Über die Hexaoxyplatinsäure.

Von

I. BELLUCCI.

Bekanntlich haben die Untersuchungen von JÖRGENSEN¹, KOHL-RAUSCH², WAGNER³, HITTORF, SALKOWSKI⁴ und MIOLATI⁵ sicher festgestellt, daß das Platinchlorid PtCl_4 sich mit zwei Molekeln Wasser verbinden kann, um die zweibasische Säure $[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]\text{H}^2$ zu bilden, in ganz analoger Weise, wie aus den Verbindungen desselben mit zwei Molekeln Salzsäure die gewöhnliche Chlorplatinwasserstoffsäure $[\text{PtCl}_6]\text{H}^2$ entsteht, in dem, wie ersichtlich, beide Hydroxyle durch zwei Chloratome ersetzt werden.

Ganz ähnlich wie Platintetrachlorid verhalten sich Platintetrabromid⁶ und Tetrajodid⁷, welche unter Verbindung mit zwei Molekeln Wasser die betreffenden Säuren

bilden.

Aus dem obenerwähnten Verhalten von Platinchlorid gegen Wasser und teilweise aus der Existenz einiger Chlorplatinverbindungen, über deren Konstitution noch eine große Unsicherheit herrschte, nahm MIOLATI als wahrscheinlich an, daß eine Reihe Säuren existiere, die von der Hexachlorplatinsäure $[\text{PtCl}_6]\text{H}^2$ ausgehend, unter stufenweiser Ersetzung der Chloratome durch ebensoviele Hydroxyle, bis

¹ *Journ. prakt. Chem.* [2] **16** (1877), 345.

² *Wied. Ann.* **63** (1897), 423.

³ *Zeitschr. phys. Chem.* **28** (1899), 66.

⁴ *Zeitschr. phys. Chem.* **28** (1899), 546.

⁵ *Z. anorg. Chem.* **22** (1900), 445.

⁶ *Z. anorg. Chem.* **26** (1901), 222.

⁷ *Gazz. chim. ital.* **33** (1903), 147.

zur Oxyplatinsäure $[\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{H}^2$ gelangen würde. Hier ist die ganze Reihe zusammengestellt:

Später wurde die Existenz fast aller Stufen der Reihe experimentell bestätigt. Die Hexachlorplatinsäure war seit lange bekannt,¹ und nach der Tetrachlorplatinsäure $[\text{PtCl}^4(\text{OH})^2]\text{H}^2$ wurde die Pentachlorplatin- $[\text{PtCl}^5(\text{OH})]\text{H}^2$,² und dann die Monochlorplatinsäure $[\text{PtCl}(\text{OH})^5]\text{H}^2$ ³ identifiziert; später auch die Bichlorplatinsäure $[\text{PtCl}^2(\text{OH})^4]\text{H}^2$.⁴ Es fehlte nur die Trichlorplatinsäure $[\text{PtCl}^3(\text{OH})^3]\text{H}^2$ und die letzte Stufe der Reihe, die Platinsäure $[\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{H}^2$.

In einer früheren Mitteilung habe ich (loc. cit.) die Monochlorplatinsäure $[\text{PtCl}(\text{OH})^5]$ beschrieben. Die nahe Verwandtschaft, durch welche diese mit der Hexaoxyplatinsäure verbunden ist, besonders in Anbetracht ihrer Bildungsweise, ließen mir zweckmäßig scheinen, die letztere einer eingehenden Untersuchung zu unterwerfen, auch in der Hoffnung, ein wenig mehr Licht über das Gebiet der Platinate verbreiten zu können, worüber bis heute nur wenige und ungenaue Kenntnisse vorliegen. So konnte ich feststellen, daß dem Hydrat $\text{PtO}_2, 4\text{H}_2\text{O}$ die Formel der zweibasischen Säure $[\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{H}^2$ zukommt, so daß es in der Tat die letzte Stufe der obenerwähnten Reihe Chlorplatinsäuren bildet. In der vorliegenden Mitteilung erstatte ich über die Ergebnisse meiner hierauf bezüglichen Untersuchungen Bericht. Zugleich schicke ich hier die wenigen Tatsachen, welche uns bis heute über die Platinate bekannt sind, voraus.

Historischer Teil.

J. W. DÖBEREINER⁵ erhielt durch eine dem Sonnenlicht ausgesetzte Mischung einer Chlorplatinwasserstoffsäurelösung PtCl^6H^2 mit

¹ WEHNER, *Pogg. Ann.* **131** (1867), 441.

² MIOLATI und BELLUCCI, *Z. anorg. Chem.* **26** (1901), 209.

³ BELLUCCI, *Gazz. chim. Ital.* **33** (1903), 134.

⁴ MIOLATI und PENDINI, *Z. anorg. Chem.* **33** (1903), 254.

⁵ *Pogg. Ann.* **28** (1833), 181.

überschüssigem, kohlensaurem Natrium einen chromgelben Niederschlag, in dem er 0.5—1% Chlor fand, und betrachtete ihn als Natriumplatinat $\text{Na}_2\text{O}, 3\text{PtO}_2$.

Bald darauf nahmen FR. WEISS und FR. DÖBEREINER¹ das Studium des Natriumplatinats wieder auf und stellten fest, daß es gar kein Chlor, sondern nur Platinoxyd, Natron und Wasser enthielt: sie ermittelten die Formel $\text{Na}_2\text{O}, 3\text{PtO}_2, 6\text{H}_2\text{O}$.

