$	$30 \ 22\frac{1}{2}$
$p : q = (210) : (0\bar{1}2) =$	$114 \ 28$	$114 \ 33$
$q : o = (012) : (\bar{1}\bar{1}1) =$	$82 \ 43\frac{1}{2}$	$82 \ 52$

Spaltbarkeit vollkommen nach c . Ebene der optischen Axen ist $b\{010\}$. Der Axenwinkel ziemlich gross. Die erste (negative) Bisectrix beinahe senkrecht gegen $c\{001\}$.

7. Platoäthylsulfimbromid: $PtBr_2, 2S(C_2H_5)_2$.

Bei Ueberführung des α - oder β -Chlorids in Sulfat und Behandeln dieser Lösung mit Bromkalium bekam ich diese mit α -Äthylsulfinchlorid isomorphe Verbindung. Die von Blomstrand aus Plato-bromkalium und Äthylsulfid dargestellten Krystalle sind damit identisch. Grosse braungelbe Krystalle aus Chloroform.

Fig. 6.

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1,5072 : 1 : 0,98239$$

$$\beta = 87^\circ 21'.$$

Beobachtete Formen: Dieselben wie beim α -Chlorid, dazu ein Klinodoma, $q\{011\}$. Die Krystalle bilden immer ziemlich dicke Tafeln nach $b\{010\}$.

	Gemessen:	Berechnet:
$a : r = (100) : (101) =$	$55^{\circ} 4'$	$54^{\circ} 50\frac{1}{2}'$
$r : c = (101) : (001) =$	$*32 42$	—
$c : q = (001) : (\bar{1}01) =$	$33 54$	$33 58$
$p : p = (110) : (1\bar{1}0) =$	$*112 48$	—
$c : p = (001) : (110) =$	$88 22$	$88 22$
$r : p = (101) : (110) =$	$*71 25$	—
$q : p = (\bar{1}01) : (110) =$	$106 35$	$106 34$
$c : q = (001) : (011) =$	$45 8$ appr.	$44 27$
$q : q = (\bar{1}01) : (011) =$	$53 21$ appr.	$53 42$

Das Bromid spaltet gut nach $q\{\bar{1}01\}$. In Spaltungsblättern nach $q\{\bar{1}01\}$ sind die beiden optischen Axen in der Mitte des Gesichtsfeldes zu sehen; die hier sichtbare erste (negative) Bisectrix bildet beiläufig 33° gegen die c -Axe. Axenwinkel in Glas 61° .

8. Platoäthylsulfidjodid: $PtJ_2, 2S(C_2H_5)_2$.

Rothbraune Krystalle, erhalten wie das Bromid.

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1,4714 : 1 : 0,9885$$

$$\beta = 89^{\circ} 43'.$$

Fig. 7.

Die beobachteten Formen sind dieselben wie bei dem Bromid. Die Krystalle bilden gewöhnlich dicke Tafeln nach $c\{001\}$; zuweilen Prismen nach der b -Axe (Epidothabitus); einmal habe ich auch Tafeln nach $q\{\bar{1}01\}$ bekommen.

	Gemessen:	Berechnet:
$a : q = (\bar{1}00) : (\bar{1}01) =$	$*56^{\circ} 48'$	—
$q : r = (\bar{1}01) : (101) =$	$*67 47$	—
$c : q = (001) : (\bar{1}01) =$	$33 56$	$33^{\circ} 59'$
$p : p = (110) : (1\bar{1}0) =$	$*111 36$	—
$c : p = (001) : (110) =$	$89 50\frac{1}{2}$	$89 50\frac{1}{2}$
$r : p = (101) : (110) =$	$71 40$	$71 38\frac{1}{2}$
$q : p = (\bar{1}01) : (\bar{1}10) =$	$71 44$	$71 49\frac{1}{2}$
$c : q = (001) : (011) =$	$44 42\frac{1}{2}$	$44 40$
$q : p = (011) : (110) =$	$54 22$	$54 19$

Keine bemerkbare Spaltbarkeit. Die Ebene der optischen Axen liegt wie bei den isomorphen Verbindungen. Die erste (negative) Bisectrix steht beinahe normal gegen $q\{\bar{1}01\}$. Axenwinkel in Glas beiläufig 81° . Dispersion $q < v$.

9. Isomorphe Mischungen der Aethylverbindungen.

α -Chlorid, Bromid und Jodid krystallisiren leicht zusammen. Näher habe ich nur folgende Mischungen untersucht:

(Analyse: 0,2942 g dieser Substanz enthielten 0,4046 g Pt.)

Die Krystallisation war vollkommen homogen, aus röthlichgelben Krystallen bestehend, welche die Form des Bromids und dieselbe Spaltbarkeit, obschon nicht so deutlich, besitzen.

(Analyse: 0,478 g gaben 0,4557 g Pt.)

Hellrothe Krystalle vom Habitus des Jodids, gewöhnlich tafelförmig nach $\varrho\{\bar{1}04\}$; sie spalten auch ziemlich gut nach dieser Fläche.

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

(I):	(II):
$a : b : c = 1,5067 : 4 : 0,9852$	$1,4824 : 4 : 0,9785$
$\beta = 87^\circ 27'.$	$88^\circ 38'.$

	Gemessen:	Berechnet:	Gemessen:	Berechnet:
$a : r = (100):(104) =$	$55^\circ 42'$	$55^\circ 3'$	$*55^\circ 37'$	—
$r : c = (104):(004) =$	—	—	$*33 \quad 4$	—
$c : \varrho = (004):(\bar{1}04) =$	$*33 \quad 56$	—	$33 \quad 47$	$33^\circ 54'$
$\varrho : a = (\bar{1}04):(\bar{1}00) =$	$*58 \quad 37$	—	—	—
$p : p = (110):(\bar{1}\bar{1}0) =$	$*112 \quad 48$	—	$*111 \quad 58$	—

Ebene der optischen Axen wie beim Bromid und Jodid. Axenwinkel in Glas bei (I) 65° , bei (II) 76° .

Gleiche Mengen von diesen Salzen wurden in Chloroform gelöst, die zuerst gebildeten Krystalle herausgenommen und drei davon gemessen.

(Analyse: 0,0778 g gaben 0,0320 g Pt.)

Ausbildung ganz wie die des Bromid, nur fehlte immer das Prisma $p\{110\}$. Die Krystalle spalten vollkommen nach $\varrho\{\bar{1}04\}$.

Die Messungen gaben übereinstimmend:

	Gemessen:	Berechnet:
$a : r = (100):(104) =$	$*55^\circ 30'$	—
$c : r = (004):(104) =$	$34 \quad 50$	$32^\circ 2'$
$a : r = (\bar{1}00):(\bar{1}04) =$	$*58 \quad 59$	—

β also $87^\circ 32'$. Axenwinkel in Glas 64° .

Eigenthümlicherweise liegen diese Werthe theilweise ausserhalb derjenigen der beiden Componenten.

Auch die isomorphe Mischung von gleichen Theilen α -Chlorid, Bromid und Jodid hat den Habitus, die Flächen und die Spaltbarkeit des Bromids.

10. Platoäthylsulfinitrit: $Pt(ONO)_2, 2S(C_2H_5)_2$.

Direct aus Kaliumplatonitrit mit Sulfid oder aus Sulfat mit Kaliumnitrit dargestellt, resultirt stets nur ein Nitrit.

Krystallsystem: Rhombisch.

$$a : b : c = 0,8884 : 1 : 2,644.$$

Beobachtete Formen: $c = \{001\}0P$, $o = \{111\}P$,
 $v = \{113\}\frac{1}{3}P$, $w = \{115\}\frac{1}{5}P$.

Hellglänzende Krystalle, an welchen eine Pyramide, gewöhnlich v' überwiegt. Ein sehr markirter Combinationsstreifen zwischen $o : o$ und $o : v$.

Fig. 8.

	Gemessen:	Berechnet:
$c : o = (001) : (111) =$	$75^{\circ} 50'$	$75^{\circ} 53\frac{1}{2}'$
$c : v = (001) : (113) =$	$*52 \ 59$	—
$c : w = (001) : (115) =$	$38 \ 45$	$38 \ 30\frac{1}{2}$
$v : v = (113) : (\bar{1}\bar{1}3) =$	$*64 \ 3$	—
$v : v = (113) : (\bar{1}\bar{1}3) =$	$72 \ 58$	$73 \ 18$
$o : o = (111) : (\bar{1}\bar{1}1) =$	$80 \ 30$	$80 \ 12$
$o : o = (111) : (\bar{1}\bar{1}1) =$	$92 \ 28$	$92 \ 57$

Vollkommen spaltbar nach $c\{001\}$. Die optischen Axen liegen in $\{100\}$ und die b -Axe ist erste Bisectrix. Starke Doppelbrechung.

III. Von Propylsulfid.

Platopropylsulfinchlorid: $PtCl_2, 2S(C_3H_7)_2$.

11. α -Chlorid.

So nenne ich ein Chlorid, das Rudelius in folgender Weise bekam*): Das aus Platochlorkalium und Propylsulfid erhaltene Product (γ -Chlorid) lieferte aus wasserhaltigem Alkohol hochgelbe Krystalle, die nach der Analyse isomer sind mit den zuerst aus Chloroform abgesetzten. Das α -Chlorid bildet dünne Bätter, die bei 63° schmelzen.

Krystallsystem: Rhombisch.

Messbare Krystalle sind nicht darstellbar, denn die Begrenzung der Tafeln ist immer uneben. Die optischen Axen treten an der tafelförmigen

*) Hier muss ich aus krystallographischen Gründen von Rudelius' Nomenclatur abweichen. Mit α -Chlorid sind alle vorhergehenden und die genau studirten, folgenden Bromide und Jodide isomorph; da dieses Chlorid das einzige ist, welches mit den Bromiden und Jodiden isomorph sein kann, so kann es kein anderes als ein α -Chlorid sein.

Fläche aus; ihre Ebene ist senkrecht dagegen, parallel der längeren Kante. Die erste (negative) Bisectrix ist normal. Die Dispersion ist deutlich dissymmetrisch. Axenwinkel in Glas 78° für Roth und 75° für Violett.

12. γ -Chlorid.

Das zugleich erhaltene, aus Chloroform krystallisierte Platopropylsulfinchlorid bildet tieforange gelbe Tafeln oder Prismen, die bei 46° schmelzen ohne Umwandlung. (Rudelius nennt dieses α -Chlorid.)

Krystallsystem: Asymmetrisch.

$$a : b : c = 1,4425 : 1 : 0,9989.$$

$$\begin{array}{ll} \alpha = 87^\circ 34\frac{1}{2}' & A = 86^\circ 52' \\ \beta = 73^\circ 69\frac{1}{2}' & B = 73^\circ 13' \\ \gamma = 87^\circ 59' & C = 87^\circ 10' \end{array}$$

Fig. 9.

Beobachtete Formen: $a = \{100\} \infty \bar{P} \infty$,
 $b = \{010\} \infty \bar{P} \infty$, $r = \{101\} \bar{P}' \infty$, $q =$
 $\{\bar{1}01\} \bar{P} \infty$, $m = \{110\} \infty P'$, $p = \{\bar{1}\bar{1}0\}$
 ∞P .

Die Krystalle bilden gewöhnlich sechsseitige Tafeln nach $q\{\bar{1}01\}$; zuweilen Prismen nach der b -Axe.

