XXXIII. Chemisch-krystallographische Untersuchung der Chloro- und Bromoplatinate und -stannate der quaternären Ammoniumbasen.

Von

A. Ries in Bamberg.

(Mit 40 Textfiguren.)

Einleitung.

Von Salzen des alkylsubstituierten Ammoniums ist bereits eine sehr große Zahl beschrieben worden, ohne daß es gelungen wäre, einen wissenschaftlichen Angriffspunkt zur befriedigenden Deutung und Klärung der complicierten krystallographischen Verhältnisse, die hier obwalten, zu bekommen. Es sei hier erinnert an die von L. Wagner untersuchten Halogenide der substituierten Ammoniumbasen (diese Zeitschr. 1907, **43**, 148), an die von Weibull (diese Zeitschr. 1888, **14**, 116) beschriebenen Plato- und Platialkylsulfinchloride, ferner an die zahlreichen von Topsøe in Kopenhagen krystallographisch untersuchten Merkuriate, Cupriate und Chloroplatinate der Ammoniumbasen mit niedrigeren Radicalen (Topsøe, Öfvers. K. D. Vidensk. Selsk. Förh., Kopenhagen 1882. Ausz. diese Zeitschrift 8, 246).

Ein Hauptverdienst um die Kenntnis der Chloroplatinate der alkylsubstituierten Ammoniumbasen erwarb sich Herr Dr. J. A. Le Bel in Paris. Nachdem derselbe zahlreiche, noch nicht untersuchte Chloroplatinate primärer, secundärer und tertiärer Amine hergestellt und mir zur krystallographischen Untersuchung überlassen hatte, ließ mich der Genannte im Jahre 1904 durch Herrn Groth einladen, auch die zahlreichen von ihm dargestellten Tetraalkylderivate des Platinsalmiaks zu untersuchen. Den beiden genannten Herren, sowie der K. Bayerischen Akademie der Wissenschaften in München, welche zur Weiterführung der Untersuchung einen sehr namhaften Zuschuß gewährte, sei hiermit der ehrerbietigste Dank ausgesprochen.

Mit Hilfe des Zuschusses genannter Hoher Körperschaft war es mir möglich, noch weitere zahlreiche hier einschlägige neue Salze, besonders Bromoplatinate und -stannate, sowie viele Chloroplatinate, welche zur Aufhellung der Polymorphie und zur Ergänzung der Reihen notwendig waren, darzustellen und insbesondere auch die Frage nach Existenz oder Nichtexistenz von Stereoisomeren zu entscheiden.

Das Auftreten von regulären und pseudoregulären Oktaëdern mit vollkommener Spaltbarkeit nach {111} bei sehr zahlreichen Salzen dieser Reihe schien anfänglich die Untersuchung zu erleichtern und eine in morphotropischer Hinsicht lückenlose Reihe zu liefern. Aber gerade von dieser Seite erwuchsen der Untersuchung und Deutung bald die größten Schwierigkeiten, die um so größer waren, da die Kryställchen wegen Kleinheit und teilweise guter Leitfähigkeit für Wärme und Elektrizität für eine Untersuchung auf den Symmetriegrad der Oktaëder mittels des Kundt'schen oder Röntgen-Koch'schen Verfahrens nicht geeignet waren. Als vortreffliches Hilfsmittel in dieser Verlegenheit, dessen Anwendung ich für ähnliche Fälle dringend empfehle, erwies sich die Methode der MikrokrySTALLISATION, die sich besonders dann einfach gestaltet, wenn ein heizbarer Objecttisch zur Verfügung steht. Mangels eines solchen beobachtete ich bei jedem Salze die Krystallausscheidungen in einem auf ein Objectglas gebrachten Tropfen der wässrigen Lösung bei möglichst viel Temperaturlagen zwischen Zimmertemperatur und nahezu 100° C., besonders auch die Ausscheidungen, die in einem Wassertropfen erfolgen, der von Siedetemperatur sich auf Zimmertemperatur abkühlt. Damit konnte ich nicht nur die Aufeinanderfolge der einzelnen Modificationen und ihr Wiederverschwinden bei sinkender Temperatur, sowie ihre Umwandlungen verfolgen, sondern auch vor allem die Symmetriegrade der verschiedenen regulären Modificationen, die makroskopisch fast ausschließlich nur mit Oktaëderflächen auftreten, feststellen. Es ergab sich nämlich, daß eine jede der fünf regulären Modificationen mit vollkommener Spaltbarkeit nach {111} bei allen Salzen, wo sie auftritt, in den gleichen besonderen mikroskopischen Formen erscheint, z. B. die hexakisoktaëdrische immer nur in Oktaëdern, oder {111} mit ganz untergeordnetem Ikositetraëder, die hexakistetraëdrische anfänglich im Moment der Ausscheidung in scharfen Tetraëdern, die dann allmählich durch Hinzutreten des entgegengesetzten Tetraëders zu holoëdrischen Oktaëdern auswachsen, usw. Die Formenmannigfaltigkeit dieser fünf Modificationen soll in einem eigenen Abschnitt behandelt werden. Diese mikroskopischen Formen gaben Anlaß auch makroskopisch die entsprechenden zu züchten, was auch als Controlle der richtigen Deutung des mikroskopisch Beobachteten bei der hexakistetraëdrischen und den zwei dyakisdodekaëdrischen Modificationen gelang. Bei der hexakisoktaëdrischen Modification konnte überdies der Symmetriegrad noch durch Ätzfiguren festgestellt werden.