TOPSÖE² erhielt durch Auskochen einer Lösung von Chlorplatinwasserstoffsäure PtCl^6H^2 mit überschüssigem Barytwasser das Platinat $\text{PtO}_3\text{Ba}, 4\text{H}_2\text{O}$. Es sei hier bemerkt, daß sich zahlreiche Chemiker³ nach BERZELIUS mit der Wirkung der Wärme oder des Sonnenlichtes auf Mischungen von Chlorplatinwasserstoffsäure mit überschüssigem Kalk- oder Barytwasser beschäftigt haben; jedoch stimmen die Ergebnisse durchaus nicht miteinander überein. In einer früheren Mitteilung,⁴ in der ich die Wirkung der erdalkalischen Salze auf die Chlorplatinwasserstoffsäure PtCl^6H^2 , unter Einfluß des Sonnenlichtes, untersucht habe, konnte ich erweisen, daß unter solchen Bedingungen niemals Platinate entstehen, sondern immer chlorhaltige Produkte und zwar die Salze der Monochlorplatinsäure $[\text{PtCl}(\text{OH})^5]\text{H}^2$, der vorletzten Stufe der obenerwähnten Reihe von Säuren. Weshalb auch die Existenz des Baryumplatinats, von TOPSÖE, unzweifelhaft auszuschließen ist.

Endlich ist auch daran zu erinnern, daß G. ROUSSEAU,⁵ indem er eine Mischung z. B. von Baryumchlorid oder -bromid mit Baryt und Platinchlorid, einige Stunden lang bei 1100° erhitzte, kristallisierte Ba- und Na-Platinate gewonnen hat. Je nach der größeren oder geringeren Alkalinität erhielt er folgende Salze: $\text{PtO}_2, \text{BaO}; 2\text{PtO}_2, 3\text{BaO}$.

Sehr unbedeutend sind, wie man sieht, die Kenntnisse, die man bis heute über die Platinate besitzt; denn von den auf nassem Wege gewonnenen Salzen, auf welche ich in der vorliegenden Mitteilung mich beschränken werde, bleibt nur das wenig sichere

¹ *Ann. d. Pharm.* 14 (1835), 18.

² *Berichte* 1870, 462.

³ BERZELIUS, *Ann. chim. phys.* [1] 87 (1813), 126. — HERSCHEL, *Ann. Pharm.* 3 (1832), 337. — J. W. DÖBEREINER, *Pogg. Ann.* 28 (1833), 180. — W. und FR. DÖBEREINER, *Ann. d. Pharm.* 14 (1839), 18. — FR. DÖBEREINER, *Ann. d. Pharm.* 14 (1835), 252. — JOHANSEN, *Ann. d. Pharm.* 155 (1870), 204. — TOPSÖE, *Ber.* 1870, 462.

⁴ *Gazz. chim. Ital.* 33 (1903), 134.

⁵ *Compt. rend.* 109 (1889), 144.

Platinat Na_2O , 3PtO_2 , $6\text{H}_2\text{O}$ von WEISS und DÖBEREINER übrig, dessen Formel bis heute in den Lehrbüchern den einzigen bekannten auf nassem Wege gewonnenen Platinattypus vorstellt.

Experimenteller Teil.

Das Hydrat PtO_2 , $4\text{H}_2\text{O}$ wurde nach der von FRÉMY beschriebenen Methode dargestellt, und zwar durch langes Auskochen einer bestimmten Menge Chlorplatinsäure PtCl_6H_2 mit einer überschüssigen Lösung Natriumhydroxyd zu 10%. Die rotgelbe Färbung der platinischen Lösung geht in eine goldgelbe Farbe über. Die so hergestellte Platinatlösung wird mit Wasser verdünnt, dann bei gewöhnlicher Temperatur mit Essigsäure neutralisiert, und so gewinnt man einen weißgelblichen Niederschlag, der sich auf den Boden des Gefäßes absetzt.

Der Niederschlag wird durch Dekantation ausgewaschen: aber nach einigen Auswaschungen wird die Absetzung sehr schwierig, und der Niederschlag kann nicht auf einem Filter eingesammelt werden, weil er auch durch das dichteste Filter geht. Um ihn von der Flüssigkeit abzuscheiden, wurde eine kräftige elektrische Zentrifugalmaschine angewendet: in solcher Weise sammelt sich der Niederschlag sehr gut auf dem Boden der Röhre und die Flüssigkeit kann sehr leicht dekantiert werden. Sodann wurde der Niederschlag aus dem Röhrchen herausgezogen und wieder mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur andauernd geschüttelt: dann wieder durch die Zentrifugalmaschine von der Flüssigkeit abgetrennt. Dies Verfahren wurde mehrmals wiederholt; dann wurde der Niederschlag auf einer porösen Platte ausgebreitet und an der Luft getrocknet. So eingetrocknet, erstarrt er in festen, gelblichen, zerbrechlichen Massen, in Wasser unlöslich. In solcher Weise gereinigt, ist er vollkommen frei von Chloriden, enthält nur kleine Mengen Alkali. Die Analysen der Substanz führen zur Bestätigung der Formel PtO_2 , $4\text{H}_2\text{O}$. Um die an der Luft getrocknete Substanz zu analysieren, wurde ein bestimmtes Gewicht derselben in einem Strom trockener Luft geglüht; das sich entwickelnde Wasser in Chlorcalciumröhren eingesammelt und gewogen. Dann wurde der Platinrückstand zweimal gewogen vor und nach Entfernung der kleinen Verunreinigungen von kohlensaurem Natrium durch verdünnte Schwefelsäure. Wir stellen hier die analytischen Ergebnisse zusammen.

- I. 0.5328 g Substanz $\rightarrow$ 0.3545 g Pt $\rightarrow$ 0.8490 g Pt (nach der Auswaschung mit SO^4H^2 ; 0.0024 g $\text{Na}^2\text{O} = 0.45\%$).
 II. 0.5966 g Substanz $\rightarrow$ 0.3992 g Pt $\rightarrow$ 0.3914 g (idem; 0.0034 g $\text{Na}^2\text{O} = 0.57\%$) $\rightarrow$ 0.1404 g H^2O .