	Gemessen:	Berechnet:
$a : m = (100) : (110) =$	$52^\circ 17'$	—
$a : p = (100) : (\bar{1}\bar{1}0) =$	$56^\circ 0'$	—
$a : b = (100) : (010) =$	$87^\circ 17'$	$87^\circ 10'$
$a : r = (100) : (101) =$	$44^\circ 18'$	—
$r : q = (101) : (\bar{1}01) =$	$67^\circ 56'$	—
$r : m = (101) : (110) =$	$62^\circ 27'$	$62^\circ 32\frac{1}{2}'$
$r : p = (101) : (\bar{1}\bar{1}0) =$	$67^\circ 47'$	$67^\circ 56'$
$q : p = (\bar{1}01) : (\bar{1}\bar{1}0) =$	$101^\circ 34'$	—
$q : p = (\bar{1}01) : (\bar{1}\bar{1}0) =$	$104^\circ 6'$	$104^\circ 7\frac{1}{2}'$

Vollkommen spaltbar nach $q\{\bar{1}01\}$, ziemlich gut nach $r\{101\}$. Die Auslöschung ist schief und ich fand:

auf $q\{\bar{1}01\}$ $4\frac{1}{2}^\circ$ rechts,
 $r\{101\}$ 14° links,
 $a\{100\}$ 16° rechts.

Axenwinkel in Glas:

88° für Roth appr.
 90° - Violett appr.

13. β -Chlorid.

Dieses erhält man nach Rudelius entweder durch Versetzen der Lösung von γ -Chlorid mit 2 Mol. Propylsulfid und bei ähnlichem Verfahren

wie mit Aethylehlorid, oder, wenn das γ -Chlorid in Sulfat etc. übergeführt wird; bei jenem Verfahren resultirt ein Gemenge von γ - und β -Chlorid, bei diesem erhält man reines β -Chlorid. Dieses schmilzt bei 86° und wird hierbei nach meinen Beobachtungen theilweise in γ -Chlorid umgewandelt.

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1,3733 : 1 : 0,69106$$

$$\beta = 89^\circ 52\frac{1}{2}'.$$

Beobachtete Formen: $a = \{100\} \infty P\infty$, $r = \{101\} - P\infty$,
 $q = \{\bar{1}01\} + P\infty$, $p = \{110\} \infty P$.

Grünlichgelbe Krystalle, die immer kurzprismatisch nach der c -Axe sind, zuweilen dicke Tafeln nach $a\{100\}$.

Fig. 10.

	Gemessen:	Berechnet:
$a : p = (100) : (110) =$	$53^\circ 56'$	—
$a : q = (\bar{1}00) : (\bar{1}01) =$	$63^\circ 23'$	—
$r : q = (101) : (\bar{1}01) =$	$53^\circ 26'$	—
$r : p = (101) : (110) =$	$74^\circ 44'$	$74^\circ 42'$
$q : p = (\bar{1}01) : (\bar{1}10) =$	$74^\circ 34'$	$74^\circ 36'$

Das β -Chlorid spaltet vollkommen nach $a\{100\}$. Die Ebene der optischen Axen fällt mit der Symmetrieebene zusammen. Durch $a\{100\}$ ist nur eine Axe zu sehen.

14. Platopropylsulfidbromid: $PtBr_2, 2S(C_3H_7)_2$.

Wie bei den Methyl- und Aethylverbindungen existirt nur ein Bromid, das bei 105° schmilzt.

Krystallsystem: Rhombisch.

$$a : b : c = 1,292 : 1 : 0,9222.$$

Beobachtete Formen: $a = \{100\} \infty \bar{P}\infty$, $b = \{010\} \infty \bar{P}\infty$, $c = \{001\} 0P$, $p = \{110\} \infty P$, $q = \{011\} \bar{P}\infty$.

Lange, braungelbe Prismen nach der c -Axe. An allen Krystallen waltet $a\{100\}$ vor, dazu kommen immer die beiden anderen Pinakoide; $p\{110\}$ und $q\{011\}$ wurden je nur an einem Krystalle beobachtet.

Fig. 11.

Fig. 12.

	Gemessen:
$a : p = (100) : (110) =$	$52^\circ 15'$
$q : b = (011) : (010) =$	$47^\circ 19'$

Spaltbar nach den drei Pinakoiden. Die optischen Axen liegen in $b\{010\}$, die erste Bisectrix = a -Axe. Axenwinkel in Glas circa 87° .

15. Platopropylsulfinjodid: PtJ_2 , $2S(C_3H_7)_2$.Schmelzpunkt 433° .

Krystallsystem: Rhombisch.

Fig. 43.

$$a : b : c = 1,7443 : 1 : 2,0686.$$

Beobachtete Formen: $c = \{004\} 0P$,
 $a = \{100\} \infty \bar{P}\infty$, $o = \{111\} P$.

Lange Prismen nach der b -Axe, deren Enden nur selten die Pyramide ausgebildet zeigen.

	Gemessen:	Berechnet:
$o : o = (111) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) =$	$*106^\circ 47'$	—
$c : o = (004) : (111) =$	$67^\circ 44'$	$67^\circ 45'$
$a : o = (100) : (111) =$	$*62^\circ 42'$	—

Die Krystalle spalten vollkommen nach $c\{004\}$, weniger gut nach $a\{100\}$.

Die Ebene der optischen Axen ist $= a\{100\}$ und die erste (negative) Bisectrix die c -Axe. Der Axenwinkel in Glas circa 84° .

16. Isomorphe Mischungen der Propylverbindungen habe ich ebenfalls dargestellt.

Bei Krystallisation einer Chloroformlösung des γ -Chlorids und -Bromids erhält man (wenigstens im Sommer) ein Oel; ebenso verhält sich auch eine Alkohollösung. Etwas besser gelingt der Versuch bei dem α -Chlorid und -Jodid; es bilden sich aus Alkohol kleine gelbbraune, rhombische Tafeln mit den drei Pinakoiden; einige tragen auch Andeutungen von Pyramiden- oder Domenflächen. Die optische Orientirung ist dieselbe, wie bei dem Jodid, wenn man die tafelförmige Fläche als $a\{100\}$ auffasst.

Eine Krystallisation von Bromid und Jodid gab ebenfalls ein homogenes Product von rhombischen Tafeln mit pinakoidalen Flächen.

β -Chlorid krystallisirt nicht mit Bromid und Jodid zusammen; jedes Salz war deutlich in der Krystallisation getrennt.

17. Platoäthylpropylsulfinjodid: PtJ_2 , $S(C_2H_5)_2$, $S(C_3H_7)_2$?.

Nach Rudelius' Angaben erhält man einen Körper von dieser Zusammensetzung, wenn ein Gemenge von α -Propylchlorid und 2 Mol. Aethylsulfid mit der berechneten Menge Silbersulfat behandelt und die gebildete Lösung mit Jodkalium gefällt wird. Die rothen Krystalle schmelzen bei 445° .

Krystallsystem: Rhombisch.

Fig. 44.

$$a : b : c = 1,7270 : 1 : 4,1729.$$

Beobachtete Formen: $c = \{004\} 0P$,
 $o = \{111\} P$, $r = \{101\} \bar{P}\infty$.

Lange Prismen nach der b -Axe, von $c\{004\}$ und $r\{101\}$ gebildet; an

zwei Krystallen wurde je eine Pyramidenfläche, $o(111)$, beobachtet; gewöhnlich kommt auch nur eine Domafläche vor.

	Gemessen:	Berechnet:
$c : r = (004):(101) =$	$67^{\circ} 34'$	—
$c : o = (004):(111) =$	$78^{\circ} 17'$	—
$o : r = (111):(101) =$	$57^{\circ} 57'$	$57^{\circ} 55\frac{1}{2}'$
$o : r = (111):(\bar{1}01) =$	$111^{\circ} 0'$ (appr.)	$112^{\circ} 4'$

Die Krystalle spalten vollkommen nach $c\{004\}$. Die optischen Axen liegen in $\{100\}$ und die erste (negative) Bisectrix ist die c -Axe. Axenwinkel in Glas 81° .

Platopropylsulfinnitrit: $Pt(ONO)_2, 2S(C_3H_7)_2$.

18. α -Nitrit.

Aus Kaliumplatonitrit und Propylsulfid.

Krystallsystem: Rhombisch (?).

$$a : b : c = 0,453 : 1 ? \text{ oder } 1 : 2,208 : ?.$$

Beobachtete Formen: $b = \{010\} \infty P$, $p = \{110\} \infty P$, $c = \{001\} 0P$.

Kleine, sechseitige, nach der c -Axe prismatische Krystalle. Die Basis $c\{004\}$ kommt selten vor.

Gemessen:

$$b : p = (010):(110) = 65^{\circ} 39'$$

$$b : c = (010):(001) = 89^{\circ} 52'$$

Die Auslöschung scheint gerade zu sein auf jeder Fläche der Prismenzone.

19. β -Nitrit.

Aus Sulfat und Kaliumnitrit wird diese Verbindung gefällt.

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 0,7463 : 1 : ?$$

$$\beta = 71^{\circ} 3'.$$

Beobachtete Formen: $c = \{004\} 0P$, $p = \{110\} \infty P$.

Vierseitige Tafeln nach $c\{004\}$, die nach dieser Fläche vollkommen spalten.

Fig. 15.

Gemessen:

$$c : p = (004):(110) = 74^{\circ} 37'$$

$$p : p = (110):(1\bar{1}0) = 70^{\circ} 26'$$

Die Ebene der optischen Axen ist der Symmetrieebene parallel.

IV. Von Isopropylsulfid.

20. Platoisopropylsulfinchlorid: $PtCl_2, 2S(C_3H_7)_2$.

Von dieser Verbindung existirt nur ein Chlorid, welches Rudelius in langen, schwefelgelben Nadeln erhielt. Schmelzpunkt $163^{\circ}C$.

Krystallsystem: Asymmetrisch.

$$a : b : c = 1,4473 : 1 : ?.$$

Fig. 16 u. 17.

$$\begin{array}{ll} \alpha = 86^{\circ} 54' & A = 86^{\circ} 50' \\ \beta = 84^{\circ} 30\frac{1}{2}' & B = 84^{\circ} 30' \\ \gamma = 89^{\circ} 58' & C = 89^{\circ} 40' \end{array}$$

Beobachtete Formen: $c = \{001\}P$, $a = \{100\} \infty \bar{P} \infty$, $b = \{010\} \infty \bar{P} \infty$, $m = \{110\} \infty P'$, $p = \{1\bar{1}0\} \infty' P$.

Dieses Chlorid bildet tafelförmige Krystalle nach $c\{001\}$. Gewöhnlich sind sie langprismatisch durch gleichzeitige Entwicklung eines Prismas (m oder p), selten sind sie sechs- oder achtseitig, indem $a\{100\}$ und $b\{010\}$ hinzukommen.

	Gemessen:	Berechnet:
$a : m = \{100\} : \{110\} =$	—	$54^{\circ} 29'$
$a : p = \{100\} : \{1\bar{1}0\} =$	$*54^{\circ} 56'$	—
$p : b = \{1\bar{1}0\} : \{010\} =$	$35^{\circ} 17'$	$35^{\circ} 24'$
$m : p = \{110\} : \{1\bar{1}0\} =$	$*70^{\circ} 35'$	—
$c : a = \{001\} : \{100\} =$	$84^{\circ} 30'$	$84^{\circ} 30'$
$c : b = \{001\} : \{010\} =$	$86^{\circ} 43'$	$86^{\circ} 50'$
$c : m = \{001\} : \{110\} =$	$*84^{\circ} 15'$	—
$c : p = \{001\} : \{1\bar{1}0\} =$	$*89^{\circ} 24'$	—

Vollkommene Spaltbarkeit ist vorhanden nach $c\{001\}$. Die Auslöschung ist schief auf jeder Fläche, auf $c\{001\}$ ist eine optische Axe mit asymmetrischer Dispersion schief austretend sichtbar.

21. Platoisopropylsulfinbromid: $PtBr_2, 2S(C_3H_7)_2$.

Direct aus Platobromkalium und Isopropylsulfid erhalten. Ist nicht aus Chlorid darstellbar, da dieses von Silbersulfat in keiner Weise zu zersetzen ist. Schmelzpunkt $176^{\circ}C$.

