Zur Kenntnis des Platintetrachlorids.

Von

A. MIOLATI.

Mit 3 Figuren im Text.

Inhalt: 1. Einleitung. — 2. Historisches. — 3. Die Leitfähigkeit der Lösungen. — 4. Acidimetrie der Lösungen. — 5. Neutralisation der Lösungen. — 6. Die Salze. — 7. Allgemeine Betrachtungen.

1. Einleitung.

Das von NORTON¹ entdeckte und von S. M. JÖRGENSEN² zuerst studierte Platintetrachlorid hat in der letzten Zeit die Aufmerksamkeit verschiedener Forscher³ auf sich gezogen. In der That findet man in der anorganischen Chemie wenige andere Substanzen, welche für die Konstitution der anorganischen Verbindungen ein ebenso großes theoretisches Interesse bieten könnten, da sie uns einerseits eine neue Funktion gewisser Metallhaloïdverbindungen illustriert und andererseits neue wichtige Anhaltspunkte zur Beurteilung der Konstitution der anorganischen Säuren liefert.

Die im folgenden mitgeteilte Untersuchung wurde seit langer Zeit begonnen, und wenn sie erst jetzt zur Veröffentlichung gelangt, so geschieht dies infolge der zahlreichen, zum Teil auch jetzt noch nicht überwundenen Schwierigkeiten, denen ich bei der Darstellung und der Analyse mancher Verbindungen begegnet bin. In Anbetracht der oben erwähnten neuen Publikationen über denselben Gegenstand will ich jedoch nicht mehr zögern, die bis jetzt erlangten Resultate mitzuteilen, obschon ich das erstrebte Ziel nicht ganz erreicht habe.

¹ *Journ. pr. Chem.* (1870) [2] 2, 469; (1872) 5, 365.

² *Ebenda* (1877) 16, 345.

³ F. KOHLRAUSCH, *Wied. Ann.* (1897) 63, 423; J. WAGNER, *Zeitschr. phys. Chem.* (1899) 28, 66; W. HITTORF und H. SALKOWSKI, *ebenda* 28, 546.

2. Historisches.

Nachdem NORTON gezeigt hatte, daß durch Einwirkung von 2 Mol. Silbernitrat aus Wasserstoffplatinchlorid ein wasserhaltiges Platintetrachlorid erhalten werden kann, war JÖRGENSEN der erste, welcher diese Verbindung näher untersuchte. Er studierte die Bedingungen seiner Bildung, das Verhalten beim Erhitzen und das Verhalten der Lösungen gegen Silbernitrat, Ammoniak und Chlorammonium. Er fand, daß das Silberchloroplatinat Ag_2PtCl_6 durch Erhitzen mit Wasser Chlorsilber abscheidet und eine Lösung liefert, welche nahezu das gesamte Platin enthält und beim Eindunsten Krystalle von $\text{PtCl}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ abscheidet. Diese Verbindung verliert beim Erhitzen bei 100° 4 Mol. Wasser, während das letzte Wasser erst bei höherer Temperatur und nur unter Zersetzung der Verbindung fortgeht. JÖRGENSEN nahm deshalb an, daß das letzte Molekül Wasser zur Konstitution der Verbindung gehöre, und er betrachtete diese demnach als eine Platinchlorwasserstoffsäure, in welcher zwei Atome Chlor durch ein Atom Sauerstoff ersetzt sind.

Die Verbindung verhält sich in der That wie eine Säure; mit Silbernitrat liefert sie ein Silbersalz, welches jedoch nicht der Formel $(\text{PtCl}_4\text{O})\text{Ag}_2$ entspricht, sondern 1 Mol. Wasser mehr enthält, d. h. nach der Formel $(\text{PtCl}_4\text{O})\text{Ag}_2 + \text{H}_2\text{O}$ oder $(\text{PtCl}_4(\text{OH})_2)\text{Ag}_2$ zusammengesetzt ist. Es stellt also das Silbersalz eine Platinchlorwasserstoffsäure dar, in welcher zwei Chloratome durch zwei Hydroxyle substituiert sind.

Wird das Silbersalz mit Salmiaklösung behandelt, so erhält man Platinsemidiaminchlorid, $\text{PtCl}_4(\text{NH}_3)_2$, indem sich das zuerst gebildete Ammoniumsalz nach der Gleichung

umsetzt.

Salzsäure führt das Platintetrachlorid in Wasserstoffplatinchlorid über; Salmiak und Chlorkalium scheiden aus der Lösung nur allmählich die entsprechenden Chloroplatinate, R_2PtCl_6 , ab; Ammoniak endlich bildet Platinsalmiak neben dem Oxychlorid $\text{PtCl}_2(\text{OH})_2$ oder $\text{H}_2(\text{PtCl}_2\text{O}_2)$ nach der Gleichung:

JÖRGENSEN glaubt deshalb, daß das Ammoniumsalz, welches direkt aus der Säure und Ammoniak entsteht, verschieden sei von

demjenigen, welches aus dem Silbersalz durch Ammoniumchlorid gebildet wird, da die Zersetzungsprodukte ganz verschieden sind.

Nach der Arbeit von JÖRGENSEN sind unsere Kenntnisse über das Platintetrachlorid wenig vermehrt worden.

ENGEL,¹ PULLINGER² und L. PIGEON haben uns mit verschiedenen Bereitungsweisen des wasserhaltigen und des wasserfreien Platintetrachlorids bekannt gemacht. Der letztere Forscher hat bei Gelegenheit seiner bemerkenswerten chemischen und calorimetrischen Untersuchungen über einige Haloidverbindungen des Platins³ auch die Existenz von Hydraten mit 7 und mit 4 Mol. Wasser nachgewiesen, aber durch andere Gesichtspunkte geleitet, hat er sich in seiner Untersuchung nicht mit den sauren Eigenschaften der wässrigen Lösungen von Platintetrachlorid beschäftigt. Dafs die wässrige Lösung von Platintetrachlorid als die einer Säure zu betrachten ist, wurde von KOHLRAUSCH⁴ nachgewiesen, indem er sich auf die Ergebnisse der Elektrolyse stützte. Beim Elektrolysieren mit schwachen Strömen erhält man nämlich an den Polen zuerst nur Wasserstoff und Sauerstoff. Die Ionen der leitenden Verbindung müssen demnach H_2 und $(PtCl_4O)$ oder $(PtCl_4OH)_2$ sein, welche dann in $PtCl_4$ und O , bzw. in $PtCl_4$, O und H_2O zerfallen.

Die Folgerungen von KOHLRAUSCH wurden von W. HITTORF und H. SALKOWSKI⁵ durch die Bestimmung der Überföhrungszahlen erhärtet.