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$\text{PtO}^2, 4\text{H}^2\text{O}$:
Pt	65.49	65.61 %	65.20 %
H^2O	—	23.52 „	24.12 „

Die zwei oben erwähnten Analysen wurden auf zwei verschiedenen Präparate ausgeführt. Es ist fast unmöglich, auch durch langes und wiederholtes Auswaschen, das Alkali vollständig zu entfernen, und nie gelang es mir, das Hydrat $\text{PtO}^2, 4\text{H}^2\text{O}$ ganz im Alkali befreit darzustellen. LOTHAR WÖHLER¹ hat vor kurzem in einer sehr schönen Studie über die Platinoxide beobachtet, daß das Hydrat $\text{PtO}^2, 4\text{H}^2\text{O}$, auch einfach lange an der Luft gelassen, kleine Mengen Wasser langsam verliert. Kurze Zeit bei 100° gehalten, scheint es nur zwei Wassermolekeln zu entwickeln und in $\text{Pt}(\text{OH})^4$ überzugehen. Aber durch langes Stehenlassen bei 100° geht die Dishydratierung weiter. Mit dem Wasserverlust nimmt das Hydrat eine immer dunklere Färbung an, bis es ganz schwarz geworden ist. WÖHLER sagt, daß man durch dauerndes Erhitzen bei 100° oder wenig höher das Hydrat PtO^2H^2 gewinnt und daß es unmöglich ist, die letzte Molekel Wasser vollständig zu entfernen, auch wenn das Hydrat 24 Stunden lang bei 410° — 445° erhitzt wird, wodurch die Zersetzung von PtO^2 unter Sauerstoffverlust schon anfängt.

Die letzte Wassermolekel wird nur vollkommen entfernt durch die vollständige Zersetzung von Bioxyd im Platin und Sauerstoff.

Mit der fortschreitenden Dishydratation verliert das Hydrat immer mehr seine Löslichkeit in den Säuren und in den alkalischen Lösungen. Meine Untersuchungen haben hier nur die sehr sorgfältigen Forschungen WÖHLERS bestätigen können.

I. Das Hydrat $\text{PtO}^2, 4\text{H}^2\text{O}$, besonders wenn es frisch dargestellt und noch feucht ist, löst sich sehr leicht bei gewöhnlicher Temperatur in den wässerigen Lösungen von Natrium- oder Kaliumhydroxyd, wobei die letzteren eine gelbe Färbung annehmen. Bei langsamer Eindampfung solcher Lösungen auf dem Wasserbade in

¹ Z. anorg. Chem. 40 (1904), 436.

Platin- oder Silberschale gewinnt man goldgelbe Kristalle, die um so besser gebildet sind, je mehr die Lösung, woraus sie stammen, alkalisch ist. Wenn die Eindampfung der Lösung sehr schnell ausgeführt wird, gewinnt man einen fein kristallinischen, pulverigen, gelblichen Niederschlag. Deshalb sind, um schöne Kristalle zu erhalten, wiederholte Versuche erforderlich. Das Kalium- und das Natriumsalz sind in Wasser löslich, und die entstehenden Lösungen sind gelb gefärbt und reagieren stark alkalisch: dagegen sind sie unlöslich in Äthylalkohol. Sie werden durch Absaugung bei der Luftpumpe gereinigt, dann mit kleinen Mengen Wasser (um die in den kohlensauren Alkalien bestehenden Verunreinigungen zu entfernen), und dann mit Äthylalkohol bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion geschüttelt. Durch solches Verfahren kann man die beiden Salze rein gewinnen. Die Analysen der Salze, zuerst über Calciumchlorid dann bei 100° eingetrocknet, führen zu der Annahme, dafs sie als Salze der Säure $[\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{H}^2$ zu betrachten sind, und zwar, dafs ihnen die Formeln $[\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{K}^2$ und $[\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{Na}^2$, anstatt der entsprechenden PtO^3K^2 , $3\text{H}^2\text{O}$ und PtO^3Na^2 , $3\text{H}^2\text{O}$, auf Grund der im folgenden zu entwickelnden Beobachtungen, zuzuschreiben sind. Zuerst werde ich die Ergebnisse der auf die beiden Salze bezüglichen Analysen angeben. Die Substanz wurde bei Anwesenheit von Schwefelsäure geglüht: der Rückstand, aus Platin und alkalischem Sulfat bestehend, gewogen; dann nach vollständigem Auswaschen mit Wasser der Rückstand, jetzt nur mehr aus Platin bestehend, nochmals gewogen.

Kaliumsalz $[\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{K}^2$.

- I. 0.4658 g Substanz $\rightarrow$ 0.4576 g Pt + $\text{SO}^4\text{K}^2 \rightarrow$ 0.2396 g Pt.
 II. 0.4190 g Substanz $\rightarrow$ 0.4112 g Pt + $\text{SO}^4\text{K}^2 \rightarrow$ 0.2146 g Pt.
 III. 0.4094 g Substanz $\rightarrow$ 0.2114 g Pt.

	Gefunden:			Berechnet für $[\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{K}^2$:
	I.	II.	III.	
Pt + SO^4K^2	98.22	98.15	—	98.40 %
Pt	51.45	51.22	51.62 %	51.93 „
K	21.01	21.07	—	20.87 „

Natriumsalz $[\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{Na}^2$.

- I. 0.4528 g Substanz $\rightarrow$ 0.4444 g Pt + $\text{SO}^4\text{Na}^2 \rightarrow$ 0.2535 g Pt.
 II. 0.3734 g Substanz $\rightarrow$ 0.3653 g Pt + $\text{SO}^4\text{Na}^2 \rightarrow$ 0.2102 g Pt.
 III. 0.3738 g Substanz $\rightarrow$ 0.2116 g Pt.