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1,6543 : 1 : 0,9004$$

$$\beta = 81^{\circ} 15\frac{1}{2}'.$$

Fig. 18.

Beobachtete Formen: $a = \{100\} \infty P \infty$, $r = \{101\} - P \infty$, $q = \{1\bar{0}1\} + P \infty$, $p = \{110\} \infty P$.

Sechseckige Prismen nach der b -Axe, zuweilen dicktafelförmig nach $\varrho\{104\}$, spaltbar nach $a\{100\}$.

	Gemessen:	Berechnet:
$a : p = (104):(110) =$	$*58^{\circ}33'$	—
$a : r = (100):(101) =$	$*54\ 50$	—
$r : \varrho = (101):(\bar{1}01) =$	—	$56^{\circ}49'$
$\varrho : a = (\bar{1}01):(\bar{1}00) =$	$*68\ 24$	—
$r : p = (101):(110) =$	$72\ 30$	$72\ 30\frac{1}{2}$
$\varrho : p = (\bar{1}01):(\bar{1}10) =$	$78\ 54$	$78\ 52$

Die Ebene der optischen Axen ist senkrecht gegen $\{010\}$ und bildet 40° mit der a -Axe im stumpfen β . Axenwinkel $66^{\circ}25'$ in Glas. Die Doppelbrechung ist stark negativ. Dispersion $\varrho > v$.

22. Platoisopropylsulfinjodid: $PtJ_2, 2S(C_3H_7)_2$.

Krystallsystem: Asymmetrisch.

$$a : b : c = 1,5826 : 1 : 1,8507.$$

$\alpha = 89^{\circ} 6'$	$A = 88^{\circ} 8'$
$\beta = 84\ 46\frac{1}{2}$	$B = 84\ 37$
$\gamma = 83\ 29$	$C = 83\ 47$

Beobachtete Formen: $a = \{100\} \infty \bar{P} \infty$, $c = \{001\} 0P$, $r = \{\bar{1}01\} + \bar{P} \infty$, $m = \{110\} \infty P'$, $p = \{1\bar{1}0\} \infty P$.

Das Jodid bildet oftmals sechs- oder vierseitige Prismen nach der c -Axe, zuweilen nach der b -Axe; es ist mit dem Chlorid isomorph.

Fig. 49.

	Gemessen:	Berechnet:
$a : m = (100):(110) =$	$*52^{\circ}45'$	—
$a : p = (100):(1\bar{1}0) =$	$*62\ 48$	—
$a : r = (\bar{1}00):(\bar{1}01) =$	$*43\ 40$	—
$r : c = (\bar{1}01):(001) =$	$*54\ 43$	—
$c : a = (001):(100) =$	—	$84^{\circ}37'$
$c : m = (001):(110) =$	$*84\ 45$	—
$c : p = (001):(1\bar{1}0) =$	$87\ 20$ (appr.)	$86\ 54$
$r : m = (\bar{1}01):(\bar{1}\bar{1}0) =$	$64\ 37$	$64\ 35$
$r : p = (\bar{1}01):(\bar{1}10) =$	$69\ 36$	$69\ 46$

Spaltet vollkommen nach $c\{001\}$ und ziemlich gut nach $a\{100\}$. Die Auslöschung ist überall schief; auf $\{100\}$ 44° zu $p\{110\}$.

23. Isomorphe Mischungen von Isopropylverbindungen.

Eine Quantität Chlorid wurde mit der Hälfte Bromid gemischt. Die Lösung in Chloroform lieferte beim Verdunsten homogene Krystalle, von

denen einige gemessen und danach analysirt wurden (0,0783 g gaben 0,0292 g Pt); fast alle wurden optisch geprüft und identisch gefunden.

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1,6588 : 1 : 0,886$$

$$\beta = 81^{\circ} 58\frac{1}{2}'.$$

Beobachtete Formen: $a = \{100\} \infty P \infty$, $p = \{110\} \infty P$, $r = \{101\} - P \infty$, $q = \{\bar{1}01\} + P \infty$, also ganz wie das Bromid; sechsseitige Tafeln nach $a\{100\}$.

		Gemessen:
$a : p = (100) : (110) =$	$(58^{\circ} 13' - 59^{\circ} 0')$	$*58^{\circ} 37'$
$r : a = (101) : (100) =$	—	$*55 \ 41$
$q : a = (\bar{1}01) : (\bar{1}00) =$	—	$*68 \ 47$

Die Ebene der optischen Axen ist gegen $\{010\}$ senkrecht. Die erste (negative) Bisectrix fällt fast mit der a -Axe zusammen. Axenwinkel in Glas $65^{\circ} 30'$.

Isopropylsulfimbromid und -Jodid (II).

Um die höchst wahrscheinliche Isomorphie zwischen diesen Verbindungen zu erforschen, habe ich mehrere Mischungen der Krystallisation überlassen. Gleiche Gewichtsmengen von beiden (Nr. 1), die doppelte Menge Jodid (Nr. 2); dabei erhielt ich immer monosymmetrische Krystalle vom Habitus des Bromids, zuweilen mit ganz unsymmetrischer Ausbildung, ferner die achtfache Menge Jodid, wo ich ein Gemenge von monosymmetrischen (Nr. 3) und asymmetrischen (Nr. 4) Krystallen bekam.

Die Winkel schwanken bei verschiedenen Individuen derselben Krystallisation ganz bedeutend, bis $\frac{1}{2}^{\circ}$. Alle so erhaltenen monosymmetrischen Krystalle spalten nach $a\{100\}$, die aus letztgenannter Krystallisation (Nr. 3) erhaltenen ausserdem, obschon wenig vollkommen, nach $q\{\bar{1}01\}$. Das Aussehen ist sehr verschieden; einige ähneln dem Bromid, andere sind ganz unsymmetrisch. Die Farbe ist wie bei dem Jodid.

Für Analysen waren die Quantitäten zu gering.

	Nr. 1.	Nr. 2.	Nr. 3.	
$a : b : c$	1,6125 : 1 : 0,9149	1,6005 : 1 : 0,9159	1,6046 : 1 : 0,9002	
β	$81^{\circ} 36'$	$81^{\circ} 38'$	$81^{\circ} 54'$	
	Berechnet:			Berechn.:
$a : p = (100) : (110) =$	$57^{\circ} 55'$	$57^{\circ} 44'$	$57^{\circ} 49'$	—
$a : r = (100) : (101) =$	$54 \ 42$	$54 \ 3$	$54 \ 43$	—
$r : q = (101) : (\bar{1}01) =$	$58 \ 54$	$59 \ 17$	$58 \ 20$	—
$q : a = (\bar{1}01) : (\bar{1}00) =$	$66 \ 56$	$66 \ 40$	$66 \ 57$	—
$r : p = (101) : (110) =$	$71 \ 48 \ 71^{\circ} 54'$	—	—	—
$q : p = (\bar{1}01) : (\bar{1}10) =$	—	—	$77 \ 54$	$77^{\circ} 57'$

Optischer Axenwinkel in Glas 70° (Nr. 4).

Optische Orientirung ganz wie beim Bromid.

Aus der beschriebenen Krystallisation mit 1 Mol. Bromid und 8 Mol. Jodid bekam ich grösstentheils monosymmetrische Krystalle, doch fand ich auch einen wohlausgebildeten asymmetrischen; es war ein nach $a\{100\}$ tafelförmiger Krystall, der kaum nach dieser Fläche spaltete, dagegen vollkommen nach $c\{001\}$. Habitus genau der des Bromids.

Krystallsystem: Asymmetrisch.

$$a : b : c = 1,623 : 1 : 1,881$$

$$\alpha = 88^{\circ} 46\frac{1}{2}' \quad A = 88^{\circ} 4'$$

$$\beta = 82^{\circ} 23' 10'' \quad B = 82^{\circ} 14'$$

$$\gamma = 84^{\circ} 40' \quad C = 84^{\circ} 27'$$

Fig. 20.

Gemessen:

$$a : m = (100) : (110) = 54^{\circ} 44'$$

$$a : p = (100) : (1\bar{1}0) = 62^{\circ} 42'$$

$$a : c = (100) : (001) = 82^{\circ} 14'$$

$$c : r = (001) : (\bar{1}01) = 53^{\circ} 50'$$

$$r : a = (\bar{1}01) : (\bar{1}00) = 43^{\circ} 46'$$

$$r : m = (\bar{1}01) : (\bar{1}10) = 65^{\circ} 50'$$

Die Ebene der optischen Axen war fast senkrecht zu $a\{100\}$; eine Schwingungsrichtung bildet 4° mit der Kante $a : c$.

Obschon diese Versuche den Isomorphismus der drei Haloidverbindungen des Isopropylsulfins zeigen, habe ich noch einige andere gemischte Krystallisationen dargestellt, um, wenn möglich, die Uebergänge zwischen den monosymmetrischen und den asymmetrischen Formen zu verfolgen; bis jetzt kann ich nur Folgendes darüber erwähnen:

I. Eine Mischung von Chlorid und einem Theile der oben beschriebenen Krystalle von Bromid-Jodid (Nr. 4) krystallisirte ganz wie das Chlorid. Habitus, Flächen und Spaltbarkeit waren damit identisch; die Winkel weichen nicht beträchtlich davon ab; ich fand nämlich: $a : m = 54^{\circ} 45'$, $a : p = 55^{\circ} 30'$, $a : c = 85^{\circ} 47'$, $c : m = 82^{\circ} 21'$ und $c : p = 89^{\circ} 27'$. Noch grösseres Interesse bietet eine Krystallisation, welche ich dadurch bekam, dass diese Krystalle mit beiläufig noch derselben Menge Bromid-Jodid gemengt waren. Diese hellrothen Krystalle waren auch asymmetrisch mit dem Habitus und den Flächen des monosymmetrischen Bromids. Die gemessenen Winkel schwanken ganz bedeutend, daher die Grenzwerte der drei gemessenen Individuen angeführt werden sollen:

$$a : b : c = 1,6765 : 1 : 0,9440$$

$$\alpha = 89^{\circ} 44' \quad A = 89^{\circ} 30'$$

$$\beta = 80^{\circ} 24' \quad B = 80^{\circ} 23\frac{1}{2}'$$

$$\gamma = 88^{\circ} 54\frac{1}{2}' \quad C = 88^{\circ} 50\frac{1}{2}'$$

Entweder Tafeln nach $a\{100\}$ oder kurze Prismen nach $m\{110\}$.

Die beobachteten Formen waren: $a = \{100\} \infty \bar{P} \infty$, $m = \{110\} \infty P'$,
 $p = \{1\bar{1}0\} \infty P$, $r = \{101\} - \bar{P}' \infty$, $q = \{\bar{1}01\} + \bar{P} \infty$.

Diese Krystalle spalten kaum nach irgend einer Fläche.

	Gemessen:	Mittel:	Berechnet:
$a : m = (100):(110) = 57^{\circ} 44' - 58^{\circ} 0'$		$*57^{\circ} 59'$	—
$a : p = (100):(1\bar{1}0) = 59 \ 8 - 59 \ 53$		$*59 \ 44$	—
$a : r = (100):(101) = 53 \ 32 - 53 \ 50$		$*53 \ 39$	—
$r : q = (101):(\bar{1}01) = 57 \ 0 - 57 \ 56$		$*57 \ 4$	—
$q : a = (\bar{1}01):(\bar{1}00) = 68 \ 8 - 68 \ 22$		$68 \ 20$	—
$r : m = (101):(110) = 72 \ 8 - 72 \ 32$		$72 \ 20$	$71^{\circ} 28'$
$r : p = (101):(1\bar{1}0) = 72 \ 46 - 72 \ 52$		$*72 \ 49$	—

Die Ebene der optischen Axen ist fast normal zu $a\{100\}$ und fast parallel der Kante $a : r$.