Diese kritische Sichtung und Scheidung in fünf vollkommen oktaëdrisch spaltbare reguläre Modificationen samt pseudoregulären ermöglicht es nun, die Architektonik des polymorphen Aufbaues der ganzen Reihe dieser homologen Salze zu durchschauen und insbesondere die Frage zu entscheiden, ob die zahlreichen, in verwirrender Mannigfaltigkeit auftretenden Modificationen morphotrope Abänderungen seien, die durch die fortschreitende Substitution der Alkyle bewirkt wurden, oder ob sie als selbständige, auch bei fortschreitender Substitution in Habitus, Winkeln und Cohäsion sich zäh erhaltende Modificationen aufzufassen seien. Auch die Frage nach dem Verhalten der im Verhältnis der Metamerie und Isomerie zueinander stehenden Salze fand dadurch eine überraschende Lösung.

Diese Fragen sollen im zweiten, allgemeinen Teile, behandelt werden, nachdem im ersten, speciellen Teile, die Beschreibung der einzelnen Salze erfolgt ist.

Vor Beginn der speciellen Beschreibung der einzelnen Salze seien noch einige Bemerkungen allgemeiner Natur vorausgeschickt.

Bei sämtlichen Salzen ist die bei gewöhnlicher Temperatur oder unterhalb derselben sich bildende Modification auf ihren Platin- bzw. Zinngehalt analysiert worden; bei den in höherer Temperatur entstehenden Modificationen ist, um Material zu sparen, jeweils an einem größeren Krystall durch Wägung vor und nach dem Erhitzen das Fehlen von Krystallwasser constatirt worden. Die Analysenangaben sind daher bei den meisten Salzen unterblieben, mit Ausnahme einiger weniger, wo mir die ausdrückliche Angabe von Wichtigkeit zu sein schien.

Die Chloroplatinate sind samt und sonders in Wasser mehr oder minder leicht löslich, ebenso in verdünnter und concentrirter Salzsäure und die Lösungen sind sehr beständig bei allen Temperaturen bis über 400° C. Das Gleiche gilt von den Bromoplatinaten. Manche derselben zersetzen sich aber im heißen schwedischen Topfe bei längerem Erhitzen unter Abscheidung von Alkylbromid und Platin, wahrscheinlich infolge geringer Beimengung reducierender Substanzen.

Die Chloro- und Bromostannate sind zwar in wasserfreiem Zustande ebenfalls bis zu hohen Temperaturen beständig, aber in wässriger verdünnter Lösung erleiden sie bei längerem Stehen derselben, noch rascher beim Erhitzen, auch in concentrirten Lösungen, völlige Dissociation unter Abscheidung von Alkylhalogenid und Metazinnsäure. Diese Salze wurden deshalb entweder aus heißen halogenwasserstoffsäuren Lösungen krystallisiert, oder aus rein wässrigen gleich von Anfang an völlig concentrirten Lösungen durch Verdunstung bei Zimmertemperatur.

Die Herstellung von Jodoplatinaten wurde von mir mehrmals, aber immer mit negativem Erfolge versucht. Sowohl beim Vermischen concentrirter und verdünnter wässriger Lösungen von Jodwasserstoffsäure und

Alkyljodid, als auch bei Umsetzungsversuchen schied sich immer feinkörniges Platintetrajodid ab.

Bei der Krystallisation ergaben sich, besonders bei Salzen mit zahlreichen Modificationen, mancherlei Schwierigkeiten, sodaß bisweilen nicht alle Modificationen in makroskopischen Krystallen erlangt werden konnten. Fürs erste scheint nämlich die Löslichkeit oft innerhalb wenig ausgedehnter Temperaturintervalle stark zu variieren, sodaß eine Modification, die durch Abkühlung sich bildete, bei weiterem Abkühlen sich wieder löst und an ihre Stelle die schwerer lösliche tritt. Deshalb waren zahlreiche Krystallisationen durch Abkühlung innerhalb enger Temperaturgrenzen notwendig.

Ein zweites, die Krystallisation der höheren Homologen erschwerendes Moment bildet die sogenannte Entmischung ihrer wässerigen oder halogenwasserstoffsäuren Lösungen, die auch bei den Lösungen der freien Basen, z. B. Triäthylamin und vieler Alkylhalogenide, auftritt. Als Beispiel hierfür diene das Aethyltripropylammoniumhexachloroplatinat.

Die Lösung des Salzes entmischt sich etwas über gewöhnlicher Temperatur und es entstehen zwei Flüssigkeitsschichten (Phasen). In der oberen befindet sich eine Lösung von Chloroplatinat in Wasser, in der unteren eine solche von Wasser in Chloroplatinat. Auch beim weiteren Eindunsten einer wässerigen Lösung des Salzes, aus welcher sich zahlreiche Krystalle der weiter unten beschriebenen triklinen Modification abgeschieden haben, tritt wieder Entmischung ein, wobei die Krystalle aufgezehrt werden und die beiden Flüssigkeitsschichten sich bilden. An Tropfen der wässerigen Lösungen lassen sich diese Vorgänge mittels des Mikroskops gut beobachten, besonders wenn noch etwas Halogenid der Base beigemischt ist. Am Rande des Tropfens, wo die Verdunstung am stärksten ist, bilden sich zahlreiche kleinere ölige Kugeln des Systems »Wasser in Chloroplatinat«, während im Innern des Tropfens das System »Chloroplatinat in Wasser« besteht. Diese Kugeln fließen oft zu größeren zusammen und das System besteht in labilem Zustande oft längere Zeit, bis plötzlich und spontan eine Krystallisation auftritt. Bei manchen Salzen hat man lange Zeit ölige Kugeln, die sich in einem der folgenden Augenblicke in ein fertiges Oktaëder verwandeln. Bei makroskopischer Krystallisation dauert es manchmal monatelang, bis aus der Lösung von Wasser in Chloroplatinat, die einen dicken Syrup bildet, Krystalle anschießen.