	Gefunden:			Berechnet für $[\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{Na}^3$:
	I.	II.	III.	
Pt + SO^4Na^2	97.66	97.82	—	98.25 %
Pt	55.98	56.29	56.61 %	56.80 „
Na	13.52	13.47	—	13.44 „

Jetzt müssen wir die Wirkung der Wärme auf beide Platinate in Betracht ziehen. Wie schon gesagt, bei 100° verlieren die Salze, welche nach der Formel $\text{PtO}^3\text{Na}^2.3\text{H}^2\text{O}$ drei Molekeln Kristallwasser enthalten, nichts von ihrem Gewicht. Das Kaliumsalz fängt bei 160° Wasser zu verlieren an (nur 0.30 %), und bei 200° verliert es nur 0.37 % Gewicht, während es für $3\text{H}^2\text{O}$ 14.4 % berechnet wird. Aber schon bei 160° , womit die minimale Temperatur, bei der das Salz Wasser zu verlieren anfängt, bezeichnet wird, kann man in dem Salz das Vorhandensein von beträchtlichen Mengen Karbonat feststellen, deren Quantität mit dem Steigen der Temperatur reichlich zunimmt. Diese Tatsache zeigt deutlich, daß das Salz gar keine Spur Wasser ohne gleichzeitige Zersetzung verlieren kann, bei welcher das Salz sich in Platinoxid (oder Pt je nach der Temperatur) und in Kaliumhydroxyd spaltet. Hieraus läßt sich die Richtigkeit der Formel $[\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{K}^3$ herleiten, weil, wenn dem Salz die Formel $\text{PtO}^3\text{K}^2.3\text{H}^2\text{O}$ gehörte, müßte die Wirkung der Wärme es von Wasser befreien und es würde daraus das anhydridische Salz entstehen. Wenn man das Salz bei höherer Temperatur erhitzt, ohne es jedoch zu glühen, erhält man einen Rückstand von metallischem Platin, und Kaliumhydroxyd wird frei. Absoluter Äthylalkohol, mit welchem dieser Rückstand behandelt wird, zeigt eine starke alkalische Reaktion.

Ganz identisch verhält sich das Natriumsalz. Nur bei 150 — 160° fängt es an, merklich an Gewicht zu verlieren und bei 200° verliert es 2.50 %, während für $3\text{H}^2\text{O}$ 15.76 % berechnet wird. Auch in diesem Falle erscheinen in dem Salz schon bei 150 — 160° (d. h. der minimalen Temperatur, bei der es an Gewicht zu verlieren anfängt) starke Mengen von Karbonat, die zeigen, wie auch das Natriumsalz gar keine Spur Wasser verlieren kann, ohne sich in Platinoxid oder Platin und Natriumhydroxyd zu zersetzen. Eine schnellere Erhitzung des Natriumsalzes bei höherer Temperatur liefert große Mengen von Natriumhydroxyd und von metallischem Platin.

Es ist also ganz unmöglich, von den zwei Salzen auch nur kleine Mengen Wasser zu entfernen, ohne daß eine Zersetzung eintritt.

Hieraus folgt, daß das in den beiden Salzen vorhandene Wasser als Konstitutionswasser, welches die sechs Oxydrile bildet, und nicht als Kristallwasser, wie es die Formel $\text{PtO}^3\text{K}^2 \cdot 3\text{H}^2\text{O}$ bezeichnen würde, zu betrachten ist.

II. Folgende Tatsache spricht auch sehr günstig für die Formel $[\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{X}^2$. Die wässerigen Lösungen der erwähnten Salze, mit einer überschüssigen Silbernitrat- oder Thallionitratlösung behandelt, entfärben sich, während sich die betreffenden Silber- und Thallosalze in Form von amorphen, flockigen Niederschlägen (im Wasser unlöslich, weiß, schwachgelblich), bilden. Wenn dem Kaliumsalze die Formel $[\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{K}^2$ tatsächlich gehört, so müssen wir durch doppelte Umsetzung ein unlösliches, amorphes Silber- oder Thallosalz von der Zusammensetzung $[\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{X}^2$ gewinnen. Wenn dagegen die entsprechende Formel $\text{PtO}^3\text{K}^2 \cdot 3\text{H}^2\text{O}$ die richtige ist, erhält man ein Silber- oder Thallosalz von der Zusammensetzung PtO^3X^2 . Die im folgenden mitgeteilten Analysen, die auf dem Silber- und Thallosalz ausgeführt wurden, erwiesen, daß diesen Salzen die Formeln $[\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{Ag}^2$ und $[\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{Pt}^2$ wirklich gehören.

Das Silber- und das Thallosalz wurden aus der Lösung des Kaliumsalzes durch überschüssige Silber- resp. Thallionitratlösung ausgefällt; die Niederschläge mehrmals mit Wasser durch Dekantation ausgewaschen und auf einem Filter eingesammelt. Vor der Analyse wurden sie auf einer porösen Platte an der Luft, dann bei 100° eingetrocknet.

Silbersalz $[\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{Ag}^2$.

Eingetrocknet sieht es wie ein weißes, schwachgelbliches Pulver aus. Wird es längere Zeit dem Licht ausgesetzt, so nimmt es an der Oberfläche eine bräunliche Färbung an. Die Substanz wurde in einem Strom trockener Luft geglüht: das Wasser in Calciumchlorid-röhren eingesammelt und gewogen.