24. Platoisopropylsulfinnitrit: $Pt(ONO)_2$, $2S(C_3H_7)_2$.

Direct aus Platokaliumnitrit und Sulfid dargestellt. Kurze farblose Krystalle, die sich bei 240° zersetzen, ohne zu schmelzen.

Krystallsystem: Asymmetrisch.

Fig. 24.

$$a : b : c = 1,6924 : 1 : ?.$$

$$\alpha = 83^{\circ} 55'$$

$$A = 83^{\circ} 48'$$

$$\beta = 83 \ 49\frac{1}{2}$$

$$B = 83 \ 43$$

$$\gamma = 89 \ 24\frac{1}{2}$$

$$C = 88 \ 38\frac{1}{2}$$

Beobachtete Formen: $c = \{001\} 0P$, $a = \{100\} \infty \bar{P} \infty$,
 $m = \{110\} \infty P'$, $p = \{1\bar{1}0\} \infty P$.

Kurze Prismen nach $m : p$, die gut nach $c\{001\}$ spalten.

	Gemessen:	Berechnet:
$a : m = (100):(110) = *58^{\circ} 23'$		—
$a : p = (100):(1\bar{1}0) = *60 \ 24$		—
$a : c = (100):(001) = *83 \ 43$		—
$c : m = (001):(110) = *84 \ 47$		—
$c : p = (001):(1\bar{1}0) = 94 \ 52$		$94^{\circ} 54\frac{1}{2}'$

Die Auslöschung ist schief auf allen Flächen, durch a eine Axe zu sehen.

V. Von Normalbutylsulfid.

Platobutylsulfinechlorid: $Pt Cl_2, 2S(C_4 H_9)_2$.25. γ -Chlorid*).

Orangegelbe Krystalle, dargestellt von Löndahl. Im Sommer sind gute Krystalle schwierig zu bekommen, da diese Verbindung schon bei 40° schmilzt.

Krystallsystem: Asymmetrisch.

$$\begin{array}{ll} \alpha = 77^\circ 46' & A = 77^\circ 24' \\ \beta = 92 \ 57 & B = 87 \ 27 \\ \gamma = 65 \ 35 & C = 65 \ 38 \end{array}$$

Fig. 22.

Beobachtete Formen: Nur die drei Pinakoide $a = \{100\} \infty \bar{P} \infty$, $b = \{010\} \infty \bar{P} \infty$ und $c = \{001\} 0P$. Entweder Prismen nach $b:c$ oder Tafeln nach b . Die Krystalle spalten vollkommen nach $c\{001\}$. Diese Fläche ist eben und zeigt gute Reflexe, die anderen sind immer rauh. Zwillinge nach b sehr häufig.

Gemessen:

$$\begin{array}{l} b : c = (010):(001) = 77^\circ 24' \\ b : a = (010):(100) = 65 \ 38 \\ a : c = (100):(001) = 87 \ 27 \end{array}$$

Die optischen Axen liegen in einer Ebene, die fast senkrecht zu $b\{010\}$ und $c\{001\}$ ist. Die erste (negative) Bisectrix bildet 40° mit der Normalen zu $c\{001\}$.

26. β -Chlorid.

Grünlichgelbe Tafeln, wie die anderen β -Chloride dargestellt.

Krystallsystem: Asymmetrisch.

$$\begin{array}{ll} \alpha = 68^\circ 29' & A = 60^\circ 44' \\ \beta = 43 \ 40\frac{1}{2} & B = 40 \ 7 \\ \gamma = 94 \ 54 & C = 68 \ 50 \end{array}$$

Schiefe vierseitige Tafeln nach dem Pinakoid $c = \{001\} 0P$. Die anderen Endflächen $b = \{010\} \infty \bar{P} \infty$ und $a = \{100\} \infty \bar{P} \infty$ kommen auch immer vor. Die Krystalle, die sehr spröde sind, spalten nach $c\{001\}$.

Gemessen:

$$\begin{array}{l} c : b = (001):(010) = 60^\circ 44' \\ c : a = (001):(100) = 40 \ 7 \\ a : b = (100):(010) = 68 \ 50 \end{array}$$

*) Löndahl nennt diese Verbindung α -Chlorid; aus Gründen, die später erörtert werden, gehört sie jedoch zu derselben Reihe wie γ -Propylchlorid.

Die Auslöschung ist auf $c\{004\}$ schief, ungefähr 20° gegen die Kante $c : b$.

27. Platobutylsulfimbromid: $PtBr_2, 2S(C_4H_9)_2$.

Sowohl direct aus den beiden Componenten als aus Sulfat dargestellt, bildet sich nur dieses Bromid in braungelben Tafeln ohne scharfe Begrenzung.

Krystallsystem: Rhombisch.

Die optischen Axen liegen senkrecht zu der tafelförmigen Fläche, parallel der längeren Kante und die sichtbare Bisectrix steht normal dazu.

28. Platobutylsulfinjodid: $PtJ_2, 2S(C_4H_9)_2$.

Bildet sich wie die vorgehende Verbindung, mit welcher das Jodid ohne Zweifel isomorph ist. Vierseitige Tafeln nach $b = \{040\} \infty P$, welche nur von einem Pinakoid $c = \{004\} 0P$ und dem Prisma $p = \{110\} \infty P$ begrenzt sind.

Fig. 23.

Krystallsystem: Rhombisch.

$$a : b : c = 1,256 : 1 : ?.$$

Gemessen:

$$p : p = (110) : (\bar{1}\bar{1}0) = 102^\circ 58'$$

$$b : c = (040) : (004) = 89^\circ 35' - 90^\circ 5'$$

Vollkommen spaltbar nach $b\{040\}$. Die Ebene der optischen Axen liegt in $a\{100\}$, und die erste (negative) Bisectrix ist die b -Axe. Axenwinkel in Glas ungefähr 70° .

Krystallisirbare Mischungen von γ -Butylchlorid und den anderen Haloidverbindungen konnte ich nicht bekommen, aus demselben Grunde, wie bei den Propylverbindungen: beim Verdunsten der Chloroformlösung blieb immer ein Oel zurück.

29. Platobutylsulfinnitrit: $Pt(ONO)_2, 2S(C_4H_9)_2$.

Analog mit dem Bromid und Jodid existirt nur eine Art von Normalbutylsulfinnitrit.

Krystallsystem: Rhombisch.

$$a : b : c = 0,898 : 1 : 2,067.$$

Fig. 24.

Beobachtete Formen: $c = \{004\} 0P$, $o = \{111\} P$, $w = \{112\} \frac{1}{2} P$, $p = \{110\} \infty P$.

Tafelförmig nach $c\{004\}$. Die farblosen Krystalle waren schlecht ausgebildet. Basis $c\{004\}$ ist selten eben.

	Gemessen:	Berechnet:
$c : o = (001):(111) =$	$*72^{\circ} 5'$	—
$o : o = (111):(1\bar{1}1) =$	$*78 58$	—
$p : p = (110):(1\bar{1}0) =$	$84 34$	$83^{\circ} 52'$
$o : p = (111):(1\bar{1}0) =$	$84 37$	$84 40$
$c : w = (001):(112) =$	$57 30$ (appr.)	$57 6\frac{1}{2}$

Die optischen Axen liegen in $c\{001\}$.

VI. Von Isobutylsulfid.

Isobutylsulfinchlorid: $PtCl_2, 2(C_4H_9)_2$.

30. α -Chlorid.

Wenn man in gewöhnlicher Art Platochlorkalium mit Isobutylsulfid behandelt, bekommt man nach Löndahl zwei Chloride von verschiedener Löslichkeit in Alkohol, Aether etc.

Das leicht lösliche α -Chlorid bildet dünne vierseitige Tafeln, die bei 75° schmelzen.

Krystallsystem: Rhombisch.

Die dünnen, rectangulären Tafeln, die ich aus Alkohol bekam, scheinen von den drei Pinakoiden $a = \{100\} \infty \bar{P} \infty$, $b = \{010\} \infty \bar{P} \infty$ und $c = \{001\} 0P$ begrenzt zu sein. Die Messungen weichen zuweilen bedeutend von 90° ab; doch waren alle Flächen uneben und die Reflexe sehr schlecht. Die optischen Axen treten an der tafelförmigen Fläche aus und liegen in einer Ebene, die parallel den längeren Kanten ist; die hier sichtbare, negative Bisectrix scheint normal zu sein. Beim Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff erhielt ich einige monosymmetrische Krystalle, die mit β -Chlorid zu identificiren waren und zuletzt eine schmierige Masse (von α -Chlorid).

31. β -Chlorid.

Die in Alkohol ziemlich schwer löslichen Krystalle, welche man bei der Darstellung von Isopropylsulfinchlorid erhält, schmelzen bei 139° .

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1,5582 : 1 : ?$$

$$\beta = 48^{\circ} 9'.$$

Beobachtete Formen: $c = \{001\} 0P$, $p = \{110\} \infty P$.

Schiefe, vierseitige Tafeln von grünlichgelber Farbe, luftbeständig. Spaltbar nach $c\{001\}$.

Fig. 25.

Gemessen:

$$c : p = (001):(110) = 64^{\circ} 41'$$

$$p : p = (110):(1\bar{1}0) = 98 30\frac{1}{2}$$

Ebene der optischen Axen $= \{010\}$. Auf $c\{001\}$ eine Axe sichtbar.

32. Schwefelkohlenstoffverbindung des β -Chlorid:

Wenn ich das obige Salz aus Schwefelkohlenstoff oder Chloroform umkrystallisierte, bildeten sich blassgelbe, dickere Tafeln, die bald trübe werden. Die aus Schwefelkohlenstoff abgesetzten Krystalle konnte ich messen.

Fig. 26.

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1,3811 : 1 : 1,7265$$

$$\beta = 69^\circ 24'.$$

Beobachtete Formen: $c = \{001\}0P$, $q = \{011\}R\infty$, $p = \{110\}\infty P$.

Tafelförmig nach $c\{001\}$. Kaum spaltbar nach dieser Fläche.

	Gemessen:	Berechnet:
$p : p = (110):(1\bar{1}0) =$	$*104^\circ 33'$	—
$c : p = (001):(110) =$	$*77^\circ 34'$	—
$c : q = (001):(011) =$	$*58^\circ 45'$	—
$p : q = (110):(011) =$	$37^\circ 52'$	$38^\circ 41\frac{1}{2}'$
$p : q = (\bar{1}10):(011) =$	$56^\circ 44'$	$56^\circ 0'$

Ebene der optischen Axen = $\{010\}$. Auf $c\{001\}$ eine Axe sichtbar.

33. Platoisobutylsulfonbromid: $PtBr_2, 2S(C_4H_9)_2$.

Wenn man wie bei den vorgehenden Verbindungen operirt, erhält man nur ein Bromid. Das Salz krystallisirt in sehr dünnen sechsseitigen Tafeln, die wahrscheinlich rhombisch sind und isomorph mit dem Jodid und α -Chlorid.

34. Platoisobutylsulfonjodid: $PtJ_2, 2S(C_4H_9)_2$.

Schmelzpunkt 187° .

Krystallsystem: Rhombisch.

Fig. 27.

$$a : b : c = 1,7366 : 1 : 2,233,$$

Beobachtete Formen: $c = \{001\}0P$, $a = \{100\}\infty\bar{P}\infty$, $o = \{111\}P$.

Rothbraune sechsseitige Tafeln nach der Basis, vollkommen nach dieser Fläche spaltend.