Wenig zuvor hatte J. WAGNER⁶ in seinen Studien über die Reaktion zwischen Kaliumpermanganat und Salzsäure unter dem Einflufs von Katalysatoren Messungen über die elektrische Leitfähigkeit wässriger Platintetrachloridlösungen mitgeteilt.

Aus diesen Zahlen sowie aus dem Verhalten als Katalysator kam WAGNER ebenfalls zu dem Schlufs, dafs das Platintetrachlorid in wässriger Lösung nur als $H_2(PtCl_4O)$ bzw. $H_2[PtCl_4(OH)_2]$ enthalten sein könne und dafs es sich nur als solches an der Leitung beteilige.

¹ *Bull. Soc. Chim. Paris* (1888) **50**, 100.

² *Journ. Chem. Soc.* (1892) **61**, 422.

³ *Ann. Chim. Phys.* (1894) [7] **2**, 433.

⁴ l. c.

⁵ l. c.

⁶ l. c.

3. Die Leitfähigkeit der Lösungen.

Die elektrische Leitfähigkeit der wässerigen Lösungen von Platintetrachlorid ist durchaus nicht konstant. Sie ändert sich nicht nur rasch mit der Zeit, sondern die beobachteten Werte sind auch von der Verdünnung der ursprünglichen Lösung abhängig. Deshalb stimmen die zuerst von mir erhaltenen Zahlen nicht unter einander und auch nicht mit den von J. WAGNER mitgeteilten überein.

Ich führe zur Erläuterung des Gesagten einige Zahlenreihen an; sie beziehen sich auf die Temperatur von 25°. Die Normalität der Lösungen ist auf den Gehalt an PtCl_4 bezogen. Diese wie alle anderen im folgenden mitgeteilten Zahlen sind in SIEMENS-Einheiten ausgedrückt.

v	μ_1	μ_2	μ_3	μ_4	μ_5	Zahlen von WAGNER:	
32	152.6	—	205.0	199.6	186.0		
64	170.1	—	222.5	216.3	206.1	v	μ
128	189.6	197.5	242.0	236.2	227.0	100	183.4
256	210.6	220.1	264.4	256.8	251.4	200	203.4
512	229.8	240.5	285.1	277.1	270.1	400	234.9
1024	248.8	260.9	306.2	295.7	—	800	276.6
2048	262.4	271.2	—	—	—	1600	323.0

Die Lösungen 3, 4 und 5 hatten mehrere Monate bei gewöhnlicher Temperatur gestanden. Es ist klar, daß die Geschwindigkeit, mit der die Messungen und die Verdünnungen ausgeführt werden, einen großen Einfluß auf die Resultate haben muß, und es war folglich von Interesse, das Auflösen der festen Substanz ($\text{PtCl}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$), die Bestimmungen des elektrischen Widerstandes sowie alle anderen Operationen möglichst schnell auszuführen. Die niedrigsten Zahlen sind in diesem Falle die zuverlässigsten:

v	μ^1	Selenige Säure H_2SeO_3 , ²
32	102.2	92.3
64	132.4	120.0
128	168.1	154.0
256	207.7	191.0
512	246.0	231.0
1024	276.5	267.0

¹ Dem Vorschlag von F. KOHLRAUSCH entsprechend (*Wiedem. Ann.* [1898] 64, 417, 453), habe ich diese vor langem erhaltenen Zahlen auf $\text{Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ umgerechnet (Umrechnungsfaktor 1.066)

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{10^9 \eta} = v = 10^{-9} \varphi = \begin{array}{cccccc} 32 & 64 & 128 & 256 & 512 & 1024 \\ A & 108.9 & 141.1 & 179.2 & 221.4 & 262.2 & 294.7 \end{array}$$

² W. OSTWALD'S *Lehrbuch* 2, (1. Teil) 726.

Wie man sieht, laufen die so erhaltenen Zahlen speziell mit denen der selenigen Säure ganz parallel. Letztere Säure verhält sich, wie bekannt, in Bezug auf ihre Leitfähigkeit ganz wie eine einbasische Säure; würde man versuchen, die obige Zahlenreihe der selenigen Säure statt auf deren Molekular-, auf das Äquivalentgewicht zu beziehen, so liefse sie sich nicht mehr mit den Zahlenreihen anderer Säuren zur Deckung bringen.

Wie man daraus entnehmen muß, daß die selenige Säure sich in wässriger Lösung in die Ionen H und $(HSeO_3)$ spaltet, so muß man auch für die in den Platintetrachloridlösungen enthaltene Säure H_2PtCl_4O oder $H_2PtCl_4(OH)_2$ eine primäre Spaltung in die Ionen H und $(HPtCl_4O)$ bezw. $[HPtCl_4(OH)_2]$ annehmen.

Wie wir noch sehen werden, ist die Analogie mit der selenigen und mit ähnlichen Säuren nicht bloß auf das soeben Erörterte beschränkt, sondern ist eine viel weitgehendere.

Über die Ursache der Zunahme der Leitfähigkeit, welche die Lösungen von Platintetrachlorid zeigen, kann ich vorläufig nichts Bestimmtes aussagen. J. WAGNER, welcher diese Zunahme ebenfalls beobachtet hat, nimmt unter Vorbehalt eine Zersetzung in Chlorplatinsäure und ein chlorärmeres Produkt an. Dies ist auch nach meiner Ansicht die nächstliegende Annahme; sie wäre alsdann folgendermaßen zu formulieren:

und könnte ganz gut die Vermehrung der Leitfähigkeit verständlich machen, da die entstandene Platinchlorwasserstoffsäure für sich allein mehr leiten würde als die doppelte äquivalente Menge der ursprünglichen Säure.¹

¹ Obschon ich keine Leitfähigkeitsbestimmungen von Chlorplatinsäure gefunden habe, so glaube ich doch die erwähnte Folgerung ableiten zu können. Die Wärmetönung bei der Neutralisation spricht entschieden dafür. THOMSEN hat gefunden, „daß die Größe der Neutralisationswärme der Platinchloridwasserstoffsäure gleich derjenigen der starken Wasserstoffsäuren ist.“ 1 Mol. $PtCl_6H_2$ (gelöst) entwickeln mit 2 Mol. $NaOH$ (gelöst) 27216 cal., während 2 Mol. Natronhydrat mit 2 Mol. Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure eine Neutralisationswärme von etwa 27400 cal. geben und die Neutralisation von 2 Mol. NO_3H 27234 cal. entwickelt. Die Chlorplatinssäure muß also in Lösung fast vollständig dissoziiert sein, da die Neutralisationswärme für jedes Äquivalent Natron 136 K. beträgt, eine Zahl, welche derjenigen der Bildungswärme des Wassers aus den Ionen Hydroxyd und Wasserstoff nahe kommt. — Die Platincyanywasserstoffsäure $Pt(CN)_4H_2$, welche von WALDEN (*Zeitschr. phys. Chem.* [1888] 2, 49) gemessen wurde, hat bei einer Verdünnung von 32 Litern eine molekulare Leitfähigkeit von 705.8.