Die Bestimmungen des spezifischen Gewichtes wurden nach der Schwebemethode in Acetylentetrabromid und -toluol ausgeführt, wobei immer reine, nicht umgewandelte Krystalle zur Verwendung kamen; gegen- teiligensfalls ist es immer ausdrücklich angegeben.

Die Umwandlungs- und Schmelzpunktsbestimmungen wurden in einem zum Des Cloizeaux'schen Axenwinkelapparat gehörigen Erhitzungskasten vorgenommen. Die niedrigsten Homologen der Chloroplatinatreihe besitzen

in der Regel keinen eigentlichen Schmelzpunkt, sondern zersetzen sich; um den Zersetzungspunkt mit genügender Genauigkeit zu finden, wurde die Substanz nach vorausgegangenem Probeversuch ca. 15' lang auf der vermutlichen Zersetzungstemperatur erhalten, bis schließlich eine ganz geringe Erhöhung die Zersetzung herbeiführte.

Die Nummerierung der verschiedenen makroskopisch erhaltenen Modificationen der nämlichen Substanz erfolgte in der Weise, daß die der niedrigsten Temperatur entsprechende Modification mit 1 bezeichnet wurde, die übrigen wurden je nach der relativen Temperaturhöhe, bei der sie entstehen, mit den folgenden arabischen Ziffern belegt. Im Interesse größerer Übersichtlichkeit wurden außerdem die sechs regulären Modificationen, die hier aufgefunden wurden, mit griechischen Buchstaben ausgezeichnet. Die der niedrigsten Temperatur entsprechende reguläre Modification, mit deutlicher Spaltbarkeit nach {111}, über deren Symmetriegrad nichts näheres ausgesagt werden kann, erhielt die Bezeichnung Regulär (α), die übrigen fünf, deren Punktsysteme bekannt sind, nach der Temperaturlage, die ihnen zukommt, die Buchstaben $\alpha, \beta, \dots, \epsilon$; die entsprechenden Pseudoregulären erhielten die verdoppelten griechischen Buchstaben. Zur näheren kurzen Bezeichnung des bei den höheren Homologen auftretenden vier tetragonalen bzw. pseudotetragonalen Modificationen wurden lateinische Buchstaben verwendet.

Die im Folgenden aufgeführten fünf regulären Modificationen, die vollkommen nach {111} spaltbare Krystalle besitzen, treten makroskopisch fast durchgängig nur mit Oktaëderflächen, höchstens noch mit zurücktretendem Hexaëder auf, sodaß ihr Symmetriegrad in dieser Form nicht erkannt werden kann. Mikroskopisch sind sie dagegen durch spezifische Ausbildungsformen wohl charakterisiert.

Regulär (ϵ) und Pseudoregulär ($\epsilon\epsilon$) haben makro- und mikroskopisch nur {111}, oder {111} mit zurücktretendem {100} ausgebildet. Seltener ist {211}. Makro- und mikroskopisch häufig sind Verzerrungen nach Kanten des Oktaëders oder Hexaëders.

Bei Regulär (δ) und Pseudoregulär ($\delta\delta$) ist tetraëdrische Ausbildung der mikroskopischen Krystallisation häufig; entweder erscheint nur das Tetraëder allein sehr scharf ausgebildet, oder es sind Triakistetraëder; bisweilen kommen auch Zuspitzungen der Tetraëderecken durch {101} vor; Zwillinge nach {100} sind sehr selten. Im Verlauf der Mikrokrystallisation bilden sich schließlich scheinbar holoëdrische Oktaëder. Siehe hierzu Fig. 4 auf S. 548.

Die dyakisdodekaëdrische Modification Regulär (γ) wurde bei zwei Salzen in makroskopischen Krystallen erhalten und zwar in Oktaëdern mit untergeordnetem Pentagondodekaëder {201} und in Hexaëdern mit {201}

und untergeordnetem $\{111\}$. Die mikroskopische Ausbildung dieser Modification ist sehr mannigfaltig, kehrt aber in dieser Mannigfaltigkeit an allen einschlägigen Salzen wieder. Ihre Formen sind in Fig. 2 dargestellt. Häufig werden auch mikroskopische Kryställchen vom Habitus der Figg. 18, 19 und 20 auf S. 553 beobachtet.

Fig. 1.

Fig. 2.

In den mikroskopischen Krystallisationen der Modification Regulär (β), die makroskopisch nur in Oktaëdern erhalten werden konnte, vereinigen sich, gemäß ihrer tetraëdrisch-pentagondodekaëdrischen Symmetrie, die mikroskopischen Formen der hexakistetraëdrischen (δ)- und dyakisdodekaëdrischen (γ)-Modificationen, die vorausgehend beschrieben wurden. Man findet deshalb in einer und der nämlichen Krystallisation sowohl Tetraëder und Triakistetraëder, als auch die mikroskopischen Formen von Regulär (γ), ein Umstand, der für sich allein betrachtet, allerdings auch auf das gleichzeitige Auftreten dieser beiden Modificationen nebeneinander hindeuten könnte.

Fig. 3.

Es treten aber außerdem noch so ausgesprochen spezifisch eigentümliche Formen auf, daß diese Deutung ausgeschlossen ist. Dieser tetraëdrisch-pentagondodekaëdrischen Modification sind nämlich ausschließlich eigentümlich Tetraëdersechslinge (s. Fig. 3a) nach $\{100\}$ von sternartiger Form, sowie Zwillinge (b) nach demselben Gesetz. Wie oben bereits bemerkt, treten Zwillinge nach diesem Gesetz bei der einschlägigen hexakistetraëdrischen Modification (δ) nur in den seltensten Fällen auf und dann als Durchdringungszwillinge nach $\{100\}$ wie beim Flußspat. Ferner sind eigentümlich einfachbrechende Formen vom Habitus

eines nach der Hauptaxe stark verkürzten trigonalen Prismas mit Basis (s. Fig. 3 c). Diese scheinbaren trigonalen Individuen verwachsen zu den zierlichsten Viellingsgebilden und gehen durch Ausfüllung der Zwischenräume schließlich in Oktaëder über. Ferner finden sich als spezifische Mikroformen Hexagondrillinge (d), die in dieser Form sich ebenfalls nur hier finden.