	Gemessen:	Berechnet:
$a : c = (100):(001) =$	$89^\circ 50' - 90^\circ 8'$	$90^\circ 0'$
$c : o = (001):(111) =$	$68^\circ 54'$	$68^\circ 47\frac{1}{2}'$
$o : o = (111):(1\bar{1}1) =$	$*107^\circ 46'$	—
$a : o = (100):(111) =$	$*62^\circ 46'$	—

Die optischen Axen in $a\{100\}$; erste (negative) Bisectrix ist die c -Axe. Axenwinkel gross.

Platoisobutylsulfinnitrit: $Pt(ONO)_2, 2S(C_4H_9)_2$.

35. α -Nitrit.

Löndahl erhielt dünne Tafeln, die wahrscheinlich rhombisch sind, wenn er ein Nitrit dieses Sulfids direct darstellte.

36. β -Nitrit.

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1,5807 : 1 : ?$$

$$\beta = 47^\circ 48'.$$

Beobachtete Formen: $c = \{001\} \infty P$, $p = \{110\} \infty P$.

Tafeln nach $c\{001\}$, kaum spaltbar nach dieser Fläche.

Gemessen:

$$c : p = (001) : (110) = 64^\circ 8'$$

$$p : p = (110) : (\bar{1}\bar{1}0) = 99^\circ 0'$$

Die Auslöschung ist auf $c\{001\}$ diagonal, kein Axenaustritt.

Fig. 28.

37. Platoisobutylnitrat: $Pt(ONO_2)_2, 2S(C_4H_9)_2$.

Krystallsystem: Rhombisch.

$$a : b : c = 0,8054 : 1 : 0,9386.$$

Beobachtete Formen: $p = \{110\} \infty P$, $r = \{101\} \bar{P} \infty$.

Kurze Prismen nach $p\{110\}$, ohne deutliche Spaltbarkeit.

Gemessen:

Berechnet:

$p : p = (110) : (110) =$	$77^\circ 42'$	—
$r : r = (101) : (\bar{1}01) =$	$98^\circ 44'$	—
$r : p = (101) : (110) =$	$53^\circ 52'$	$53^\circ 46'$

Ebene der optischen Axen $= \{001\}$, durch jede Prismenfläche eine Axe sichtbar; erste Bisectrix ist die a -Axe.

VII. Von Benzylsulfid.

38. Platobenzylsulfinchlorid: $PtCl_2, 2(C_6H_5 \cdot CH_2)_2S + CHCl_3$.

Von Löndahl aus Platochlorkalium und Benzylsulfid dargestellt. Aus Chloroform setzen sich grünlichgelbe Krystalle ab, die bei 159° schmelzen. Bei gewöhnlicher Temperatur wandeln sie sich langsam in ein schwefelgelbes Pulver um; ich fand, dass dies seinen Grund darin hat, dass die Krystalle chloroformhaltig sind (Verlust bei 50° $14,95\%$, berechnet 1 Mol.

Krystallchloroform 44,83 %). Alkohol löst die Krystalle sehr schwierig; aus Alkohol und wenig Chloroform bekommt man dieselben chloroformhaltigen Krystalle.

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

Fig. 29.

$$a : b : c = 0,7085 : 1 : 1,906$$

$$\beta = 85^{\circ} 7'.$$

Beobachtete Formen: $c = \{001\}0P$, $a = \{100\}\infty P\infty$, $o = \{\bar{1}11\}+P$, $b = \{010\}\infty P\infty$, und ein Klinodoma $q = \{012\}\frac{1}{2}P\infty$.

Sehr kleine und dünne Tafeln nach $c\{001\}$; gewöhnlich verlängert nach der a -Axe und parallel derselben gewölbt, daher die Messungen in dieser Zone ungenau.

	Gemessen:	Berechnet.
$c : a = (001):(100) =$	$85^{\circ} 19'$	$85^{\circ} 7'$
$c : o = (001):(\bar{1}11) =$	$*76 \ 47$	—
$o : o = (\bar{1}11):(\bar{1}\bar{1}1) =$	$*68 \ 30$	—
$o : a = (\bar{1}11):(\bar{1}00) =$	$*39 \ 28$	—
$c : q = (001):(012) =$	$42 \ 40$	$43 \ 30\frac{1}{2}$

Auf $c\{001\}$ tritt keine Axe aus. Im Schneider'schen Polarisationsapparat sieht man, dass die Ebene der optischen Axe $\perp \{010\}$ liegt.

39. Platobenzylsulfonbromid: $PtBr_2, 2(C_6H_5 \cdot CH_2)_2S + CHCl_3$.

Beim Verdunsten einer Chloroformlösung bilden sich grünlichgelbe Tafeln, isomorph mit dem Chlorid; sie enthalten 1 Molekül Krystallchloroform (Verlust beim Erhitzen auf $50^{\circ} 42,34\%$, berechnet $42,40\%$). War die Lösung alkoholhaltig, so bekommt man ausserdem orangegelbe asymmetrische Krystalle (s. unten).

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 0,7382 : 1 : 1,9242$$

$$\beta = 87^{\circ} 50\frac{1}{2}'.$$

Formen, Habitus und optische Orientirung wie beim Chlorid, doch sind die Tafeln dicker und die Flächen überhaupt besser ausgebildet. Die Basis $c\{001\}$ ist indessen gewöhnlich krumm.

	Gemessen:	Berechnet:
$c : a = (001):(100) =$	$87^{\circ} 27'$	$87^{\circ} 50\frac{1}{2}'$
$c : o = (001):(\bar{1}11) =$	$*74 \ 26$	—
$o : o = (\bar{1}11):(\bar{1}\bar{1}1) =$	$*69 \ 48$	—
$o : a = (\bar{1}11):(\bar{1}00) =$	$*40 \ 9$	—
$c : q = (011):(012) =$	$43 \ 53$	$43 \ 52$
$o : q = (\bar{1}11):(012) =$	$54 \ 23$	$53 \ 56$

Die Krystalle spalten vollkommen nach $c\{001\}$.

40. Platobenzylsulfonbromid: $Pt Br_2, 2S(C_6H_5CH_2)_2 + C_2H_5OH$.

Die asymmetrischen Krystalle, welche sich aus chloroformhaltigem Alkohol absetzen, enthalten Krystallalkohol, der langsam weggeht (Verlust 6,74 %, berechnet 5,60 %).

$$a : b : c = 0,7384 : 1 : 0,5449.$$

$$\alpha = 79^\circ 20' \quad A = 79^\circ 54'$$

$$\beta = 69 \quad 48 \quad B = 70 \quad 5\frac{1}{2}$$

$$\gamma = 93 \quad 27\frac{1}{2} \quad C = 89 \quad 46\frac{1}{2}$$

Beobachtete Formen: $a = \{100\} \infty \bar{P} \infty$, $b = \{010\} \infty \bar{P} \infty$, $c = \{001\} 0P$, $p = \{110\} \infty P'$, $m = \{1\bar{1}0\} \infty P'$, $r = \{101\}' \bar{P} \infty$, $o = \{\bar{1}11\} P'$, $\omega = \{\bar{1}\bar{1}1\}' P$.

Kurze wohlentwickelte Krystalle nach der c -Axe verlängert; zuweilen dicke Tafeln nach $b\{010\}$.

Fig. 30.

	Gemessen:	Berechnet:
$b : p = (010):(110) =$	$*54^\circ 40'$	—
$b : m = (010):(1\bar{1}0) =$	$*54 \quad 58$	—
$p : a = (110):(100) =$	$35 \quad 9$	$35^\circ 6\frac{1}{2}'$
$m : a = (1\bar{1}0):(100) =$	$35 \quad 43$	$35 \quad 45\frac{1}{2}$
$c : b = (001):(010) =$	$*79 \quad 54$	—
$c : a = (001):(100) =$	$70 \quad 6$	$70 \quad 5\frac{1}{2}$
$c : m = (001):(1\bar{1}0) =$	$*79 \quad 46$	—
$c : r = (001):(101) =$	$*40 \quad 9$	—
$c : p = (001):(110) =$	$67 \quad 36$	$67 \quad 45\frac{1}{2}$
$c : o = (001):(\bar{1}11) =$	$44 \quad 24$	$44 \quad 7$
$b : r = (010):(101) =$	$79 \quad 57$	$80 \quad 5$
$r : o = (\bar{1}01):(\bar{1}11) =$	$23 \quad 59$	$23 \quad 43$

Keine deutliche Spaltbarkeit. Auslöschung schief auf den Flächen der Prismenzone.

B. Plativerbindungen.

I. Von Methylsulfid.

44. Platimethylsulfonbromid: $Br_2 Pt \begin{array}{l} \text{— } S(CH_3)_2 \text{ — } Br \\ \text{— } S(CH_3)_2 \text{ — } Br. \end{array}$

Die Verbindungen des vierwerthigen Platins erhält man sehr leicht durch Chloriren, Bromiren etc. der entsprechenden Platoverbindung. Sei es, dass ein α - oder β -Chlorid benutzt wird, so entsteht immer dasselbe Tetrachlorid. Es ist daher höchst wahrscheinlich, dass die obige, symme-

trische Formel für alle derartigen Körper gültig ist. Die Verbindungen des Methylsulfids sind unlöslich in Alkohol, Aether etc. und ziemlich schwerlöslich in Chloroform. Das Chlorid konnte ich nicht in gut messbaren Krystallen bekommen: nach dem Abdampfen der Chloroformlösung restierten grosse, axtförmig abgerundete Krystalle, die wahrscheinlich asymmetrisch waren. Vom Tetrabromid erhielt ich dagegen vorzügliche rothbraune Krystalle.

Fig. 31.

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1,7700 : 1 : 1,0412$$

$$\beta = 78^\circ 52'.$$

Beobachtete Formen: $a = \{100\} \infty P \infty$, $p = \{110\} \infty P$, $r = \{101\} - P \infty$, $q = \{\bar{1}01\} + P \infty$.

Prismatisch nach der c -Axe; in der Prismenzone herrscht $p\{110\}$; $a\{100\}$ ist sehr schmal.

	Gemessen:	Berechnet:
$a : p = (100) : (110) =$	$*60^\circ 4'$	—
$a : r = (100) : (101) =$	$*52^\circ 5'$	—
$a : q = (\bar{1}00) : (\bar{1}01) =$	$*68^\circ 55'$	—
$r : p = (101) : (110) =$	$72^\circ 14'$	$72^\circ 8\frac{1}{2}'$
$q : p = (\bar{1}01) : (110) =$	$100^\circ 43'$	$100^\circ 20\frac{1}{2}'$

Keine deutliche Spaltbarkeit. Zwillinge nach $a\{100\}$ häufig.

Von dem Tetrajodid erhielt ich ebenfalls keine messbaren Krystalle.

II. Von Aethylsulfid.

42. Platiäthylsulfinchlorid: $Cl_2 Pt$ — $S(C_2H_5)_2 Cl$
 — $S(C_2H_5)_2 Cl$.

Krystallsystem: Asymmetrisch.

$$a : b : c = 1,9469 : 1 : 1,8564$$

$$\alpha = 84^\circ 45'$$

$$\beta = 77^\circ 43'$$

$$\gamma = 99^\circ 44'$$

$$A = 86^\circ 4'$$

$$B = 78^\circ 27'$$

$$C = 98^\circ 44\frac{1}{2}'$$

Beim Einleiten von Chlor in eine alkoholische Lösung des Platoäthylsulfinchlorids fällt das Tetrachlorid als ein hochgelber, krystallinischer Niederschlag aus. Aus Chloroform scheiden sich entweder sechsseitige Tafeln nach $c\{001\}$ oder kurze Prismen nach der b -Axe aus.

Fig. 32.

Fig. 33.

Beobachtete Formen: $a = \{100\} \infty \bar{P} \infty$, $c = \{001\} 0 P$, $p = \{110\} \infty P'$, $m = \{1\bar{1}0\} \infty P$, $r = \{101\} \bar{P} \infty$, $o = \{\bar{1}\bar{1}2\} \frac{1}{2} P$.