Die erwähnte Umsetzung findet in der That unter dem Einfluß des Ammoniaks statt, wie JÖRGENSEN schon gezeigt hat.¹ Nur ist dieselbe alsdann vollständig, weil das gebildete Chloroplatinat ausgefällt wird. Die umgekehrte Reaktion, d. h. die Rückbildung der Verbindung $[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]\text{H}_2$ aus der Chloroplatinsäure und $\text{PtCl}_2\text{O}_2\text{H}_2$ muß beim Einengen der Lösungen stattfinden, da ENGEL² das hydratisierte Platintetrachlorid aus Chlorplatinsäure und in der Kälte bereitetem Platinoxid dargestellt hat.

4. Acidimetrie der Lösungen.

Daß die wässerigen Lösungen des Platintetrachlorids eine Säure enthalten, geht nicht nur aus den Messungen der elektrischen Leitfähigkeit hervor, sondern kann auch aus dem Verhalten dieser Lösungen gegen Ätzalkalien bei Anwesenheit von Indikatoren geschlossen werden. Wenn zu einer wässerigen, mit etwas Phenolphthalein versetzten Platintetrachloridlösung Natronlauge oder Barytwasser hinzugesetzt wird, so tritt die rote Färbung dann auf, wenn man für 1 Molekül PtCl_4 nahezu zwei Äquivalente Alkali hinzusetzt hat.

Ich habe gesagt „nahezu“, weil die Titrierung keine scharfe ist, da die starke braungelbe Farbe der Lösung den Farbumschlag nicht sofort und leicht wahrnehmen läßt, so daß es unmöglich ist, mit einer sehr kleinen Menge Indikator wie üblich zu operieren.

Außerdem glaube ich aus dem im vorigen Paragraphen mitgeteilten sowie aus dem noch zu erwähnenden Verhalten der Platintetrachloridlösungen folgern zu können, daß man die charakteristische rote Färbung der Phenolphthaleinsalze beim Titrieren vor dem Hinzufügen von zwei Äquivalenten Alkali wahrnehmen würde, wenn die Lösung ganz farblos wäre. Wie die Neutralsalze der schwefligen und der selenigen Säure, sowie diejenigen der Chromsäure etwas hydrolytisch gespalten sind, so wird dies auch für die Salze der in den Platintetrachloridlösungen enthaltenen Säure der Fall sein.

Die nachfolgend mitgeteilten Zahlen lassen jedoch über die Basizität der Säure keinen Zweifel.

I. 5 ccm einer $\frac{1}{16}$ -norm. Lösung (die Normalität ist auf PtCl_4 bezogen) verbrauchten 5.95 ccm einer $\frac{1}{10}$ -norm. Natriumhydratlösung. Die Theorie verlangt 6.25 ccm.

¹ Nach HIRTORF und SALKOWSKI (l. c.) scheint auch das Kalihydrat ähnlich zu wirken.

² l. c.

II. Eine Lösung, welche 0.2054 g PtCl_4 enthielt, verbrauchte zur Neutralisation 12.05 ccm einer $\frac{1}{10}$ -norm. Natriumhydroxydlösung; daraus berechnet sich $\frac{1}{2}$ (0.03366) 12.05 = 0.2028 g PtCl_4 .¹

III. Eine Lösung, welche 0.4912 ccm PtCl_4 enthielt, wurde durch 13.4 ccm einer Barytlösung neutralisiert, die 0.0184 g $\text{Ba}(\text{OH})_2$ pro Kubikcentimeter enthielt. Setzt man nun $\text{PtCl}_4 : \text{Ba}(\text{OH})_2 = x : (0.0184) 13.4$, so berechnet sich der Gehalt der Lösung zu 0.4852 g PtCl_4 .

IV. Eine Lösung von 0.4912 g Platintetrachlorid ist durch 28.2 ccm einer $\frac{1}{10}$ -norm. Natronlösung neutralisiert worden. Der daraus berechnete Platintetrachloridgehalt ist $\frac{1}{2}$ (0.03366) 28.2 = 0.4746 g.

V. 10 ccm einer $\frac{1}{32}$ -norm. Lösung von PtCl_4 verbrauchten 6.32 ccm einer $\frac{1}{10}$ -norm. Natronlösung. Die Theorie erfordert 6.25 ccm.

Drückt man diese Resultate in Prozenten aus, so hat man:

I.	II.	III.	IV.	V.
95.3	98.7	98.8	96.6	101.1

Trotzdem, wie schon hervorgehoben wurde, die Zahlen nicht sehr gut stimmen, so lassen sie doch die Bibasizität der in der Platintetrachloridlösung enthaltenen Säure unzweifelhaft erscheinen. Es wäre von Interesse gewesen, außer dem Phenolphthalein auch andere Indikatoren, zumal Methylorange, zu verwenden; die Farbe der Lösungen machte die Ausführung solcher Versuche unmöglich. Ähnlich der Phosphor- und der Arsensäure, der schwefligen und der selenigen Säure hätte sich das Platintetrachlorid einbasisch titrieren lassen.

5. Die Neutralisation der Lösungen.

Um die bis jetzt mitgeteilten Resultate zu erhärten und zu bestätigen, habe ich untersucht, wie sich die elektrische Leitfähigkeit von Lösungen ändert, die stets dieselbe Menge PtCl_4 , dagegen eine immer wachsende Menge einer Basis enthalten. Ich habe also vermittelt der elektrischen Leitfähigkeit den Gang der Neutralisation der in den Platintetrachloridlösungen enthaltenen Säure genau verfolgt.

KOHLRAUSCH² ist der erste gewesen, welcher solche Versuche ausgeführt hat. Der Zusatz einer Base zu einer starken einwertigen Säure (dasselbe gilt auch für den umgekehrten Vorgang) muß, wie leicht ersichtlich ist, das Leitvermögen vermindern, weil die leicht beweglichen Ionen (OH) und H infolge der Wasserbildung verschwinden, während die weniger beweglichen Säureionen und Metallionen zurückbleiben. Bei einwertigen starken Säuren wird folglich

¹ Mol.-Gew. von PtCl_4 = 336.6.