In der Modification Regulär (α), die dyakisdodekaëdrische oder vielleicht auch tetraëdrisch-pentagondodekaëdrische Symmetrie mit ziemlich vollkommener Spaltbarkeit nach $\{111\}$ besitzt, liegt unzweifelhaft eine selbständige reguläre Modification vor, wie aus Makro- und Mikrokrystallisation deutlich hervorgeht. Makroskopisch bildet sich dieselbe beim Abkühlen heißer Lösungen nur in Oktaëdern, selten combinirt mit $\{100\}$ und $\{101\}$, und noch seltener mit $\{201\}$. Freiwillige Verdunstung liefert dagegen bei gewöhnlicher Temperatur entweder $\{201\}$ allein oder in Combination mit untergeordnetem $\{100\}$, $\{101\}$, $\{111\}$ und $\{121\}$, oder vorherrschende Rhombendodekaëder mit den übrigen Flächen in Unterordnung. Die mikroskopischen Formen zeigen große Neigung zu rhombendodekaëdrischer Ausbildungsweise, besonders die anfänglichen Stadien der Krystallisation. Es kamen zur Beobachtung reine Rhombendodekaëder, die im Verlaufe der Krystallisation sich mit untergeordnetem $\{111\}$ und $\{1x1\}$ combinirten; $\{111\}$ wuchs schließlich fort unter völligem Verschwinden von $\{1x1\}$ und $\{101\}$. Die Neigung zu rhombendodekaëdrischer Ausbildung geht ferner hervor aus der Bildung von Sechslingen nach $\{101\}$, s. Fig. 4 a und 4 b, von welchen jeder wieder selbst ein Vierling nach $\{101\}$ ist; dem gleichen Gesetze folgen die Gebilde von Fig. 4 c. Hexaëder in Vierblattform nach $\{101\}$ verzwilligt sind in der gleichen Figur d und e dargestellt; auch die Gebilde f, g, h, i und k von Fig. 4 gehören dem gleichen Gesetze an. Die Abbildung l deutet auf tetraëdrisch-pentagondodekaëdrische Symmetrie. Auch an Rhombendodekaëderecken beobachtete ich vier gedrehte liegende Flächen, die auf diese Symmetrie deuten; da aber dieses nur mikroskopisch beobachtet wurde, lasse ich die Frage, ob dyakisdodekaëdrische oder tetraëdrisch-pentagondodekaëdrische Symmetrie, noch offen. Auf jeden Fall ist es sehr inter-

Fig. 4.

essant, daß in dieser Gruppe zwei Punktsysteme und Raumgitter auftreten von gleicher Anordnung der Massenpunkte, die sich bei beiden nur durch die Distanz derselben voneinander unterscheiden, was auch in dem verschiedenen Verhalten der Krystallisation zum Ausdruck kommt, und in dem spezifischen Gewicht sich ausprägen würde, wenn an denselben Körpern diese Modificationen gleichzeitig erhältlich wären. Doch kann kein Zweifel sein, daß jedem Salze dieser Gruppe zwei Punktsysteme zukommen, die sich bei gleicher Anordnung ihrer Elemente nur durch die Distanz der letzteren, sowie die Stabilität bei verschiedenen hohen Temperaturen unterscheiden.

Die Modificationen (ϵ), ($\epsilon\epsilon$), (δ) und ($\delta\delta$) lassen sich in reversibler Weise successive ineinander umwandeln; zwischen ($\delta\delta$) und dem nächst niedrigeren »Regulär (γ)« besteht keine Enantiotropie, weshalb Krystalle von ($\delta\delta$) auch bei Abkühlung bis zu tiefsten Temperaturen keine Veränderungen erleiden; auch Pseudoregulär ($\gamma\gamma$) und ($\beta\beta$) verhalten sich gleich.

Krystalle der Modification Regulär (γ), wohl unterschieden durch ihr spezifisches Gewicht von solchen der Modification Regulär (β), wachsen, obwohl selber nur in der Hitze sich bildend auch bei gewöhnlicher Temperatur der Lösung, wo für sich allein (β) auskrystallisiert, in derselben fort, nehmen aber dann äußerlich tetraëdrisch-pentagondodekaëdrische Formen an, wohl deswegen, weil die Structures beider Modificationen sehr ähnliche sind.

I. Specieller Teil.

Ammoniumhexachloroplatinat $PtCl_6(NH_4)_2$.

Von diesem allbekannten Salze ist bis jetzt nur eine, im Folgenden als dritte bezeichnete Modification bekannt gewesen. Die Untersuchung der dem Platinsalmiak chemisch und krystallographisch nahestehenden Chloroplatinate der quaternären Ammoniumbasen, sowie die Beobachtung von anomal doppeltbrechenden Partien selbst an den chemisch reinsten Krystallen dieses Salzes ließen mich die Existenz von weiteren Modificationen vermuten.

Es zeigte sich auch bei Abkühlung von guten Spaltungsblättchen dieses Salzes, daß wenig unterhalb 0° C. eine zweite mimetische pseudoreguläre Modification existiert, bei weiterer Abkühlung fand ich eine dritte optisch isotrope; bei sehr tiefen Temperaturen dürfte vermutlich noch eine weitere pseudosymmetrische Modification gefunden werden. Eine genaue Bestimmung der Umwandlungspunkte konnte ich der Kosten wegen nicht ausführen.