	Gemessen:	Berechnet.
$a : m = (100) : (\bar{1}\bar{1}0) =$	$55^{\circ} 46'$	—
$a : p = (100) : (\bar{1}10) =$	$68 \ 34$	—
$m : p = (\bar{1}\bar{1}0) : (\bar{1}10) =$	$55 \ 40$	—
$c : a = (001) : (100) =$	$78 \ 27$	—
$c : m = (001) : (\bar{1}\bar{1}0) =$	$88 \ 6$	$88^{\circ} 44\frac{1}{2}'$
$c : p = (001) : (\bar{1}10) =$	$80 \ 32$	—
$c : r = (001) : (101) =$	$38 \ 30$	—
$c : o = (001) : (\bar{1}\bar{1}2) =$	$48 \ 35$	$48 \ 43\frac{1}{2}$
$r : m = (101) : (\bar{1}\bar{1}0) =$	$67 \ 34$	$67 \ 47\frac{1}{2}$
$o : m = (\bar{1}\bar{1}2) : (\bar{1}\bar{1}0) =$	$63 \ 49$	$62 \ 58\frac{1}{2}$
$r : p = (101) : (\bar{1}10) =$	$70 \ 9$	$70 \ 7\frac{1}{2}$
$r : o = (101) : (\bar{1}\bar{1}2) =$	$69 \ 40$	$69 \ 44\frac{1}{2}$

Spaltbar nach $m\{\bar{1}\bar{1}0\}$; Zwillinge nach $a\{100\}$ recht häufig. Auf $c\{001\}$ ist eine Axe sehr schief zu sehen, ungefähr 85° gegen die Normale geneigt.

43. Platiäthylsulfidbromid: $Br_2 Pt$ — $S(C_2H_5)_2 Br$
 — $S(C_2H_5)_2 Br$.

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1,3944 : 1 : 1,3606$$

$$\beta = 78^{\circ} 49'.$$

Beobachtete Formen: $a = \{100\} \infty P \infty$, $p = \{110\} \infty P$, $r = \{101\} - P \infty$, $q = \{\bar{1}01\} + P \infty$.

Prismatische Krystalle vom Epidothabitus.

Fig. 34.

	Gemessen:	Berechnet:
$a : p = (100) : (\bar{1}10) =$	$53^{\circ} 48'$	$53^{\circ} 47'$
$r : q = (101) : (\bar{1}01) =$	$88 \ 30$	—
$a : r = (100) : (101) =$	$39 \ 46$	—
$r : p = (101) : (\bar{1}10) =$	$62 \ 54$	$62 \ 59$
$q : p = (\bar{1}01) : (\bar{1}\bar{1}0) =$	$68 \ 32$	—

Die Krystalle spalten gut nach $r\{101\}$ und $q\{\bar{1}01\}$. Die optischen Axen liegen in der Symmetrieebene: Axenwinkel in Glas $73^{\circ} 36'$. Doppelbrechung negativ.

Intermediäre Haloidverbindungen des Aethylsulfins, aus Platochlorid durch Bromiren (Aethylsulfidbromochlorid) und aus dem Bromid durch Chloriren (Aethylsulfidchlorobromid), sowie die mit diesen isomeren Mischungen theils von Tetrachlorid und Bromid, theils von oben genannten intermediären Producten habe ich vorläufig dargestellt. Sie bilden so wichtige und von allgemeinem Gesichtspunkte interessante Körper, dass ich ihre nähere Untersuchung einem besonderen Aufsatze vorbehalte.

III. Von Propylsulfid.

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1,4672 : 1 : 1,4944$$

$$\beta = 76^\circ 47'.$$

Fig. 35.

Beobachtete Flächen: $a = \{100\} \infty P \infty$,
 $c = \{004\} 0P$, $r = \{104\} - P \infty$, $q = \{\bar{1}04\}$
 $+ P \infty$, $p = \{110\} \infty P$ und, nur an einem
 Krystalle, $q\{011\} R \infty$.

Dieses Chlorid bildet lange, hochgelbe Prismen nach der b -Axe. Häufig ist $c\{004\}$ vorherrschend entwickelt. Spaltet vorzüglich nach $q\{\bar{1}04\}$.

	Gemessen:	Berechnet:
$c : r = (004) : (104) =$	$38^\circ 44'$	$38^\circ 46'$
$c : q = (004) : (\bar{1}04) =$	$52^\circ 42'$	—
$q : a = (\bar{1}04) : (\bar{1}00) =$	$54^\circ 4'$	—
$a : p = (100) : (110) =$	$55^\circ 5'$	$55^\circ 0'$
$r : p = (104) : (110) =$	$63^\circ 48'$	$63^\circ 8'$
$q : p = (\bar{1}04) : (\bar{1}10) =$	$68^\circ 54'$	—

Die optischen Axen liegen in einer gegen $\{010\}$ senkrechten Ebene. An Spaltblättchen nach $q\{\bar{1}04\}$ sind die beiden Axen zu sehen; der in Glas gemessene stumpfe Axenwinkel betrug für Violett: $89^\circ 48'$,

Roth: $95^\circ 0'$.

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 2,0462 : 1 : 2,2268$$

$$\beta = 72^\circ 53'.$$

Beobachtete Formen: $a = \{100\} \infty P \infty$, $c = \{004\} 0P$, $q = \{\bar{1}04\}$
 $+ P \infty$, $p = \{110\} \infty P$.

Prismatisch nach der b -Axe, von den Querflächen überwiegt $c\{004\}$, Aussehen also dasselbe wie das des Chlorids; spaltbar wie dieses.

	Gemessen:	Berechnet:
$a : p = (100) : (110) =$	$62^\circ 55'$	—
$a : c = (100) : (004) =$	$72^\circ 42'$	$72^\circ 53'$
$q : c = (\bar{1}04) : (004) =$	$56^\circ 50'$	—

	Gemessen:	Berechnet:
$c : p = (001) : (110) =$	$*82^{\circ} 18'$	—
$q : p = (\bar{1}01) : (\bar{1}10) =$	$73 \ 29$	$73^{\circ} 3'$

Die optischen Axen liegen senkrecht gegen $\{010\}$.

IV. Von Isopropylsulfid.

Nach Rudelius' Angaben ist dies die einzig darstellbare Verbindung von Isopropylsulfid mit vierwerthigem Platin.

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1,0357 : 1 : 0,7368$$

$$\beta = 76^{\circ} 58'.$$

Beobachtete Formen: $b = \{010\} \infty P \infty$, $q = \{011\} P \infty$, $r = \{101\} - P \infty$, $\rho = \{\bar{1}01\} + P \infty$, $p = \{110\} \infty P$.

Dicke Prismen nach der a -Axe, deren allgemeiner Habitus von $q \{011\}$ und $p \{110\}$ bestimmt wird.

Fig. 36.

	Gemessen:	Berechnet:
$p : p = (110) : (\bar{1}\bar{1}0) =$	$*90^{\circ} 34'$	—
$q : q = (011) : (0\bar{1}\bar{1}) =$	$71 \ 20$	$71^{\circ} 24'$
$r : \rho = (101) : (\bar{1}01) =$	$70 \ 28$	$70 \ 33\frac{1}{2}$
$q : p = (011) : (110) =$	$*57 \ 6$	—
$q : p = (011) : (\bar{1}\bar{1}0) =$	$*73 \ 25$	—
$\rho : q = (\bar{1}01) : (011) =$	$50 \ 46$	$51 \ 42\frac{1}{2}$
$r : q = (101) : (011) =$	$45 \ 40$	$45 \ 47$

V. Von Isobutylsulfid.

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1,6406 : 1 : 1,0871$$

$$\beta = 75^{\circ} 49\frac{1}{2}'.$$

Beobachtete Formen: $p = \{110\} \infty P$, $r = \{101\} - P \infty$, $\rho = \{\bar{1}01\} + P \infty$.

Gewöhnlich recht dicke Tafeln nach $\rho \{\bar{1}01\}$, die nach der b -Axe verlängert sind.

Fig. 37.

	Gemessen:	Berechnet:
$p : p = (110):(1\bar{1}0) =$	$*115^{\circ}58'$	—
$r : \varrho = (104):(\bar{1}04) =$	$*66 \quad 7$	—
$r : p = (104):(110) =$	$68 \quad 55$	$68^{\circ}48\frac{1}{2}'$
$\varrho : p = (\bar{1}04):(\bar{1}10) =$	$*77 \quad 59$	—

Spaltet vollkommen nach $r\{104\}$.

Die Ebene der optischen Axen ist $= (010)$. Auf $r\{104\}$ eine Äxe zu sehen, die 10° mit der Normalen bildet.

48. Platiisobutylsulfimbromid: $Br_2 Pt$ — $S(C_4H_9)_2Br$
 — $S(C_4H_9)_2Br$.

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1,6660 : 1 : 1,0684$$

$$\beta = 76^{\circ}43'.$$

Flächen und Ausbildung wie das Chlorid.

	Gemessen:	Berechnet:
$p : p = (110):(1\bar{1}0) =$	$*116^{\circ}34'$	—
$r : \varrho = (104):(\bar{1}04) =$	$*64 \quad 45$	—
$r : p = (104):(110) =$	$69 \quad 33$	$69^{\circ}29'$
$\varrho : p = (\bar{1}04):(\bar{1}10) =$	$*78 \quad 11$	—

Spaltbar, obschon unvollkommen, nach $r\{104\}$. Ebene der optischen Axen parallel mit $\{010\}$; auf $r\{104\}$, sowie $\varrho\{\bar{1}04\}$ eine optische Äxe zu sehen.

49. Platiisobutylsulfinchlorobromid: $Cl_2 Pt$ — $S(C_4H_9)_2Br$
 — $S(C_4H_9)_2Br$.

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1,6546 : 1 : 1,0694$$

$$\beta = 76^{\circ}54\frac{1}{2}'.$$

Flächen und Ausbildung wie vorgehende Verbindungen.

	Gemessen:	Berechnet:
$p : p = (110):(1\bar{1}0) =$	$*116^{\circ}21'$	—
$r : \varrho = (104):(\bar{1}04) =$	$*65 \quad 10$	—
$r : p = (104):(110) =$	$*69 \quad 23$	—
$\varrho : p = (\bar{1}04):(\bar{1}10) =$	$77 \quad 55$	$77^{\circ}58'$

Auf $r\{104\}$ eine optische Äxe zu sehen, die 15° — 20° mit der Normalen bildet.

dungen des Benzylsulfins Molekularverbindungen mit der Krystallisationsflüssigkeit bilden, daher sie zum Vergleich unbrauchbar sind.