² Wied. Ann. (1885) 26, 225.

der Neutralisationspunkt durch das kleinste Leitvermögen scharf markiert sein. So verhalten sich in der That die Salzsäure, die Salpetersäure und ähnliche Verbindungen. Ist dagegen die einwertige Säure sehr schwach, d. h. sehr wenig dissoziiert, so wird das Leitvermögen beim Zusatz einer Base vermehrt werden, weil durch die Salzbildung die Dissoziation vergrößert wird. Der Punkt der Neutralisierung wird in diesem Falle nicht durch ein Minimum der Leitfähigkeit charakterisiert sein, sondern von diesem Punkte ab wird im allgemeinen die Zunahme der Leitfähigkeit, welche durch eine bestimmte Menge zugefügter Base (oder Säure) hervorgerufen wird, einen anderen Wert zeigen als vorher. Bei der graphischen Darstellung des Vorganges wird man also beim Neutralisationspunkt eine Richtungsveränderung der Linie, welche die Änderung der Leitfähigkeit darstellt, zu verzeichnen haben. So verhält sich, wie D. BERTHELOT¹ gezeigt hat, die Essigsäure.

Betrachten wir nun auch das Verhalten der zweibasischen Säuren etwas näher, indem wir versuchen, die verschiedenen Grenzfälle vorausszusehen und zu charakterisieren. Dies ist leicht, wenn wir das kryoskopische Verhalten und das Leitvermögen der verschiedenen zweibasischen Säuren ins Auge fassen. Eine zweibasische Säure kann sich verhalten entweder wie die Vereinigung zweier starker einbasischer Säuren (z. B. die Schwefelsäure) oder wie die Vereinigung von zwei schwachen einbasischen Säuren (z. B. die Tellursäure), oder endlich wie wenn sie aus einer starken und einer schwachen einwertigen Säure gebildet wäre (z. B. die schweflige Säure). Sind die beiden sauren Wasserstoffatome der zweibasischen Säure stark dissoziiert, d. h. nähern sich die i -Werte 3, dann wird man bei dem allmählichen Zusatz eines Alkalis ein Minimum des Leitvermögens beobachten, gerade wenn man zu der Säure zwei Äquivalente Alkali hinzugefügt hat. So verhält sich nach W. R. WHITNEY² die Schwefelsäure und nach von mir ausgeführten und später zu veröffentlichenden Bestimmungen auch die Selensäure. Wenn dagegen die beiden sauren Wasserstoffe sehr wenig dissoziiert sind, d. h. wenn die i -Werte von der Einheit nicht sehr entfernt sind, wird das Verhalten demjenigen schwacher einbasischer Säuren ähnlich sein, nur wird man im allgemeinen in der graphischen Darstellung zwei Richtungsänderungen beobachten können, die der Bildung des sauren und des neutralen Salzes entsprechen werden. Der

¹ *Ann. Chim. Phys.* (1891) [6] 24, 19.

² *Zeitschr. phys. Chem.* 20, 45.

letzte mögliche Grenzfall, welcher auch der häufigste zu sein scheint, wird von solchen zweibasischen Säuren dargestellt, für welche die i -Werte etwa zwei betragen, d. h. von solchen Säuren, die nur eines der sauren Wasserstoffatome stark elektrolytisch abdissoziieren, während das andere schwach saure Eigenschaften besitzt. In diesem Falle wird man ein Minimum des Leitvermögens beobachten, wenn zu der Säure 1 Mol. Alkali hinzugefügt worden ist und dann eine Zunahme, die aber eine Unstetigkeit zeigen wird in dem Punkt, welcher der Bildung des neutralen Salzes entspricht. D. BERTHELOT¹ hat gezeigt, daß z. B. die Phosphorsäure sich so verhält, was mit der Beobachtung übereinstimmt, daß die Phosphorsäure sich mit Methylorange einbasisch, mit Phenolphthalein zweibasisch titrieren läßt.²

Aus den in dem dritten und vierten Abschnitt mitgeteilten Ergebnissen konnte man leicht voraussehen, daß die in den Lösungen des Platintetrachlorids vorhandene Säure das zuletzt geschilderte Verhalten der zweibasischen Säuren besitzen würde. In der That hat der Versuch die Folgerungen der Theorie bestätigt.

1. Zu 1 ccm einer $\frac{1}{16}$ -norm. Lösung wurde eine bestimmte Anzahl Kubikcentimeter einer $\frac{1}{100}$ -norm. Natronlauge hinzugefügt und dann auf 25 ccm durch Wasser verdünnt. Von den so erhaltenen Lösungen wurde die spezifische Leitfähigkeit bei 25° bestimmt. Die Ergebnisse sind in der kleinen Tabelle unten zusammengestellt. 1 ccm der $\frac{1}{16}$ -norm. PtCl_4 -Lösung entspricht 6.25 ccm (1 Mol.) resp. 12.5 ccm (2 Mol.) der $\frac{1}{100}$ -norm. Natronlösung.

ccm $\frac{1}{100}$ -norm. NaOH	Spez. Leitfähigkeit in SIEMENS	Mol. NaOH pro 1 Mol. PtCl_4
0	0.610	0.00
1	0.519	0.16
2	0.436	0.32
3	0.357	0.48
4	0.296	0.64
5	0.262	0.80
6	0.235	0.96
7	0.247	1.12
9	0.302	1.44
10	0.342	1.60
12	0.403	1.92
15	0.619	2.40
17	0.778	2.72

¹ *Ann. Chim. Phys.* (1893) [6] 28, 5.

² JOLY, ebenda (1885) [6] 5, 137; ENGEL, ebenda (1886) [6] 8, 573; GEISSLER, *Pharm. Centralbl.* (1894) 15, 145.

Die Fig. 1 stellt den Neutralisationsvorgang mit grosser Deutlichkeit graphisch dar.

2. Es wurde der Versuch mit einer etwa 4 mal konzentrierteren Platintetrachloridlösung wiederholt, die Ergebnisse waren dieselben.

cm $\frac{1}{100}$ -norm. NaOH	Spez. Leitfähigkeit in SIEMENS	Mol. NaOH auf 1 Mol. PtCl_4
0	1.421	0.000
1	1.227	0.171
2	1.011	0.342
3	0.832	0.514
4	0.710	0.685
5	0.595	0.856
6	0.579	1.028
7	0.656	1.199
8	0.720	1.370
10	0.900	1.712
11	0.985	1.883
12	1.109	2.056
15	1.669	2.568

Die Lösung enthielt 0.04912 g PtCl_4 pro Kubikcentimeter; zu 1 ccm dieser Lösung wurde diesmal eine gewisse Anzahl Kubikcentimeter einer $\frac{1}{40}$ -norm. Natronlösung hinzugefügt und dann wieder auf 25 ccm verdünnt. Die Resultate sind in vorstehender Tabelle zusammengestellt.

Die Resultate dieser Tabelle sind in Fig. 2 graphisch dargestellt.

Die beiden ausgezeichneten Punkte entsprechen den theoretisch berechneten, da in der That 1 ccm der angewandten Lösung 5.84 ccm (1 Mol.) resp. 11.68 ccm (2 Mol.) der $\frac{1}{40}$ -norm. Natronlösung entspricht.