Es ergibt sich also für das Salz folgende nachgewiesene Polymorphie¹⁾:

1) Bei Kaliumhexachloroplatinat konnten von mir die gleichen Verhältnisse constatiert werden.

1. (δ)-Modification: Regulär, wahrscheinlich hexakistetraëdrisch. Beständig bei tiefen Temperaturen. Spaltbarkeit vermutlich oktaëdrisch, denn die Krystalle zeigen auch nach sehr langem Eintauchen in flüssige Luft keine Veränderungen der Durchsichtigkeit und keine Sprünge.
2. ($\epsilon\epsilon$)-Modification: Pseudooktaëdrisch. Beständig von tiefen Temperaturen bis wenige Grade unter 0° . Spaltbarkeit pseudooktaëdrisch.
3. (ϵ)-Modification: Hexakisoktaëdrisch. Die Isotropie ist beständig von etwas unter 0° C. bis zum Zersetzungspunkt. Spaltbarkeit oktaëdrisch.

Bei sehr tiefen Temperaturen dürfte vermutlich eine vierte pseudokubische (-hexakistetraëdrische) Modification existieren.

Ammoniumhexachlorostannat $\text{SnCl}_6(\text{NH}_4)_2$.

1. (δ)-Modification: Regulär, wahrscheinlich hexakistetraëdrisch. Sonst wie beim Chloroplatinat.
2. ($\epsilon\epsilon$)-Modification: Pseudooktaëdrisch. Beständig von etwas unter 0° C. bis zu tiefen Temperaturen. Spaltbarkeit pseudooktaëdrisch.
3. (ϵ)-Modification: Regulär, hexakisoktaëdrisch.

Spec. Gewicht 2,40 bei 17° C.

Da dieses Salz in Wasser sehr leicht löslich ist und gern Ausblühungen bildet, wurde es aus mit H_2O verdünntem Alkohol krystallisiert und daraus in wasserhellen Oktaëdern erhalten.

Spaltbarkeit vollkommen nach {111}.

Tetramethylammoniumhexachloroplatinat $\text{PtCl}_6(\text{N}.\text{CH}_3.\text{CH}_3.\text{CH}_3.\text{CH}_3)_2$.

Unter Zersetzung bei ca. 278° C. schmelzend.

Beschrieben von Klein, Ann. d. Chemie 1876, 181, 368; von Luedcke, krystallogr. Beob., Habilitationsschrift (Zeitschr. f. gesamte Naturwiss.), Halle 1878, Auszug diese Zeitschr. 4, 325; Topsøe, Oversigt K. D. Vidensk. Selsk. Förh. Kopenhagen 1882, Auszug diese Zeitschr. 8, 259; A. Ries, diese Zeitschr. 36, 360.

1. ($\epsilon\epsilon$)-Modification: Pseudosymmetrisch (-hexakisoktaëdrisch).

Stabil von -58° C. bis zu tiefen Temperaturen. Kräftig doppeltbrechend; Spaltblättchen nach {111} besitzen zahlreiche Lamellen, deren Spuren parallel den Pseudooktaëderkanten verlaufen. Da bei starker Abkühlung die Durchsichtigkeit vollständig bestehen bleibt und keine Zerreißungssprünge auftreten, ist die Spaltbarkeit jedenfalls pseudooktaëdrisch.

2. (ϵ)-Modification: Regulär, hexakisoktaëdrisch.

Spec. Gewicht 4,844 bei 16° C.

Aus heißer und kalter wässriger Lösung entstehen immer Oktaëder,

bisweilen mit untergeordnetem Hexaëder; bei Mikrokrystallisationen beobachtete ich oft Hexakisoktaëderflächen, die als flache ditrigonale Pyramiden auf {111} aufgesetzt erscheinen.

Spaltbarkeit vollkommen nach {111}.

Auf den Oktaëderflächen beobachtete ich nach Anätzen mit heißem Wasser reguläre Dreiecke in paralleler oder um 60° gedrehter Lagerung gegen die Oktaëderkanten; ebenso zahlreiche entsprechende Sechsecke; auf {100} erschienen Quadrate in paralleler Lage mit den Kanten des Würfelquadrates.

Die Isotropie dieses Salzes ist beständig von — 58° C. bis zum Zersetzungspunkt.

Tetramethylammoniumhexachlorostannat $\text{SnCl}_6(\text{N}.\text{CH}_3.\text{CH}_3.\text{CH}_3.\text{CH}_3)_2$.

1. ($\epsilon\epsilon$)-Modification: Pseudosymmetrisch (-hexakisoktaëdrisch).

Wie das Chloroplatinat von tiefen bis zu sehr tiefen Temperaturen beständig; die Lamellen besitzen ebenfalls die gleiche Anordnung wie beim Chloroplatinat.

2. (ϵ)-Modification: Regulär, hexakisoktaëdrisch.

Spec. Gewicht 4,508 bei 17° C.

Aus heißer verdünnter Salzsäure schöne klare Oktaëder mit zurücktretendem Hexaëder, manchmal auch mit Rhombendodekaëder combinirt.

Spaltbarkeit vollkommen nach {111}.

Tetramethylammoniumhexabromoplatinat $\text{PtBr}_6(\text{N}.\text{CH}_3.\text{CH}_3.\text{CH}_3.\text{CH}_3)_2$.

Teilweise beschrieben von Topsøe (s. diese Zeitschr. 8, 159).

1. ($\epsilon\epsilon$)-Modification: Pseudosymmetrisch (-hexakisoktaëdrisch).

Durch Abkühlung der folgenden 2. (ϵ)-Modification auf tiefe Temperatur von mir erhalten.

2. (ϵ)-Modification: Regulär, hexakisoktaëdrisch.