Es ist hier zunächst die Frage zu erörtern, ob vielleicht die vorher beschriebenen Chloride (und Nitrite) als physikalisch isomere aufzufassen wären. Für eine derartige Auffassungsweise spricht erstens die auffallende Aehnlichkeit der krystallographischen Constanten bei α - und β -Chlorid sowohl des Aethyl- wie Propylsulfins, und zweitens, dass eine Umwandlung der einen Modification in die andere durch physikalische Mittel zuweilen beobachtet wurde. Dass dieser Grund jedoch hier nichts beweist, geht u. a. aus der nahen Relation hervor, die jede Verbindung von zweiwerthigem Platin mit der entsprechenden des vierwerthigen zeigt, es scheint sogar, als ob sämmtliche untersuchten Substanzen in naher Beziehung der Structur zu einander ständen. Ferner müssen wir bei den Umwandlungen ins Auge fassen, dass dieselben erst bei erhöhter Temperatur beobachtet sind, wobei gleichzeitig ein Zerfallen in einfachere chemische Moleküle vor sich geht. Dass unter diesen Umständen auch eine theilweise Umlagerung stattfindet, ist sogar zu erwarten. Die Leichtigkeit, mit welcher sich die Körper in einander vollständig umwandeln, ist ja für physikalische Isomere charakteristisch. Die α - und β -Chloride bleiben nun unverändert beim Liegen, selbst nach mehreren Jahren, ebenso bei mehrmaligem Umkrystallisiren, und bei Versuchen unter dem Krystallisationsmikroskop war eine Umwandlung nie vor dem Schmelzen zu beobachten. α - und β -Chloride sind von verschiedener Löslichkeit in Flüssigkeiten und setzen sich daraus immer wieder in derselben Form ab. Blomstrand's eingangs erwähnte Auffassung über die Constitution der Chloride ist auf die Entstehung dieser Körper als Resultate chemischer Reactionen gestützt, welche analog mit den näher bekannten Ammoniakkbasen verlaufen. Wenn ich also damit einverstanden bin, dass die Verschiedenheiten des α - und β -Chlorids chemischer Natur sind, ist es doch anderseits wahrscheinlicher, dass die mehr symme-

trische Formel, z. B. $Pt \begin{matrix} S(C_2H_5)_2 Cl \\ S(C_2H_5)_2 Cl \end{matrix}$ dem α -Chlorid, mit welchem das Bromid und Jodid isomorph sind, zukommt. Dagegen steht das bei Propylsulfins beobachtete dritte Chlorid, sogen. γ -Chlorid, in derartiger Beziehung zum α -Chlorid, dass ich jenes als eine physikalisch isomere Form auffasse. Von ganz derselben Art ist wahrscheinlich auch das zuerst gebildete Butylechlorid.

Der Einfluss, welchen eine Substitution zweier Atome des einen Haloides für die eines anderen ausübt, ist hier, wie man früher oftmals beobachtet hat, nicht beträchtlich. In einem Falle, bei Isopropylsulfins, ändert sich jedoch das System in der Art, dass Platoisopropylsulfinchlorid und -Jodid asymmetrisch krystallisiren und das entsprechende Bromid monosymmetrisch. Die Axenwinkel α und γ bei jenen nähern sich einem rechten Winkel: beim Jodid $89^\circ 6'$ und $83^\circ 29'$, beim Chlorid $86^\circ 54'$ und $89^\circ 58'$,

während der dritte Winkel β sogar bei Jodid und Bromid nahe übereinstimmt ($84^{\circ}46'$ und $84^{\circ}45'$), bei dem Chlorid etwas wächst ($84^{\circ}30'$). Auffallend ist, trotz verschiedener Systeme, das ähnliche Verhältniss der Axen $a:b$ und der Umstand, dass c doppelt so gross bei dem Jodid ist.

Die oben angeführten gemischten Krystallisationen (Nr. 23) zeigen, dass isomorphe Vertretung stattfindet und dass das monosymmetrische Bromid dabei formbestimmend ist; noch bei doppelter Menge Chlorid oder Jodid sind die Krystalle monosymmetrisch, und wenn sie zuletzt bei sehr geringer Quantität Bromid eine asymmetrische Form annehmen, erhält sich ihr monosymmetrischer Habitus, und selbst ihre physikalischen Eigenschaften abmen ganz auffallend die des monosymmetrischen Bromid nach.

Eigenthümlich und in naher Beziehung zu dem krystallographischen Bau ist die Lage der Richtungen für die geringste Cohäsion; denn während das monosymmetrische Bromid nur nach $a\{100\}$, das Chlorid nur nach $c\{001\}$ und das Jodid ausser der guten Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ noch eine, wenn auch nicht so markirte, nach $a\{100\}$ besitzt, spalten die Mischungen von Bromid und Jodid, die monosymmetrisch sind, vollkommen nach $a\{100\}$, und erst solche mit viel Jodid besitzen eine wenig vollkommene Spaltfläche $\rho\{\bar{1}01\}$; die asymmetrischen verhalten sich wie das Jodid; nur zeigten solche asymmetrische Mischungen, die in Allem dem Bromid ähnelten, keine markirte Spaltfläche.

Sowohl die monosymmetrischen Methylverbindungen, wie die entsprechenden Aethylverbindungen bilden gut charakterisirte isomorphe Reihen. Das Bromid steht in beiden Fällen zwischen dem Chlorid und Jodid, die zuweilen eine ungewöhnlich grosse Differenz in der Grösse ihrer Constanten zeigen; so ist β bei Methylchlorid $59^{\circ}49'$ und beim entsprechenden Jodid $57^{\circ}19'$, während das Verhältniss $a:b$ resp. 1,8788 und 2,1089 ist; auch die c -Axe wächst in ähnlicher Weise von 1,4060 bis 1,4806. Bei Aethylsulfidverbindungen sind die entsprechenden Variationen für $\beta = 86^{\circ}4'$ bis $89^{\circ}43'$, für die a -Axe von 1,5876 bis 1,4714 und für die c -Axe von 1,2610 bis 0,9885; in diesem Falle ist auch das Verhältniss $c:b$ beim Bromid ein wenig kleiner: 0,9824.

Von den Verbindungen des Platoäthylsulfins spaltet das Chlorid nach $c\{001\}$, das Bromid nach $\rho\{\bar{1}01\}$, während das Jodid keine Spaltfläche besitzt. Die isomorphen Mischungen besitzen mit dem Bromid ähnliche Cohäsionsverhältnisse.

Die optische Orientirung ist im Ganzen dieselbe; die erste negative Bisectrix steht senkrecht gegen die Spaltfläche oder, wo es eine solche nicht gibt, gegen $\rho\{\bar{1}01\}$.

Die übrigen homologen Platinverbindungen dieser Art sind rhombisch. Von Propylsulfidbasen sind nur Bromid (Nr. 14) und Jodid (Nr. 15) etwas näher charakterisierbar; an beiden herrschen die drei Pinakoide vor, dazu

kommen an jenem zwei prismatische Flächen, an diesem eine Pyramide; Formen, welche offenbar nicht entsprechende Indices besitzen, denn bei dem erstgenannten ist $a : b : c = 1,292 : 1 : 0,9222$ und bei letzterem $1,7443 : 1 : 2,0686$. Zu bemerken ist auch, dass die fraglichen Flächen nur an einem oder höchstens zwei Individuen beobachtet sind. Auf Isomorphismus deuten jedoch sowohl die gleiche Ausbildungsweise, wie die Mischkrystalle (Nr. 16) hin. Hier sind auch die chloroformhaltigen Benzylverbindungen (Nr. 38 und 39) zu erwähnen; beide monosymmetrisch mit folgenden Constanten:

Platobenzylsulfinchlorid: $85^{\circ} 7'$; $a : b : c = 0,7085 : 1 : 1,906$,

Platobenzylsulfinbromid: $87^{\circ} 50\frac{1}{2}'$; $a : b : c = 0,7382 : 1 : 1,9242$.

Suchen wir jetzt zu ermitteln, in welcher Beziehung die Platomethylsulfinverbindungen zu den höheren Homologen stehen, so ist von vornherein zu erwarten, dass ziemlich durchgreifende Differenzen zu Tage treten werden. Denn um vom Platomethylsulfinchlorid zu dem nächsten Homologen zu gelangen, muss ja in jeder von den vier Methylgruppen ein Wasserstoffatom durch Methyl ersetzt werden; es ist somit im Platoäthylsulfinchlorid eine vierfache Substitution geschehen. Dass nichtsdestoweniger ganz unverkennbare Aehnlichkeiten restiren, rührt offenbar daher, dass die Substitution so zu sagen ganz symmetrisch vorgeht.

Auffallend ist, dass an allen diesen rhombischen, monosymmetrischen oder asymmetrischen Körpern ein Prisma herrscht, dessen Winkel zwischen $102^{\circ} 58'$ und $118^{\circ} 33'$ liegt. An zwei rhombischen Jodiden, von Propyl und Isobutyl, treten freilich keine Prismen auf, sondern nur eine Pyramide von resp. $106^{\circ} 17'$ und $107^{\circ} 46'$, welche naturgemäss den an monosymmetrischen oder asymmetrischen Krystallen vorkommenden Prismen entsprechen können. Die Grösse jenes Prismenwinkels bedingt ein Axenverhältniss $a : b$, dessen kleinster Werth noch $1,256$ ist.

Bei der ersten Substitution von Methyl ändert sich bei den Bromiden — die einen gewissen Mittelwerth repräsentiren — der Axenwinkel β von $59^{\circ} 17'$ (Nr. 1, 3 und 4) bis $87^{\circ} 2'$ (Nr. 5, 7 und 8) und bei erneuter Substitution in normaler Stellung bis 90° (Nr. 11, 14 und 15) und bleibt so bei nochmaligem Einführen von Methyl (Nr. 27 und 28), das System ist bei diesen rhombisch geworden. Gleichzeitig ist die Länge der a -Axe immer kleiner geworden von $1,9711$ bis $1,5072$, $1,292$ und $1,256$ (bei Butylsulfinjodid); die c -Axe wird ebenfalls in ähnlichem Maassstabe verkürzt: von $1,4338$ bis $0,9824$ und $0,9222$; bei Butylsulfinjodid war diese Constante nicht zu ermitteln. Treten die vier Methyle in Isostellung ein, so bemerkt man anstatt des Ueberganges in ein mehr symmetrisches System, dass, wenn Chlorid oder Jodid vorliegt, ein asymmetrisches entsteht. Das Bromid ausgenommen haben also die Isopropylverbindungen schiefe Axen-

winkel erhalten. Das Verhältniss $a : b$ schwankt zwischen den entsprechenden Werthen vor der Substitution; ebenso ist auch die dritte Axe wenig geändert, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

	α	β	γ	$a : b : c$
Aethylsulfinchlorid	90°	86° 4'	90°	1,5876 : 1 : 1,2640
Isopropylsulfinchlorid	86 54'	84 30½'	89 58'	1,4473 : 1 : ?
Aethylsulfinbromid	90	87 2½'	90	1,5072 : 1 : 0,9824
Isopropylsulfinbromid	90	84 45½'	90	1,6543 : 1 : 0,9004
Aethylsulfinjodid	90	89 43'	90	1,4744 : 1 : 0,9885
Isopropylsulfinjodid	89 6	84 46½'	83 29	1,5826 : 1 : 1,8507

Dass die letztangeführte Zahl eigentlich halbirt werden muss, ist aus der früher beschriebenen Mischkrystallisation von Bromid und Jodid (S. 133) ersichtlich, deren Constanten sind:

$$\alpha = 89^{\circ} 44', \beta = 80^{\circ} 24', \gamma = 88^{\circ} 54\frac{1}{2}', a : b : c = 1,6765 : 1 : 0,9410.$$

Da in Isobutylsulfinverbindungen Methyl zum dritten Male eingeführt wird, können wir diesen Körper am Einfachsten als ein Methylderivat des Propyls betrachten*). In diesem Falle haben wir, da von den genannten Verbindungen nur das Jodid bekannt ist, dieses mit dem Propylsulfinjodid zu vergleichen. Beide sind rhombisch mit Constanten, die nicht grössere Abweichungen als bei isomorphen Körpern zeigen:

$$a : b : c \text{ bei Propylsulfinjodid } 1,7443 : 1 : 2,0686, \\ \text{Isobutylsulfinjodid } 1,7366 : 1 : 2,2322.$$

Gleichzeitig sind die beobachteten Flächen $a\{100\}$, $c\{001\}$ und $o\{111\}$ dieselben, sowie Spaltbarkeit und optische Orientirung. Bemerkenswerth ist also, dass hier, wo das Molekül verhältnissmässig gross ist, die Substitution von vier Methylradicalen keinen beträchtlichen Einfluss mehr ausübt. An dieser Stelle ist zu erwähnen, dass etwas Aehnliches auch betreffs der Einführung von Methyl in Normalstellung bei den Propylsulfinverbindungen existirt, denn das andere bekannte Haloidsalz des Propylsulfin, das Bromid, hat Habitus, Flächen und Constanten, die kaum weniger an Butyljodid erinnern. Beide sind rhombisch mit folgenden Constanten:

$$\text{Platopropylsulfinbromid } a : b : c = 1,292 : 1 : 0,9222, \\ \text{Platobutylsulfinjodid } - = 1,256 : 1 : ? ,$$

daher beide auch isomorph sein können.