- I. 0.4934 g Substanz $\rightarrow$ 0.3934 g Pt + $\text{Ag}^2 \rightarrow$ 0.1896 g Pt.
- II. 0.4672 g Substanz $\rightarrow$ 0.3728 g Pt + $\text{Ag}^2 \rightarrow$ 0.1804 g Pt.
- III. 0.6306 g Substanz $\rightarrow$ 0.7056 g Pt + $\text{Ag}^2 \rightarrow$ 0.0702 g H^2O .

	Gefunden:			Berechnet für $[\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{Ag}^2$:
	I.	II.	III.	
Pt + Ag^2	79.72	79.79	80.18%	80.10%
Pt	38.44	38.61	—	38.00 „
Ag	41.31	41.18	—	42.10 „
H^2O	—	—	11.14 „	10.74 „

Thallosalz $[\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{TI}^2$.

Es sieht ganz wie das Silbersalz aus. Das Platin wurde von Thallium abgetrennt durch Erwärmung der Substanz in einem Strom Salzsäure und das flüchtige Thalliumchlorid in üblicher Weise eingesammelt. Der aus Platin bestehende Rückstand und das Thallium als Thalliumjodid wurden gewogen.

- I. 0.5100 g Substanz $\rightarrow$ 0.1418 g Pt $\rightarrow$ 0.4724 g JTI.
 II. 0.4966 g Substanz $\rightarrow$ 0.1388 g Pt $\rightarrow$ 0.4620 g JTI.

	Gefunden:		Berechnet für $[\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{TI}^2$:
	I.	II.	
Pt	27.81	27.96 %	27.63 %
TI	57.13	57.38 „	57.90 „

III. Daß die Formel $\text{PtO}^3\text{X}^2.3\text{H}^2\text{O}$ ungenau, dagegen die Formel $[\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{X}^2$ die richtige ist, kann man auch aus einer der möglichen Bildungsweisen dieser Salze herleiten. Wenn man eine Mischung von Chlorplatinsäure $[\text{PtCl}^6]\text{H}^2$ mit überschüssigem erdalkalischem Wasser dem Sonnenlicht aussetzt, so können daraus, wie ich vor kurzem nachgewiesen habe,¹ die Salze der Monochlorplatinsäure $[\text{PtCl}(\text{OH})^6]\text{H}^2$ entstehen. Unter solchen Bedingungen werden in der Säure $[\text{PtCl}^6]\text{H}^2$ durch die Wirkung des erdalkalischen Hydrats nur fünf der sechs Chloratome durch ebensoviele Oxydrile ersetzt. Setzt man jedoch Mischungen von Chlorplatinsäure $[\text{PtCl}^6]\text{H}^2$ mit überschüssigen Lösungen alkalischer Hydrate (Na, Li) dem Sonnenlicht aus, so erhält man Salze vom Typus $[\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{X}^2$, d. h. die stärkere Wirkung der alkalischen Hydrate ersetzt alle sechs Chloratome der Säure $[\text{PtCl}^6]\text{H}^2$ durch ebensoviele Oxydrile. In der Tat, wenn man die letzteren Mischungen mit Essigsäure ansäuert, nachdem sie auch nur einige Stunden lang bei hellem Tageslichte gestanden haben, fällt die Säure $[\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{H}^2$ reichlich aus. Andererseits erhält man bei Verdampfung derselben kristallische gelbliche Massen, die, gut gereinigt und von überschüssigem Alkali und alkalischem Chlorid befreit, sich bei der Analyse als Salze der $[\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{H}^2$ Säure ausweisen.

Dies ähnliche Verhalten der alkalischen und erdalkalischen Hydrate der Hexachlorplatinsäure PtCl^6H^2 gegenüber scheint mir,

¹ *Gazz. chim. Ital.* 33 (1903), 147.

die Konstitution der Platinate nach der Formel $[\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{X}'_2$ vorzüglich zu bestätigen.

IV. Bei Behandlung der Kalium-, Natrium-, Silber- und Thalloplatinate mit Essigsäure wird die ihnen zugrunde liegende Säure $[\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{H}^2$ wieder ausgefällt. Wenn den Platinaten anstatt der Formel $[\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{X}'_2$ die Formel $\text{PtO}^3\text{X}'_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ gehörte, so würde die Säure PtO^3H^2 gewonnen werden, nicht aber die Säure $[\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{H}^2$:

die einen weit höheren Hydratationsgrad besitzt, und deren Ursprung gar keine Erklärung finden könnte, wenn man annimmt, daß in den Platinaten drei Molekeln Wasser als Kristallwasser und nicht als Konstitutionswasser existieren.

Unter dem Einfluß der Wärme oder des Sonnenlichtes werden also durch die Wirkung der alkalischen Hydrate die sechs Chloratome der Chlorplatinsäure PtCl^6H^2 durch ebensoviele Oxydrile ersetzt: es entstehen daraus die Platinate, welche als Derivate der Säure $[\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{H}^2$ betrachtet werden können. Die Methode, welche die Platinate rein liefert und die auch die beste Ausbeute gewährt, besteht in einem langen Auskochen der Lösung der Säure PtCl^6H^2 mit überschüssigem Natriumhydroxyd. Es wäre dann nicht schwierig, die Kristallisation des Platinats hervorzurufen: es gelingt aber in diesem Falle nicht, das Platinat vom Alkalichlorid abzutrennen, weil zwischen ihrer Löslichkeit nur ein geringer Unterschied besteht, und die Ausbeute ist ganz minimal. Deshalb ist es viel bequemer, wie schon gesagt, aus der Lösung des Platinats bei gewöhnlicher Temperatur die Säure $[\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{H}^2$ auszufällen, den Niederschlag durch Dekantation aufs beste auszuwaschen, dann, nach Filtration, ihn im alkalischen Hydrate wieder zu lösen. Auch durch Wirkung von Kaliumhydroxyd, anstatt Natriumhydroxyd, auf die Säure PtCl^6H^2 wird zuerst das Kaliumchlorplatinat PtCl^6K^2 ausgefällt, welches sich dann durch sehr langes Auskochen mit einem starken Hydroxydüberschuß löst, um das Kaliumplatinat $[\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{K}^2$ zu bilden.