Spec. Gewicht 2,402 bei 18° C., Ries.

Bildet sich bei sehr langsamer Abkühlung im schwedischen Topfe aus wässriger Lösung in großen Oktaëdern.

Spaltbarkeit vollkommen nach {111}.

Tetramethylammoniumhexabromostannat $\text{SnBr}_6(\text{N}.\text{CH}_3.\text{CH}_3.\text{CH}_3.\text{CH}_3)_2$.

Fällt als farbloser Niederschlag aus beim Vermischen nicht zu verdünnter wässriger Lösungen von Zinntetrabromid und Tetramethylammoniumbromid.

1. ($\epsilon\epsilon$)-Modification: Pseudosymmetrisch (-hexakisoktaëdrisch).

In allen Eigenschaften übereinstimmend mit seinen Isomorphen, und ebenso nachgewiesen.

2. (ϵ)-Modification: Regulär, hexakisoktaëdrisch.

Spec. Gewicht 2,447 bei 17° C.

Durch freiwillige Verdunstung der wässerigen Lösung erhielt ich farblose oder blaßgelb gefärbte Oktaëder, an denen bisweilen noch untergeordnet das Hexaëder ausgebildet war.

Spaltbarkeit vollkommen nach {111}.

Trimethyläthylammoniumhexachloroplatinat

$PtCl_6(N.CH_3.CH_3.CH_3.C_2H_5)_2$. Zersetzungspunkt ca. 266° C.

Beschrieben von Klein, Ann. d. Chemie 1876, 181, 368, und Topsøe, diese Zeitschr. 8, 254.

1. ($\epsilon\epsilon$)-Modification: Pseudosymmetrisch (-hexakisoktaëdrisch).

Stabil von + 2° C. abwärts bis zu tieferen Temperaturen. Dickere Krystallblättchen der 2. (ϵ)-Modification werden beim Abkühlen in flüssiger Luft porzellanartig trübe, dünnere Blättchen nach {111} bleiben klar und nehmen eine blaß- bis citronengelbe Farbe an. Ich beobachtete an solchen abgekühlten Blättchen zahlreiche, kräftig doppeltbrechende Lamellen nach dem Pseudorhombendodekaëder, deren Spuren parallel und senkrecht zu den Oktaëderkanten verliefen; beim Erwärmen auf 2° C. tritt wieder die 2. (ϵ)-Modification auf.

Die abgekühlten, gelben Krystalle spalten vollkommen nach den Pseudo-oktaëderflächen.

2. (ϵ)-Modification: Regulär, hexakisoktaëdrisch.

Spec. Gewicht 4,762 bei 17° C.

Beständig von + 2,5° C. aufwärts; die Isotropie bleibt bis zum Zersetzungspunkt. Aus heißer Salzsäure erhielt ich sie in großen klaren Oktaëdern; bisweilen war an denselben noch das Hexaëder ausgebildet wie es Topsøe beschreibt. Ätzfiguren analog wie bei der Tetramethylverbindung.

Spaltbarkeit vollkommen nach {111}.

Trimethyläthylammoniumhexachlorostannat

$SnCl_6(N.CH_3.CH_3.CH_3.C_2H_5)_2$.

1. ($\epsilon\epsilon$)-Modification: Pseudosymmetrisch (-hexakisoktaëdrisch).

Stabil von + 2° C. abwärts bis zu tiefen Temperaturen; im übrigen wie das entsprechende Chloroplatinat.

2. (ϵ)-Modification: Regulär, hexakisoktaëdrisch.

Spec. Gewicht 4,479 bei 17° C.

Aus heißer, etwas verdünnter Salzsäure erhielt ich diese Modification

in großen wasserklaren Oktaëdern, an denen selten sehr kleine Hexaëderflächen auftraten. Die optische Isotropie bleibt bis zum Zersetzungspunkte. Spaltbarkeit vollkommen nach $\{111\}$.

Trimethyläthylammoniumhexabromoplatinat

1. $(\epsilon\epsilon)$ -Modification: Pseudosymmetrisch (-hexakisoktaëdrisch).

Bei Abkühlung von Spaltblättchen nach $\{111\}$ der folgenden 2. (ϵ) -Modification erhielt ich ein Aggregat kräftig doppeltbrechender Lamellen nach Pseudorhombendodekaëderflächen, die reguläre Drei- und Sechsecke bildeten und deren Spuren parallel den Pseudooktaëderkanten gingen. Einzelne abgekühlte Blättchen erschienen homogen, gaben aber keine Auslöschung; beim Erwärmen werden sie einfachbrechend bei scharfem Umwandlungspunkt, der bei ca. 0°C . liegt.

2. (ϵ) -Modification: Regulär, hexakisoktaëdrisch.

Spec. Gewicht 2,349 bei 17°C .

Aus heißem Wasser oder durch Verdunstung bei gewöhnlicher Temperatur erhielt ich große Oktaëder, deren Isotropie bis zum Zersetzungspunkt bestehen bleibt.

Spaltbarkeit vollkommen nach $\{111\}$.

Trimethyläthylammoniumhexabromostannat

1. $(\epsilon\epsilon)$ -Modification: Pseudosymmetrisch (-hexakisoktaëdrisch); sonst wie die übrigen analogen Salze dieser Base.

2. (ϵ) -Modification: Regulär, hexakisoktaëdrisch.

Spec. Gewicht 2,043 bei 18°C .

Farblose oder blaßgelbe Oktaëder, die von mir aus Wasser durch freiwillige Verdunstung gewonnen wurden.

Spaltbarkeit vollkommen nach $\{111\}$.

Trimethyl-norm. propylammoniumhexachloroplatinat

Zersetzungspunkt ca. 252°C .; bei anhaltendem Erhitzen auf 260°C . wird die Zersetzung unter teilweisem Schmelzen vollkommen.