Eine interessante Classe von Körpern, die leider nur einen Repräsentanten hat, bilden die gemischten Verbindungen. Das von Rudelius dargestellte Aethylpropylsulfinjodid (Nr. 17) steht in krystallographischer Be-

*) Wollte man Isobutylsulfid als methyloirtes Isopropylsulfid auffassen, so müsste das Methyl in der Kette zwischen C und S eingeschaltet werden.

ziehung dem Propyljodid sehr nahe; beide sind rhombisch mit den Axenverhältnissen:

$$\text{Nr. 17 } a : b : c = 1,7270 : 1 : 1,1729,$$

$$\text{Nr. 15 } a : b : c = 1,7443 : 1 : 2,0686.$$

Da Ausbildung (Epidothabitus), Spaltbarkeit und optische Orientirung gleich sind, dominiren offenbar die Propylgruppen in dem fraglichen Molekül. Mit der Aethylverbindung, deren Elemente:

$$\beta = 89^\circ 43', a : b : c = 1,1714 : 1 : 0,9885,$$

zeigt dieser Körper nur eine Aehnlichkeit in der Zone der Querflächen, insofern der Winkel $(101):(101)$ bei jenem $67^\circ 47'$, $(004):(101)$ bei diesem $67^\circ 31'$ beträgt.

Die Verhältnisse zwischen den β -Chloriden zeigt folgende Uebersicht:

	β	a	b	c
Aethylsulfinchlorid	$82^\circ 44'$	1,5567	1	1,2961
Propylsulfinchlorid	$89^\circ 52\frac{1}{2}'$	1,3773	1	0,69406
Isobutylsulfinchlorid	$48^\circ 9'$	1,5582	1	?

Die Methylverbindung ist als chloroformhaltig nicht aufgenommen.

Die dritte Modification der Propylchloridverbindung habe ich als γ -Chlorid beschrieben. Da durch Umkrystallisiren aus wasserhaltigem Alkohol ein rhombisches, mit dem Bromid und Jodid isomorphes Chlorid entsteht, halte ich jene für einen mit α -Chlorid physikalisch isomeren Körper. Derselbe weicht auch in der Farbe von den übrigen, sowohl den α - als den β -Chloriden ab. Von ganz derselben orangegelben Farbe und niedrigem Schmelzpunkt ist das oben beschriebene γ -Butylchlorid, welches ich demnach als eine Verbindung derselben Art betrachten muss. Beide sind asymmetrisch, aber leider sind an letzterem nur drei Flächen $c\{004\}$, $b\{040\}$ und $a\{100\}$ vorhanden; diese bilden folgende Winkel: $77^\circ 21'$, $65^\circ 38'$ und $87^\circ 27'$, während die vorherrschenden Flächen bei Propylchlorid $m\{110\}$, $q\{104\}$ und $a\{100\}$ $78^\circ 26'$, $67^\circ 56'$ und $52^\circ 47'$ mit einander bilden; beide Körper sind tafelförmig nach der zweiten Fläche.

Die Nitrite verhalten sich analog den Chloriden, was aus folgender Zusammenstellung der α -Verbindungen in Normalstellung hervorgeht:

$$\alpha\text{-Aethylnitrit, rhomb. } a : b : c = 0,8884 : 1 : 2,644$$

$$\alpha\text{-Propylnitrit, } - \quad - \quad 0,453 : 1 : ? = 1 : 2,208 : ?$$

$$\alpha\text{-Butylnitrit, } - \quad - \quad 0,898 : 1 : 2,069.$$

Auch hier ändert die erste Substitution in Isostellung die Axenwinkel gänzlich: α -Isopropylnitrit ist asymmetrisch mit folgenden Constanten:

$$\alpha = 83^\circ 55', \beta = 83^\circ 19\frac{1}{2}', \gamma = 89^\circ 24\frac{1}{2}' \text{ und } a : b : c = 0,6924 : 1 : ?.$$

Bei einer weiteren Einführung von Methyl in die Propylsulfidverbindung ist auch hier das System symmetrischer geworden, denn α -Isobutyl-

sulfinnitrit krystallisirt rhombisch. Die beiden β -Nitrite sind unvollständig bekannt und daher zu Vergleichen nicht brauchbar.

Der durchaus ähnliche Vorgang bei der Substitution in den Haloidverbindungen und Nitriten führt uns zu der Frage, ob ein Nitrit eine Structurähnlichkeit mit den Haloidverbindungen zeigt, oder welche Aenderung in der Krystallstructur eine Substitution von *ONO* anstatt *Cl* etc. hervorbringt. Um die Vergleichung zu erleichtern, seien hier die Constanten zusammengestellt:

α -Aethylchlorid, monos.	$\beta = 86^{\circ} 4'$	$a : b : c = 1,5876 : 1 : 1,2610$
α -Aethylnitrit, rhomb.		$a : b : c = 0,8884 : 1 : 2,644$
α -Propylbromid *), rhomb.		$a : b : c = 1,292 : 1 : 0,9222$
α -Propylnitrit, rhomb.		$a : b : c = 0,453 : 1 : ?$
α -Butyljodid *), rhomb.		$a : b : c = 1,256 : 1 : ?$
α -Butylnitrit, rhomb.		$a : b : c = 0,898 : 1 : 2,009.$

α -Isopropylchlorid $\alpha = 86^{\circ} 54'$, $\beta = 84^{\circ} 30\frac{1}{2}'$, $\gamma = 89^{\circ} 58'$,
 $a : b : c = 1,4173 : 1 : ?$

α -Isopropylnitrit $\alpha = 83^{\circ} 55'$, $\beta = 83^{\circ} 19\frac{1}{2}'$, $\gamma = 89^{\circ} 24\frac{1}{2}'$,
 $a : b : c = 1,6924 : 1 : ?$

α -Isobutylchlorid, rhomb.

α -Isobutylnitrit, rhomb.

β -Propylchlorid, monos.	$\beta = 89^{\circ} 52\frac{1}{2}'$	$a : b : c = 1,3733 : 1 : 0,69406$
β -Propylnitrit, monos.	$\beta = 71^{\circ} 3'$	$a : b : c = 0,7463 : 1 : ?$
β -Isobutylchlorid, monos.	$\beta = 48^{\circ} 9'$	$a : b : c = 1,5582 : 1 : ?$
β -Isobutylnitrit, monos.	$\beta = 47^{\circ} 48'$	$a : b : c = 1,5807 : 1 : ?$

Hieraus folgt, dass, wenn man die niedrigste bekannte Verbindung annimmt, die Nitrite in ihren Symmetrieverhältnissen mit den resp. Haloidsalzen übereinstimmen, und zweitens, dass die Substitution von *ONO* anstatt eines Haloids in den höheren Homologen immer kleinere Aenderungen der Krystallstructur bewirkt; endlich, dass einige Nitrite, wie die Verbindungen des Isopropyls und Isobutyls, mit den entsprechenden Haloidsalzen gänzlich isomorph sind.

Die Verbindungen von vierwerthigem Platin besitzen sämmtlich recht ähnliche Krystallformen. Bei solchen Sulfinbasen, von welchen beide Haloidsalze bekannt sind, kann man deutlich sehen, wie das Vorhandensein von vier Atomen Brom anstatt Chlor ganz bedeutende Aenderungen der Constanten, besonders wenn das Molekül kleiner ist, bewirkt: Aethylsulfinchlorid ist asymmetrisch mit folgenden Winkeln: $\alpha = 84^{\circ} 15'$, $\beta = 77^{\circ} 43'$ und $\gamma = 99^{\circ} 41'$, während das Bromid monosymmetrisch ist mit einer Axen-

*) Die Constanten des Chlorids sind nicht bekannt.

schiefe von $78^{\circ} 49'$; auch das Verhältniss der Axen $a : b$ ist ganz ungleich, nämlich $a : b : c = 4,9469 : 4 : 4,8564$ und $4,3944 : 4 : 4,3606$. Das Verhältniss $a : c$ ist jedoch ganz gleich. Aehnlich verhalten sich die beiden monosymmetrischen Propylbasen:

Propylsulfinchlorid $\beta = 76^{\circ} 47'$; $a : b : c = 4,4672 : 4 : 4,4944$,

Propylsulfimbromid $\beta = 72^{\circ} 53$; $a : b : c = 2,0462 : 4 : 2,2268$.

Die höchsten bekannten Homologen dieser Art, das Chlorid und Bromid des Isobutylsulfins, weichen sehr wenig von einander ab, denn beide sind monosymmetrisch mit folgenden Constanten:

Isobutylsulfinchlorid $\beta = 75^{\circ} 49'$; $a : b : c = 4,6406 : 4 : 4,0874$,

Isobutylsulfimbromid $\beta = 76^{\circ} 43$; $a : b : c = 4,6660 : 4 : 4,0684$.

Das Chlorobromid (Nr. 49) nähert sich jenem und das Bromochlorid (Nr. 59) am meisten dieser Verbindung.

Zum Vergleich der verschiedenen Homologen benutzen wir auch hier die Bromide; als ganz charakteristisch finden wir hier wieder ein Prisma von $107^{\circ} 36'$ bis $125^{\circ} 50'$. (Nur die einzige Verbindung des Isopropylsulfinjodids steht ganz isolirt mit dem Prisma $90^{\circ} 30'$.) Dazu tritt in allen diesen monosymmetrischen Körpern eine constante Axenschiefe von $72^{\circ} 53'$ bis $78^{\circ} 52'$; zugleich sind die Krystalle häufig prismatisch nach der b -Axe und die beobachteten Flächen nicht zahlreich: $a\{100\}$, $p\{110\}$, $r\{101\}$, $q\{101\}$ und $c\{001\}$; nur das oben erwähnte Isopropyljodid hat noch $q\{011\}$.

Für die morphotropen Aenderungen liefert folgendes Schema ein klares Bild:

Methylsulfimbromid $\beta = 78^{\circ} 52'$ $a : b : c = 4,7700 : 4 : 4,0412$

Aethylsulfimbromid $78^{\circ} 49$ $4,3944 : 4 : 4,3606$

Propylsulfimbromid $72^{\circ} 53$ $2,0462 : 4 : 2,2268$

Isopropylsulfinjodid $76^{\circ} 58$ $4,0357 : 4 : 0,7368$

Isobutylsulfimbromid $76^{\circ} 43$ $4,6660 : 4 : 4,0684$.

Dies zeigt, dass die Substitution von Methyl in Normalstellung, wenn das Molekül kleiner ist, grössere Aenderungen der Molekularstructur bewirkt, als bei den höheren Gliedern, denn nach der ersten Einführung von Methyl wird die a -Axe bis zu demselben Betrage verkleinert, als die c -Axe vergrößert; bei nochmaliger Substitution von Methyl resultirt die ähnliche Länge der a - und c -Axe; nur die b -Axe ist relativ kleiner geworden. Auffallend bei den Isoverbindungen ist erstens das ganz abweichende Isopropyljodid (dem vielleicht auch eine andere Constitution als den hier beschriebenen Platinverbindungen zukommt) und zweitens, dass nach dreifacher Substitution von vier Methylgruppen — die letzte in Isostellung — ein Product resultirt, Isobutylsulfimbromid, das in Allem an die Methylsulfinchloridverbindung erinnert.