3. Die beiden Knicke, welche dem sauren und dem neutralen Salz entsprechen, treten noch deutlicher hervor, wenn man statt Natronlauge eine Ammoniaklösung anwendet. Man beobachtet zuerst eine Abnahme des Leitvermögens, bis das erste Wasserstoffatom neutralisiert ist, dann nimmt die Leitfähigkeit zu, bis auch das zweite Wasserstoffatom neutralisiert ist, und endlich bleibt die Leitfähigkeit auch beim weiteren Hinzusetzen von Ammoniak nahezu konstant, weil, wie bekannt, das Ammoniumhydroxyd wenig dissoziiert ist und

ccm $\frac{1}{100}$ -norm. NH_3	Spez. Leitfähigkeit in SIEMENS	Mol. NH_3 auf 1 Mol. PtCl_4
0	0.711	0.00
1	0.651	0.16
2	0.547	0.32
3	0.478	0.48
4	0.419	0.64
5	0.373	0.80
6	0.338	0.96
7	0.342	1.12
8	0.379	1.28
10	0.458	1.60
11	0.503	1.76
12	0.531	1.92
13	0.536	2.08
15	0.540	2.40
17	0.540	2.72
20	0.548	3.20

folglich auch wenig leitet. Die angewandte PtCl_4 -Lösung war $\frac{1}{32}$ -normal. Zu 2 ccm derselben wurden eine bestimmte Anzahl

Kubikcentimeter $\frac{1}{100}$ -norm. Ammoniaklösung hinzugefügt und das Ganze auf 25 ccm gebracht.

Die 2 ccm der Platintetrachloridlösung entsprechen 6.25 ccm (1 Mol.) bzw. 12.5 ccm (2 Mol.) der angewandten Ammoniaklösung.

In der Fig. 3 sind die mitgeteilten Ergebnisse graphisch dargestellt.

Die Resultate dieser Neutralisationsversuche lassen nur die Interpretation zu, daß in der Platintetrachloridlösung eine zweibasische Säure enthalten ist, von welcher nur eines der zwei vertretbaren Wasserstoffatome stark saure Eigenschaften besitzt.

Diese Schlusfolgerung wurde auch durch die Untersuchung der Lösungen anderer anorganischer Säure bestätigt.¹ Die Chromsäure, die schweflige, die selenige, die phosphorige Säure verhalten sich ganz wie die erwähnte platinhaltige Säure. Für einige der genannten Säuren war schon, entweder durch das thermochemische oder durch das elektrische und acidimetrische Verhalten eine Verschiedenheit in der Stärke der beiden sauren Wasserstoffatome konstatiert worden.

VI. Die Salze.

Für die Charakterisierung der in der Platintetrachloridlösung befindlichen Säure war es von Interesse zu versuchen, neue Salze darzustellen.

JÖRGENSEN hat aus der sauren Lösung mittels Silbernitrat ein Silbersalz dargestellt und analysiert. Es ist schon im Anfange dieses Aufsatzes erwähnt worden, dafs man aus der Zusammensetzung dieses Salzes für die Säure die Formel $\{PtCl_4(OH)_2\}_2H_2$ ableiten muß, während das bei 100° beständige Hydrat, welches durch Erhitzen an der Luft nicht ohne Zersetzung entwässert werden kann, die Formel $PtCl_4 \cdot H_2O$ oder $(PtCl_4O)H_2$ besitzt.

HITTORF und SALKOWSKI haben das Silbersalz von JÖRGENSEN von neuem analysiert und die von diesem Forscher gegebene Zusammensetzung bestätigt.

Eine Bestimmung hat mir dasselbe Resultat gegeben.

0.4031 g Substanz, im Wasserstoffstrom geglüht, gaben 0.2829 g Rückstand.

Gefunden:	Berechnet für	
	$PtCl_4(OH)_2Ag_2$:	$(PtCl_4O)Ag_2$:
70.18	70.03	72.24

Das von JÖRGENSEN studierte Verhalten der wässerigen Platintetrachloridlösungen gegen Ammoniak liefs es sehr wenig wahrscheinlich erscheinen, Alkalisalze der Säure in festem Zustand erhalten zu können. In der That haben HITTORF und SALKOWSKI beim Versuch, das Kaliumsalz darzustellen, Kaliumplatinchlorid und einen braunen Rückstand ($PtCl_2O_2H_2$?) erhalten. Die mit 2 Mol. Natron versetzte $PtCl_4$ -Lösung liefs beim Eintrocknen über Schwefelsäure eine braune Masse zurück, die zu einer genauen Untersuchung wenig

¹ Über die Ergebnisse dieser Untersuchung werde ich bald berichten. Studiert wurden bis jetzt die schweflige, die selenige, die tellurige, die phosphorige und die arsenige Säure, ferner die Chrom-, Arsen-, Molybdän-, Selen-, Tellur-, Bor-, Jod- und Überjodsäure.

einladend war; die Existenz eines neutralen Natronsalzes in der Lösung läßt sich jedoch durch Leitfähigkeitsversuchen leicht nachweisen.

Ich habe Mischungen von PtCl_4 -Lösungen und Natronlauge so hergestellt, daß sie in 32 Liter ein Äquivalentgewicht des neutralen Natriumsalzes $\frac{1}{2}(\text{PtCl}_4(\text{OH})_2\text{Na}_2)$ enthielten. Die bei 25° angeführten Leitfähigkeitsbestimmungen gaben die folgenden Zahlen, die das Mittel mehrerer Bestimmungsreihen sind.

v	μ^1	μ^∞
32	86.40	111.4
64	90.20	111.2
128	93.30	109.3
256	97.03	109.0
512	103.4	111.4
1024	105.8	111.8

Die Differenz $\mu_{1024} - \mu_{32} = 19.4$ beweist, daß in der Lösung das Neutralsalz einer zweibasischen Säure enthalten ist, denn es ist bekannt, daß die Leitfähigkeitszunahme der äquivalenten Salzlösungen zwischen den Verdünnungen $v=32$ Liter und $v=1024$ Liter etwa 10 Einheiten für jedes Natriumatom beträgt.

Die dritte Kolonne enthält die Werte des Leitfähigkeitsmaximums, die man mittels einer Tabelle von BREDIG² aus den für die einzelnen Verdünnungen beobachteten Leitfähigkeitswerten berechnen kann. Der Mittelwert ist 110.7, woraus sich die Wanderungsgeschwindigkeit von $\frac{1}{2}\{\text{PtCl}_4(\text{OH})_2\}$ gleich $110.7 - 49.5^3 = 61.5$ berechnen läßt.