1. $(\delta\delta)$ -Modification: Pseudosymmetrisch (-hexakistetraëdrisch).

Erhalten durch Abkühlung der 3. $(\epsilon\epsilon)$ -Modification auf ca. -180°C .; der flüssigen Luft entnommen gehen die Spaltblättchen nach $\{111\}$ bei steigender Temperatur rasch in die folgende Modification über.

Die obige 1. Modification besitzt sehr scharf begrenzte Zwillingslamellen, deren Spuren senkrecht zu den Pseudooktaëderkanten verlaufen, also nach Pseudorhombendodekaëderflächen verzwillingt sind.

2. (δ)-Modification: Regulär, höchst wahrscheinlich hexakistetraëdrisch. Die Stabilitätsgrenzen liegen etwas höher wie bei der 1. ($\delta\delta$)-Modification, aus welcher sie sich bei steigender Temperatur mit scharfem Umwandlungspunkt unter Verschwinden der Lamellen bildet.

3. ($\epsilon\epsilon$)-Modification: Pseudosymmetrisch (-hexakisoktaëdrisch).

Spec. Gewicht 4,824 Le Bel.

Aus Wasser durch Verdunstung über Schwefelsäure bei 42° C. von mir erhalten. Meist sind nur die acht Pseudooktaëderflächen entwickelt, hier und da auch vier Pseudorhombendodekaëderflächen, welche vier in derselben Ebene liegende Pseudooktaëderkanten abstumpfen; die zahlreichen schwach doppeltbrechenden Zwillingslamellen dieser Modification verlaufen fast senkrecht zu den Pseudooktaëderkanten.

Spaltbarkeit vollkommen nach sämtlichen Pseudooktaëderflächen, aber öfters faserig wegen der alternierenden Lamellierung. Bei ca. + 47° C. regulär werdend.

4. (ϵ)-Modification: Regulär, hexakisoktaëdrisch.

Aus heißem Wasser durch Abkühlung. Habitus wie bei der 3. ($\epsilon\epsilon$)-Modification mit {104}.

Spaltbarkeit vollkommen nach {111}.

Der Umwandlungspunkt, bei welchem die 3. ($\epsilon\epsilon$)-Modification in die vierte übergeht, liegt ungefähr bei Zimmertemperatur von 47° C., vielleicht auch einige Grade höher; er ist aber nicht mit genügender Schärfe zu bestimmen, da die Doppelbrechung nur sehr allmählich abnimmt, um endlich ganz zu verschwinden.

Das spezifische Gewicht der 4. (ϵ)-Modification kann ich nicht angeben, weil sämtliche von mir bei Zimmertemperatur durchgesehenen Kryställchen neben einfachbrechenden Partien auch noch doppeltbrechende enthielten.

Trimethylnormalpropylammoniumhexachlorostannat

1. ($\epsilon\epsilon$)-Modification: Pseudosymmetrisch (-hexakisoktaëdrisch).

Spec. Gewicht 4,545 bei 47° C.

Sie wurde aus Wasser durch freiwillige Verdunstung bei gewöhnlicher Temperatur von mir erhalten; es sind fast ausnahmslos makroskopische Pseudooktaëder, die aus einem Aggregat zahlreicher feiner Zwillingslamellen bestehen. Die Spuren derselben verlaufen senkrecht zu den Pseudooktaëderkanten. An mikroskopischen Kryställchen ist regelmäßig entweder

ein steiles Triakisoktaeder oder Ikositetraeder mit der in Fig. 5 und 6 abgebildeten feinen Zwillinglamellierung entwickelt. Größere Krystalle sind partienweise einfach und dann wieder lamelliert.

Fig. 5.

Fig. 6.

Spaltbarkeit vollkommen nach dem Pseudooktaeder. Doppelbrechung schwach.

2. (ϵ)-Modification: Regulär, hexakisoktaëdrisch.

Habitus und Spaltbarkeit ebenso wie beim Platinsalz. Man erhält diese Modification durch sehr schwaches Erwärmen auf ca. 20°—22° C., oder aus heißem Wasser durch Abkühlung. Wegen der im letzten Stadium vor der Umwandlung herrschenden sehr schwachen Doppelbrechung ist der Umwandlungspunkt nicht scharf zu bestimmen.

Trimethylisopropylammoniumhexachloroplatinat

$PtCl_6(N.CH_3.CH_3.CH_3.iC_3H_7)_2$. Schmelzp. 237° C.

1. (γ)-Modification: Regulär, dyakisidodekaëdrisch.

Spec. Gewicht 4,874 bei 16° C.

Sie bildet sich aus wässriger Lösung durch freiwillige Verdunstung oder über Schwefelsäure in einfachbrechenden Oktaedern, die manchmal Andeutungen von kleinen Pentagondodekaederflächen {201} besitzen. Schon bei 11° C., rascher bei höherer Temperatur wandeln sich die Krystalle in eine doppeltbrechende Modification um, indem an einzelnen Stellen innerhalb des Krystalles doppeltbrechende Leisten entstehen. Deswegen stellt das von mir oben angegebene spezifische Gewicht nur einen, allerdings sehr angenäherten Wert dar.

Spaltbarkeit vollkommen nach {111}.

2. Modification: Rhombisch (hexagonal berechnet).

$$a : c = 1 : 1,2936.$$

Spec. Gewicht 4,74 Le Bel.