Die in Betracht gezogenen Platinate besitzen den Charakter wirklicher komplexer Salze. So ist das Kaliumplatinat $[\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{K}^2$ nicht nur, wie wir schon gezeigt haben, mit den metallischen Lösungen einer doppelten Umsetzung fähig, sondern es findet sich

auch in den wässerigen selbst verdünnten Lösungen normal dissoziiert. Dies ergibt sich aus den auf den Lösungen von Kaliumplatinat von mir ausgeführten Bestimmungen der äquivalenten Leitfähigkeit, indem ich, von der Verdünnung $v = 321$ ausgehend, bis $v = 1024$ l fortgeschritten bin. Diese Bestimmungen wurden bei 25° nach den bekannten Methoden gemacht. Die Mittelwerte mehrerer Reihen von Bestimmungen sind, in Ohm-Einheiten ausgedrückt, hier zusammengestellt. Die Werte, welche WALDEN¹ von Bestimmungen äquivalenter Leitfähigkeit auf der Lösung von Kaliumchlorplatinat PtCl^6K^2 erhalten hat, habe ich gegenübergestellt.

v	μ	μ_∞	μ	μ_∞
32	93.7	118.1	116.0	142
64	97.6	116.4	122.3	142.3
128	102.1	117.2	127.3	143.3
256	105.5	116.8	131.2	143.2
512	109.6	117.1	134.4	142.4
1014	113.6	117.4	137.3	142.3
	$\Delta = 19.9$		$\Delta = 21.3$	

Der Wert Δ deutet nach der bekannten Regelmäßigkeit von OSTWALD² und WALDEN³ an, daß das Kaliumplatinat $[\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{K}^2$ auch in sehr verdünnter Lösung als Salz einer bibasischen normal dissoziierten Säure existiert und keiner Hydrolyse (bei 25°) unterworfen ist, wie es auch aus der Tatsache hervorgeht, daß die Leitfähigkeitsbestimmungen auf Lösungen $n/32$ nach langen Zwischenräumen wiederholt immer zu denselben Werten führen. Das Platinat $[\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{K}^2$, und dasselbe gilt von den anderen Platinaten, verhält sich also, bezüglich der Beständigkeit, in ganz analoger Weise wie das Kaliumchlorplatinat $[\text{PtCl}^6]\text{K}^2$: beide sind nämlich als komplexe Salze zu betrachten.

In der dritten und fünften Reihe sind die Grenzwerte der äquivalenten Leitfähigkeit für die Salze $[\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{K}^2$ und $[\text{PtCl}^6]\text{K}^2$ berechnet: sie wurden von der betreffenden äquivalenten Leitfähigkeit

¹ Zeitschr. phys. Chem. 2, 76.

² Zeitschr. phys. Chem. 1, 75; 2, 843.

³ Zeitschr. phys. Chem. 1, 529; 2, 49.

hergeleitet auf Grund der bekannten empirischen Regel $\lambda_{\infty} = \lambda_v + n C_v$. Wenn man von den Grenzwerten der äquivalenten Leitfähigkeit der zwei Salze die Leitfähigkeit des Ions K (bei 25°) abzieht = 74.0, kann man die folgenden Überführungsgeschwindigkeiten der zwei Anione berechnen:

$$\frac{1}{2}[\text{PtCl}^6] = 68.6.$$

$$\frac{1}{2}[\text{Pt}(\text{OH})^6] = 43.1.$$

Die Überführungsgeschwindigkeit des $\frac{1}{2}[\text{PtCl}^4(\text{OH})^2]$ Anions der Tetrachlorplatinsäure $[\text{PtCl}^4(\text{OH})^2]\text{H}^2$ wurde von MIOLATI,¹ gleich 61.5 festgestellt, ein Mittelwert zwischen den beiden oben erwähnten, wie es für dieses, gemischte Chloratome und Oxydrile enthaltende Anion zu erwarten war.

Die große Beständigkeit des Platinats wird übrigens durch das Verhalten des Silbersalzes $[\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{Ag}^2$ klar dargelegt. Dieses Salz kann ohne Zersetzung mit Wasser erwärmt werden, während das Silberchlorplatinat $[\text{PtCl}^6]\text{Ag}^2$, wie bekannt,² in Berührung mit Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur sich zu zersetzen anfängt, so daß daraus die Tetrachlorplatinsäure $[\text{PtCl}^4(\text{OH})^2]\text{H}^2$ entsteht. In dieser Beziehung besitzt also das Anion $[\text{Pt}(\text{OH})^6]^-$ eine größere Beständigkeit als das Anion $[\text{PtCl}^6]^-$.

Die experimentellen Ergebnisse, auf Grund deren man den Platinaten die Formel $[\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{X}'_2$ anstatt der Formel $\text{PtO}^3\text{X}'_2, 3\text{H}^2\text{O}$ zuschreiben muß, wollen wir hier kurz zusammenfassen.

1. Das Natrium und das Kaliumplatinat $[\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{Na}^2$ und $[\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{K}^2$ erleiden bei 100°, auch wenn sie lange Zeit erhitzt werden, keinen Gewichtsverlust. Nur bei 150°—160° fangen sie an, merklich an Gewicht zu verlieren, aber bei derselben Temperatur, nämlich der minimalen, bei der Wasserentwicklung beginnt, spalten sich die Molekeln der zwei Platinate, infolgedessen sich Alkali, Platinoxyd oder metallisches Platin bilden. Sie zeigen also gar keine Neigung zu einem Übergang in den anhydrischen Typus $\text{PtO}^3\text{X}'_2$, wie zu erwarten wäre, wenn ihnen die Formel $\text{PtO}^3\text{X}'_2, 3\text{H}^2\text{O}$ gehörte.