Ich habe ferner versucht, das Kupfer-, das Zink- und das Cadmiumsalz darzustellen, aber ohne befriedigende Resultate zu erhalten. Zu diesem Zweck habe ich auf eine konz. Lösung von Platinchlorid die frisch gefällten Hydrate der erwähnten Metalle im Überschuß und bei gelinder Erwärmung einwirken lassen. (Unter denselben Bedingungen werden auch die Karbonate leicht zersetzt.) Nach einer gewissen Zeit wurde das überschüssige Hydrat abfiltriert und die Lösung über Schwefelsäure ins Vakuum gestellt. In keinem der drei untersuchten Fälle schied die Masse Krystalle ab, sondern sie trocknete zu einem teigigen, braunen, aber klaren Gummi ein. Diese Rückstände waren alle in Wasser und Alkohol äußerst leicht lös-

¹ Siehe Anmerkung auf S. 448

$v=10^{-3}\varphi=$	32	64	128	256	512	1024
Δ	92.1	96.1	99.5	103.4	110.1	112.8

² *Zeitschr. phys. Chem.* (1894) **13**, 198.

³ Wanderungsgeschwindigkeit des Natriumions.

lich, sie enthielten Platin, Chlor und das dem angewandten Hydrat entsprechende Metall.

Ich habe versucht, zwei dieser rückständigen Massen, die cadmium- und die zinkhaltige, weiter zu reinigen. Sie wurden deshalb in absolutem Alkohol aufgelöst und die Lösung mit trockenem Äther versetzt. Es schieden sich chamois-gelbe Flocken ab, die, rasch filtriert und mit Äther nachgewaschen, samt dem Filter auf Phosphorsäureanhydrid ins Vakuum gestellt wurden. Das Filtrat war in beiden Fällen stark platinhaltig. Nach kurzer Zeit ballten sich die Niederschläge wieder zu einem Gummi zusammen, das aber am folgenden Tage hart und spröde geworden war, so dafs es sich leicht pulvern liefs.

Ich habe diese Pulver analysiert und folgende Resultate erhalten.

Zinkverbindung.

I. 0.4500 g Substanz wurden in essigsaurer Lösung mit Magnesiumband reduziert und gaben 0.1805 g Platin. Im Filtrat wurde das Chlor bestimmt und 0.5240 g Chlorsilber gewogen.

II. 0.5794 g Substanz, reduziert wie oben, gaben 0.2313 g Platin.

Werden diese Resultate in Prozenten ausgedrückt, so erhält man:

Gefunden:		Berechnet für	
		$\{PtCl_4(OH)_2\}Zn + 3H_2O:$	$\{PtCl_4(OH)_2\}Zn:$
Pt = 40.0	39.9	39.8	44.7
Cl = 28.7	—	28.9	32.5

Cadmiumverbindung.

0.5547 g Substanz wurden mit Magnesiaband in essigsaurer Lösung reduziert, wobei sie 0.2211 g Platin lieferten. Die von Platin abfiltrierte Flüssigkeit wurde in zwei Hälften geteilt, in der einen wurde das Chlor, in der anderen das Cadmium bestimmt. Es wurde somit 0.3406 g Chlorsilber und 0.0840 g Cadmiumsulfid erhalten.

Drückt man diese Resultate in Prozenten aus, so hat man:

Gefunden:	Berechnet für $PtCl_4(OH)_2Cd:$
Pt = 39.9	40.4
Cl = 30.4	29.4
Cd = 23.7	23.2

Die Resultate der Analyse beider Verbindungen müssen mit grosser Vorsicht aufgenommen werden. Die Eigenschaften der analysierten Substanzen erlaubten keine gründliche und sichere Reinigung, ferner konnte man auch wenig an den Bereitungsbedingungen ändern, so dafs eine Wiederholung der Versuche keinen grossen Wert haben konnte.

Durch doppelten Umsatz konnte ich blofs zwei Salze, ein Thallium- und ein Bleisalz, erhalten, die aber nicht normal zusammengesetzt sind.

Thallosalz.

Eine wässerige Lösung von Platintetrachlorid wurde mit der Auflösung eines Thallosalzes versetzt. Ich habe am Anfang eine Mischung von Thalloacetat und überschüssigem Natriumacetat angewandt, um eine eventuelle Hydrolyse des sich bildenden Salzes durch freie Mineralsäuren zu vermeiden; ich fand dann, dafs man auch mit Thallosulfat oder Thallonitrat ganz gute Resultate erhält. Der Niederschlag wird rasch und möglichst vollständig von der Flüssigkeit getrennt, mit wenig kaltem Wasser rasch gewaschen, darauf mit Alkohol und Äther behandelt. Das über Schwefelsäure getrocknete Pulver ist von chamois-gelber Farbe, wie überhaupt alle Salze derselben Säure mit farblosem Metallionen, und in Wasser unlöslich; es wird aber beim längeren Stehen in Berührung mit demselben, zumal bei Gegenwart freier Säure, teilweise zersetzt, wie man aus der Färbung, welche die Lösung annimmt, ersehen kann. Behufs Analyse dieses Salzes habe ich zuerst versucht, wie es NILSON bei der Analyse des Thallochloroplatinits PtCl_4Ti_2 gemacht hat, das Salz durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure in Platin und Thallosulfat überzuführen. Allein die Zersetzung erfolgt wahrscheinlich bei einer zu hohen Temperatur, so dafs ein Teil des Thalliums verloren geht. Um Thallium, Platin und Chlor zu trennen und zu bestimmen, kann man verschieden verfahren. Will man z. B. Platin und Thallium bestimmen, so giebt man das Salz in ein Porzellanschiffchen und glüht dasselbe zuerst im Wasserstoffstrom, dann im Salzsäurestrom. Letztere Operation ist notwendig, weil nur so das Platin frei von Thallium erhalten werden kann. Letzteres sammelt sich als Chlorid zum Teil am Ende des Rohres, zum Teil geht es in die vorgelegten Wasser enthaltenden U-Röhren über. Das Chlorid wird dann gesammelt, in Jodid übergeführt und gewogen. Reduziert man das Salz durch Aluminium und verdünnte Schwefelsäure unter schwachem Erwärmen oder mit alkalischer Natriumformiatlösung, so ist das Platin stets thalliumhaltig, wie aus den die Bunsenflamme grün färbenden Dämpfen hervorgeht. Wenn man so verfahren hat, mufs das Platin, vor dem Wägen, lang und stark geglüht werden. Mit diesem Reduktionsverfahren erhält man aber das gesamte Chlor in Lösung, so dafs es sich leicht bestimmen läfst.

I. 0.8507 g Substanz hinterließen nach dem Glühen im Wasserstoff- und Salzsäurestrom 0.2412 g Platin.

II. 0.8574 g Substanz, mit Natriumformiat reduziert, gaben 0.2476 g Platin und 0.7340 g Chlorsilber.

III. 0.6428 g Substanz, in Wasserstoff- und Salzsäurestrom geglüht, hinterließen 0.1825 g Platin und 0.4718 g Jodthallium.

IV. 0.9696 g Substanz wurden mit Aluminiumpulver und verdünnter Schwefelsäure reduziert und lieferten 0.2785 g Platin und 0.8365 g Chlorsilber.

Drückt man diese Analysenresultate in Prozenten aus, so hat man:

	Gefunden:				Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	für $\text{Pt}_2\text{Cl}_3\text{Ti}_3\text{O}_4\text{H}_5$:
Pt	= 28.35	28.88	28.42	28.72	28.75
Cl	= —	21.16	—	21.33	20.93
Tl	= —	—	45.26	—	45.21

Wie man sieht, kann das Salz durch Vereinigung eines Moleküls neutralen und eines Moleküls sauren Salzes entstanden gedacht werden.

In der Litteratur habe ich vergebens nach analogen Thalliumsalzen gesucht. Mit ihm vergleichbar ist nur ein Salz der Unterphosphorsäure (H_2PO_3 oder $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$) und zwar $\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.¹

RAMMELSBURG² hat ausser dem neutralen und dem halbgesättigten Thallohypophosphat $\text{Ti}_4\text{P}_2\text{O}_6$ und $\text{Ti}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6$ auch ein Salz von der Zusammensetzung $2\text{Ti}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 + \text{Ti}_4\text{P}_2\text{O}_6$ dargestellt. Jedoch ist die Formel dieses Salzes mit der des von mir gefundenen nicht vollkommen analog. Ob die in der Platintetrachloridlösung enthaltene Säure der Unterphosphorsäure analog ist oder nicht, kann ich vor der Hand noch nicht entscheiden, da man von der letzteren Säure nicht einmal weiss, ob ihr die einfache oder die doppelte Formel zukommt.

Ich habe die Verbindung $\text{Pt}_2\text{Cl}_3\text{O}_4\text{H}_5\text{Ti}_3$ mit einer Auflösung von Thalliosulfat auf dem Wasserbade einen Tag lang digeriert. Die Flüssigkeit blieb farblos und die Substanz unverändert, wie die folgende Platinbestimmung bewiesen hat.

0.8306 g Substanz gaben nach dem Glühen im Wasserstoff- und im Salzsäurestrom 0.2352 g Platin oder in Prozenten 28.32.

¹ DAMMER, *Handbuch* II, 2. Teil 175.

² Berliner Akademie 1891, S. 369.

Daraus muß man schließen, daß die analysierte Verbindung unter den innegehaltenen Bedingungen einzig und allein gebildet wird.

Bleisalz.

Versetzt man eine Lösung von Platintetrachlorid mit einem Bleisalz, so erhält man eine chamois-gelbe Fällung. Die Fällung ist jedoch nicht quantitativ, denn die Flüssigkeit bleibt stets stark gelbbraun gefärbt. Wird die Fällung mit einer Mischung von Blei- und Natriumacetat vorgenommen, so ist das Resultat nicht besser. Die erhaltenen Niederschläge wurden mit kaltem Wasser gewaschen, bis es fast farblos durchging, dann mit Alkohol gespült und endlich über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet. Sie hatten jedoch keine konstante Zusammensetzung, die Analysen wichen sehr erheblich von einander ab; nur einige Male wurden Zahlen erhalten, die annähernd mit denjenigen stimmen, welche die Formel $\text{PtCl}_4(\text{OH})_2\text{Pb}$ erfordert.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 33.7	36.7 35.6
Cl = 24.5	21.9 —
Pb = 35.8	35.6 36.0

Um ein Salz von konstanter Zusammensetzung zu erhalten, mußte ich das Wasser möglichst ausschliessen. Deshalb habe ich eine Lösung von $\text{PtCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in gewöhnlichem, starkem Alkohol, mit einer ebenfalls alkoholischen kalten Bleiacetatlösung gefällt. Die Fällung ist nahezu quantitativ, denn die Flüssigkeit wird fast farblos. Es wurde filtriert, mit Alkohol gewaschen, bis die Waschflüssigkeit kein Blei mehr enthielt und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Das Pulver besitzt die gewöhnliche bräunlich-gelbe Farbe und hat bei der Analyse Zahlen geliefert, welche mit der Formel $\text{PtCl}_4(\text{OH})_2\text{Pb} + \text{Pb}(\text{OH})_2$ stimmen.

Zum Zweck der Analyse habe ich das Salz durch Magnesiumband und verdünnte Essigsäure unter gelindem Erwärmen zersetzt, das Platin abfiltriert und in der vom Platin befreiten Lösung das Blei und das Chlor bestimmt.

I. 0.6944 g Substanz, wie oben beschrieben behandelt, gaben 0.1636 g Platin, 0.5117 g PbSO_4 und 0.4813 g Chlorsilber.

II. 0.8757 g Substanz gaben 0.2094 g Platin und 0.6865 g Bleichromat.

Dies entspricht:

Gefunden:	I.	II.	Berechnet für $\text{PtCl}_4(\text{OH})_2\text{Pb} + \text{Pb}(\text{OH})_2$:
Pt	= 23.56	23.91	23.80
Pb	= 50.44	50.21	50.56
Cl	= 17.13	—	17.32

Beim Versetzen der alkoholischen Platintetrachloridlösung mit einer ebenfalls alkoholischen Uranylacetatlösung habe ich die Abscheidung eines pulverförmigen, ziegelrot gefärbten Körpers beobachtet. Die mit ihm in Berührung stehende Lösung war noch stark platinhaltig. Das abfiltrierte, mit Alkohol (worin es löslich war) und Äther gewaschene und über konzentrierter Schwefelsäure im Vakuum getrocknete Pulver erwies sich aber uranfrei und zeigte einen Platin- und einen Chlorgehalt, welche mit der Formel $\text{PtCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ stimmten.

0.6024 g Substanz, mit Magnesiumband und Essigsäure reduziert, lieferten 0.2847 g Platin und 0.8400 g Chlorsilber.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	= 47.66	47.3
Cl	= 34.7	34.5

Ein Hydrat dieser Zusammensetzung wurde, wie am Anfang schon erwähnt worden ist, von ENGEL erhalten.

VII. Allgemeine Betrachtungen.

Als wichtigstes Ergebnis dieser Untersuchung ist der experimentelle Beweis anzusehen, daß das Platintetrachlorid die Funktion eines Säurenhydrids besitzt. Durch Vereinigung mit Wasser entsteht aus ihm eine zweibasische Säure, deren Eigenschaften und Eigentümlichkeiten wir oben kennen gelernt und besprochen haben.