2. Die Bildung aus dem Kaliumsalze durch doppelte Umsetzung ganz unlöslicher amorpher Salze (Ag und Th), welche die Formeln

¹ Z. anorg. Chem. 22, 458.

² NORTON, Journ. prakt. Chem. 2, 469; 5, 365. — JÖRGENSEN, Journ. prakt. Chem. 16, 345. — MIOLATI, Z. anorg. Chem. 22, 445.

$[\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{Ag}^2$ und $[\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{Ti}^2$ (bei 100° beständig) und nicht die Formeln PtO^3Ag^2 und PtO^3Ti^2 besitzen, die man hätte erhalten müssen, wenn dem Platinat die Formel PtO^3K^2 , 3 H^2O wirklich gehörte, d. h. drei Molekeln Kristallwasser mit ihm verbunden wären.

3. Ihre Bildungsweise. So gelangt man, wenn man von der Säure PtCl^6H^2 mit überschüssigen, erdalkalischen Wassern, unter Wirkung der Wärme oder des direkten Tageslichtes, ausgeht, zu den Salzen der Monochlorplatinsäure $[\text{PtCl}(\text{OH})^5]\text{H}^2$: ebenso erhält man von derselben Säure mit überschüssigen alkalischen Hydroxyden ausgehend, die Platinat, d. h. die Salze der Platinsäure $[\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{H}^2$.

4. Aus allen Platinaten (Na, K, Ag, Ti), mit Essigsäure behandelt, fällt die ihnen zugrunde liegende Säure $(\text{Pt}(\text{OH})^6)\text{H}^2$ aus.

5. Endlich spricht die Existenz der ganzen jetzt vollständigen Reihe von Säuren, welche zu Anfang der vorliegenden Mitteilung zusammengestellt sind, zu Gunsten der Formel $[\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{X}_2$.

Allgemeine Betrachtungen.

Die Hexaoxyplatinsäure $[\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{H}^2$ kann als ein Derivat der Hexachlorplatinsäure $[\text{PtCl}^6]\text{H}^2$, aus der sie tatsächlich entsteht, durch Ersetzung von sechs Chloratomen durch sechs Oxydrile unter Wirkung der alkalischen Hydroxyden, unter dem Einfluß der Wärme oder des Tageslichtes betrachtet werden. Die Platinat $[\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{X}_2$ können aber auch auf andere Weise entstehen: ein Punkt, den wir besonders erörtern müssen. Wir haben gesehen, daß die Platinsäure $[\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{H}^2$ wenn sie einige Stunden bei 100° gestanden hat, oder mehrere Tage im Vakuum auf Schwefelsäure gelassen ist, zwei Wassermolekeln verliert und in $\text{Pt}(\text{OH})^4$ d. h. in Platinhydroxyd übergeht. Das letztere löst sich nicht mehr in den Lösungen von Kalium- oder Natriumhydroxyd, aber es löst sich sehr leicht und vollständig im geschmolzenen Kalium- oder Natriumhydroxyd. Die Schmelze gibt mit Wasser behandelt, eine Lösung aus der, durch Neutralisation mit Essigsäure, die Säure $[\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{H}^2$ ausfällt, oder beim Eindampfen der gelben Lösung kristallisiert das Kaliumplatinat $[\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{K}^2$. Hieraus folgt, daß das Platinhydroxyd, wenn es in Kaliumhydroxyd gelöst wird, keine Salze vom Substitutionstypus $(\text{Pt}(\text{OX})^4; \text{PtO}^3\text{X}^2)$ hervorbringt, sondern, zu zwei Molekeln Kaliumhydroxyd addiert, ein komplexes Platinat:

bildet; in ganz analoger Weise wie das Platinchlorid PtCl^4 , zu zwei Molekeln Kaliumchlorid addiert, das Kaliumchlorplatinat:

erzeugt. So versteht man auch, warum das Platinat $[\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{K}^2$ nicht nur aus der Chlorplatinsäure PtCl^6H^2 , sondern auch aus PtCl^4 entstehen kann.

Von PtCl^4 ausgehend, erhält man¹, wenn man die Lösung von Kaliumhydroxyd darauf wirken läßt, zuerst das Hydroxyd:

und dieses löst sich sogleich im Überschufs von Kaliumhydroxyd, um das Platinat:

zu bilden. Wir wissen, daß das Kaliumchlorplatinat PtCl^6K^2 durch Wirkung von Kaliumchlorid auf die Hexachlorplatinsäure

entstehen kann. In diesem Falle haben wir eine einfache Umsetzung der sauren Wasserstoffatome. Aber im Falle der Wirkung von Kaliumchlorid auf das Platinchlorid PtCl^4

haben wir eine wirkliche Addition nebst Bildung eines komplexen Salzes.

Dasselbe gilt vom Kaliumplatinat $[\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{K}^2$. Dieses kann durch Wirkung von Kaliumhydroxyd auf die Hexaoxyplatinsäure:

entstehen, oder man kann es gewinnen durch Wirkung von Kaliumhydroxyd auf Platinhydroxyd:

Beide Verfahren laufen, wie ersichtlich, im Falle der Chlor enthaltenden, wie im Falle der Oxydril enthaltenden Produkte, ganz parallel: daher folgt die vollständige Äquivalenz der Oxydrile und der Chloratome hinsichtlich ihrer halogenischen Funktion und ihrer Fähigkeit komplexe Anionen zu bilden.