Was die Frage nach der Formel der freien Säure betrifft, so hat die vorliegende Untersuchung keinen neuen entscheidenden Anhaltspunkt gebracht, und wir haben nur das von JÖRGENSEN zuerst dargestellte Silbersalz, welches für die vorliegende Frage einen reellen Wert besitzt. Es scheint mir, daß die Zusammensetzung und die Eigenschaften dieses Silbersalzes schon genügen, um zwischen den Formeln $(\text{PtCl}_4\text{O})\text{H}_2$ und $(\text{PtCl}_4(\text{OH})_2)\text{H}_2$ zu wählen, da die Unlöslichkeit des Salzes in Wasser, und die Thatsache, daß die Silbersalze fast immer krystallwasserfrei sind, nicht zu Gunsten der Formel $(\text{PtCl}_4\text{O})\text{Ag}_2 + \text{H}_2\text{O}$ sprechen. Gegen den Einwand, den man erheben konnte, daß eine Verbindung „ $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ “ in festem Zustande nicht bekannt sei, kann man das von NILSON beobachtete Verhalten der wässerigen Lösungen der Platochlorwasserstoffsäure gegenüberstellen.¹ Durch Zersetzung des Baryumchloroplatinits mit Schwefelsäure hat NILSON eine Lösung der freien Säure erhalten; diese Säure, welche nach

¹ *Journ. pr. Chem.* (1877) [2] 15, 290.

der Zusammensetzung ihrer Salze 2 Mol. Salzsäure mit 1 Mol. PtCl_2 verbunden, enthalten sollte, verliert beim Eindampfen ihrer Lösung im Vakuum und bei gewöhnlicher Temperatur die Hälfte der Salzsäure und liefert Krystalle von der Formel $\text{PtCl}_3\text{H}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Beim Eindampfen der Platintetrachloridlösungen würde nun etwas ähnliches vor sich gehen, da das Wasser, welches sich an PtCl_4 addiert, prinzipiell dieselbe Rolle spielt, wie die Salzsäure, welche sich mit PtCl_2 oder PtCl_4 vereinigt. Es sei auch daran erinnert, daß FIGÉON¹ durch Erhitzen von Platinchlorwasserstoffsäure im Vakuum auf Wasserbadtemperatur und bei Gegenwart von geschmolzenem Kalihydrat, eine Verbindung $\text{PtCl}_4\cdot\text{HCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ erhalten hat. Jedenfalls ist die Stabilität des aus dem Platintetrachlorid und Wasser entstandenen sauren Komplexes weit geringer als die des Radikals der Platinchlorwasserstoffsäure und der Chloroplatinate.

Um die aus Platintetrachlorid und Wasser sich bildende Säure rationell zu benennen und sie gleichzeitig mit den anderen sauren, chlorhaltigen Verbindungen des vierwertigen Platins in Beziehung zu setzen, könnte man sie sämtlich auf die Platinsäure $\text{PtO}_3\text{H}_2\cdot x\text{aq}$ zurückführen, indem man sie aus letzterer durch Substitution von Sauerstoff durch Chlor entstanden denkt; im Namen könnte man gleichzeitig die Zahl der an Stelle des Sauerstoffes eingetretenen Chloratome bezeichnen. So würde man die gewöhnliche Platinchlorwasserstoffsäure PtCl_6H_2 , Hexachlorplatinsäure, oder kurzweg, wie dies schon manchmal geschieht, Chlorplatinsäure nennen, weil sämtliche Sauerstoffatome der Platinsäure durch Chlor substituiert sind. Unsere Verbindung $[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]\text{H}_2$ wäre demnach die Tetrachlorplatinsäure und ihre Salze wären als Tetrachloroplatinate zu bezeichnen. Die von JÖRGENSEN erhaltene, in Wasser lösliche Verbindung $\text{PtCl}_2\text{O}_2\text{H}_2$, könnte entweder als eine Dichloroplatinsäure oder als dessen Anhydrid aufgefaßt werden. Ferner sind noch zwei Verbindungen bekannt, die sich von einer Monochlorplatinsäure ableiten. Durch Zusatz von überschüssigem Kalkwasser zu wässriger Chlorplatinsäure entsteht im Dunkeln kein, im Sonnenlicht sehr rasch ein weißer oder gelbweißer, pulveriger Niederschlag, der die Zusammensetzung $2\text{CaO}\cdot\text{Pt}_2\text{O}_3\text{Cl}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ besitzt.²

Die Formel dieser Verbindung kann auch folgendermaßen geschrieben werden $[\text{PtCl}(\text{OH})_5]\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$, womit sie sich den anderen

¹ l. c.

² HERSCHEL, *Ann. Chem. Pharm.* 3, 317; J. WEISS und BÖBEREINER, ebenda 14, 18, 252; JOHANNSEN, ebenda 155, 204.

chlorhaltigen Verbindungen anschliesst. JOHANNSEN hat auch eine analoge Baryumverbindung erhalten, die aber weniger Wasser enthält, $\text{Pt}_4\text{Ba}_4\text{Cl}_4\text{O}_{10} + 11\text{H}_2\text{O}$ oder $(\text{PtCl}(\text{OH})_5)_4\text{Ba} + \frac{1}{4}\text{H}_2\text{O}$.

Es wäre natürlich wünschenswert, dass das Studium dieser seit langem bekannten und nahezu vergessenen Verbindungen wieder aufgenommen würde.

Endlich möchte ich noch zwei andere Platinverbindungen erwähnen, die mit der Tetrachlorplatinsäure in Beziehung gebracht werden könnten. Der von SCHÜTZENBERGER erhaltene Körper¹ $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ erscheint als der Äthylester der Tetrachlorplatinsäure $\{\text{PtCl}_4(\text{OH})_2\}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und das Platinsemidiaminchlorid $\text{PtCl}_4(\text{NH}_3)_2$ könnte als das Amid der Tetrachlorplatinsäure aufgefasst werden, da es analog den anderen Amiden, nach JÖRGENSEN, wie am Anfang dieser Abhandlung bemerkt worden ist, aus dem Ammoniumsalz durch Wasserabspaltung entsteht.

Das interessante Verhalten, als Säureanhydrid zu fungieren, ist nicht blofs auf das Platintetrachlorid beschränkt; HITTORF und SALKOWSKI haben dieselbe Eigenschaft, obschon weniger ausgesprochen, auch für das Goldtrichlorid nachgewiesen und ich zweifle nicht daran, dass auch Chloride anderer Metalle der Platingruppe dasselbe Verhalten zeigen werden.

Gemeinschaftlich mit Herrn cand. chem. J. BELLUCCI bin ich damit beschäftigt, andere der Tetrachlorplatinsäure analoge Platinverbindungen darzustellen, um zu untersuchen, ob die Substitution der Chloratome durch andere Radikale zu beständigeren Verbindungen führt.

¹ *Ann. Chim. Phys.* [4] **21**, 350.

Rom, Istituto Chimico, September 1899.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. November 1899.