Das Platinchlorid kann auch als Chloranhydrid betrachtet werden: mit zwei Molekeln Wasser bildet es die Tetrachlorplatinsäure:

in ähnlicher Weise bringt es mit zwei Molekeln Chlorwasserstoffsäure die Hexachlorplatinsäure:

hervor. So entsteht auch aus der Verbindung von Platinhydroxyd $\text{Pt}(\text{OH})^4$ mit zwei Molekeln Wasser die Hexaoxyplatinsäure:

und bei Verbindung des ersteren mit zwei Molekeln Chlorwasserstoffsäure gewinnt man die Dichlorplatinsäure:

Diese ist, wie schon gesagt, vor einiger Zeit dargestellt worden, jedoch auf andere Weise, als ich es hier unternommen habe; die von mir aufgestellte Bildung läßt sich trotzdem, wenn sie auch noch nicht experimentell bestätigt ist, theoretisch gut erklären.

Daher ist das Platinhydroxyd nicht als ein Hydroxyd zu betrachten, welches, wie andere metallische Hydroxyde, auf nassem Wege Substitutionssalze erzeugen kann. Es ist dagegen als eine Art Anhydrid zu betrachten, welches sich in den Natrium- und Kaliumhydroxyden löst, um, unter Verbindung mit zwei Molekeln derselben, komplexe Platinate zu bilden. Die von mir dargestellten Platinate gehören dem Typus $[\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{X}'_2$ an; womit nicht ausgeschlossen ist, daß auch andere Platinate, z. B. vom Typus $\text{PtO}^3\text{X}'_2$ existieren können. Diese kann man z. B. auf trockenem Wege erhalten. So hat ROUSSEAU, wie schon gesagt, auf trockenem Wege ein Baryumplatinat PtO^3Ba , welches dem letztgenannten Typus angehört, dargestellt. Einige können vielleicht auch von den Platinaten $[\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{X}'_2$ durch Wärmewirkung abgeleitet werden:

wenn sie nicht durch die Wirkung der Wärme zersetzt werden (wie es in der Tat für die Natrium- und Kaliumplatinate geschieht).

Dies neue Verhalten der metallischen, saure Wirkung besitzenden Hydrate habe ich auch bei den Stannaten völlig bestätigt ge-

funden. Mit Herrn Dr. N. PARRAVAN habe ich eine Untersuchung ausgeführt, die namentlich auf die Konstitution der Stannate gerichtet war. Die kristallographischen Messungen des von mir dargestellten Kaliumplatinats, die von Dr. ZAMBONINI gütigst ausgeführt wurden, zeigen, daß es als isomorph mit dem von MARIGNAC kristallographisch untersuchten Kaliumstannat betrachtet werden kann.¹ Hier erwähne ich die Resultate, die mir Dr. ZAMBONINI, dem ich meinen besten Dank ausspreche, mitgeteilt hat.

Kristallsystem: rhomboëdrisch

$$(100) : (0\bar{1}0) = 74^{\circ}.50'.$$

Beobachtete Form $\{100\} = \{10\bar{1}1\}$. Die Form der Kristalle ist immer eine regelmäÙig entwickelte rhomboëdrische, jedoch mit mehr oder weniger gebrochenen und unebenen Flächen. Die Spaltbarkeit ist nach der Basis $\{111\} = \{0001\}$ hin schwierig und durchaus nicht leicht zu erhalten, weil die Kristalle ein wenig klastisch sind. Da das verfügbare Material spärlich war und die Kristalle nicht nur trübe sind, sondern auch an der Luft leicht verwittern, so konnte ich keine optischen Untersuchungen ausführen.

Das Kaliumsalz $[\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{K}^2$ ist mit dem entsprechenden, vor vielen Jahren von MARIGNAC beschriebenen Zinnsalze isomorph. In der Tat hat man:

$$\begin{aligned} (100) : (0\bar{1}0) &= 75^{\circ}.60' & \text{SnO}^3\text{K}^2.3\text{H}_2\text{O} & \text{ (MARIGNAC)} \\ &= 74^{\circ}.50' & [\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{K}^2. & \end{aligned}$$

Auch MARIGNACS Zinnsalz spaltet sich nach der Basis hin. Die zwei Salze zeigen in ihrem Habitus einige Verschiedenheiten; denn bei den Kristallen des Platinsalzes habe ich weder die Basis noch das inverse Rhomboëder beobachtet, während dieselben beim Zinnsalze häufig vorkommen.

Dieser Isomorphismus verbunden mit dem bekannten zwischen Kaliumchlorostannat SnCl^6K^2 und Kaliumchlorplatinat PtCl^6K^2 bestehenden Isomorphismus² und einige analoge Seiten des chemischen Verhaltens der Zinn- und Platinverbindungen haben uns zur Untersuchung der Konstitution der Stannate veranlasst.

Betrachtet man folgende Formeln:

¹ MARIGNAC, Oeuvres complètes I, p. 645.

² RAMMELSBERG, Handbuch kristallogr.-physik. Chemie 1881, S. 280.

so ist sehr wahrscheinlich, daß auch den Stannaten anstatt der Formel $\text{SnO}^3\text{X}'_2 \cdot 3\text{H}^2\text{O}$ die Formel $[\text{Sn}(\text{OH})^6]\text{X}'_2$ zuzuschreiben sei. In einer baldigen Mitteilung werden wir über unsere Untersuchungen berichten, die meine Voraussetzung vollständig bestätigt und uns auch für die Stannate die Formel $[\text{Sn}(\text{OH})^6]\text{X}'_2$ anstatt der früheren $\text{SnO}^3\text{X}'_2 \cdot 3\text{H}^2\text{O}$ festzustellen erlaubt haben.

Roma, Istituto di chimica generale della R. Università.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Januar 1905.