Sie wurde von Herrn Dr. Le Bel bei Zimmertemperatur erhalten, ebenso von mir in sehr kleinen Kryställchen zwischen ca. 25° und 18° C. An den wenigen, etwas größeren Kryställchen, die mir von Herrn Le Bel überlassen wurden, konnte ich constatieren, daß sie aus je drei Sektoren aufgebaut sind, die nach m sich in Zwillingstellung befinden. Sämtliche

Kryställchen besaßen die Form eines hexagonalen Prismas mit aufgesetzter Bipyramide gleicher Stellung (Fig. 7). Da die Winkel höchstens 30' untereinander differierten, habe ich die Berechnung wie für einen wirklich hexagonalen Krystall durchgeführt.

Fig. 7.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : o = (10\bar{1}0) : (10\bar{1}1) =$	—	$*33^{\circ}48' \pm 12'$
$o : o = (10\bar{1}1) : (01\bar{1}1)$	$49^{\circ}6\frac{1}{2}'$	48 56

Wegen der Kleinheit konnte die Spaltbarkeit nicht beobachtet werden.

Dimethyldiäthylammoniumhexachloroplatinat

Unter Zersetzung bei 259° C. schmelzend.

Stereochemische Betrachtungsweise läßt zwar bei der Base dieses und der drei folgenden isomorphen Isomeren als möglich erscheinen; aber alle bis jetzt versuchten Darstellungsweisen lieferten durchwegs identische Körper.

V. Meyer und M. Lecco (Ann. d. Chem. 180, 177 und Ber. d. d. chem. Ges. 1875, 8, 240) stellten das Jodid der Base dar aus Dimethylamin und Jodäthyl einerseits durch Erwärmen auf 80° C., andererseits aus Diäthylamin und Jodmethyl durch allmähliches Zutropfenlassen von Diäthylamin zu gut gekühltem Methyljodid. Beide Jodide erwiesen sich als vollkommen identisch.

Auch die abwechselnde Einführung von Methyl- und Aethylradicalen in das Ammoniak ergab mir ein mit dem V. Meyer'schen identisches Endproduct. Vom Aethylamin ausgehend erhielt ich nach der Methode von Hinsberg (Ann. d. Chem. 265, 181) aus demselben Aethylmethylamin; Erhitzung dieser Base mit Aethyljodid auf 75° C. ergab nur wenig Aethylmethyläthylamin, welches mit Methyljodid im geschlossenen Rohre auf ca. 88° C. erhitzt schließlich das gleiche Jodid und das gleiche Chloroplatinat ergab, wie die V. Meyer'sche Base. Vom Methylamin ausgehend erhielt ich durch abwechselnde Substitution der Wasserstoffatome mittels Aethyl- und Methylradicalen wieder das gleiche Endproduct. Um eine größere Ausbeute an Methyläthylmethylamin zu erzielen, wandte ich die Ladenburg'sche Methode (Passon, Ber. d. d. chem. Ges. 24, 1678 ff.) an, indem ich Methyläthylamin mit einem großen Überschuß von methylschwefelsaurem Kali in ziemlich concentrirter wässriger Lösung in einem geschlossenen Rundkolben ca. 50 Stunden lang auf dem kochenden Wasserbade erhitzte. Das so gewonnene Methyläthylmethylamin wurde dann mit Aethyljodid wieder in die quaternäre (mit den vorigen identische) Base überführt.

Endlich versuchte ich die Darstellung der Base noch auf folgende Weise: Eine hoch concentrirte Lösung von Triäthylmethylammoniumhy-

droxyd wurde nach dem Verfahren von Lossen (Ann. d. Chem. **181**, 378) der trockenen Destillation unterworfen, wobei Diäthylmethylamin übergang. Letzteres wurde wieder mit Methyljodid im geschlossenen Rohre längere Zeit auf ca. 80° erhitzt. Das gebildete Jodid und das aus demselben gewonnene Chloroplatinat erwiesen sich vollkommen identisch mit den nach den übrigen Methoden gewonnenen Präparaten.

4. ($\delta\delta$)-Modification: Tetragonal-sklenoëdrisch (zum Teil pseudosymmetrisch).

$$a : c = 1 : 1,0875.$$

Spec. Gewicht 4,793 Le Bel, 4,799 Ries.

Aus heißem Wasser meist Pseudooktaëder mit {111} und {111} im Gleichgewicht und mit in der Regel untergeordnetem, manchmal auch stärker hervortretendem Pseudohexaëder, gebildet aus $c\{001\}$ und $a\{100\}$. Oft sind die Krystalle nach einer Pseudooktaëderfläche tafelig ausgebildet. An den von V. Meyer und Lecco, sowie von Klein (Ann. d. Chem. **1876**, **181**, 368) und Topsøe (Översigt K. D. Vidensk. Selsk. Förh. Kopenhagen **1882**) untersuchten Krystallen fehlte die Fläche $a\{100\}$ öfters.

Sklenoëdrisch ausgebildete Krystalle erhielt ich durch freiwillige Verdunstung der wässerigen Lösung aus einem hohen Becherglase, das mehrere Monate in einem Wandschrank verschlossen blieb. Ein Teil der erzielten Kryställchen bestand aus Pseudohexaëdern, deren Ecken abwechselnd durch das groß ausgebildete eine Tetraëder abgestumpft waren, während das andere fehlte oder nur ganz untergeordnet auftrat. Der andere Teil waren Pseudotetraëder {111}, deren Ecken durch das schwache {111}, und deren Kanten durch das Pseudohexaëder abgestumpft waren. Unter sämtlichen Individuen dieser Krystallisation befand sich nicht ein einziger holoëdrisch ausgebildeter Krystall.

In allen Individuen findet sich immer eine mehr oder minder versteckte Zwillingsbildung nach mehreren Flächen des Pseudorhombendodekaëders; während die einen Partien einheitlich und homogen sind, sind andere aus feinsten, oft erst mit sehr starker Vergrößerung nachweisbaren Zwillingslamellen nach diesem Gesetze aufgebaut, sodaß manchmal eine Krystallfläche aus Partien mit echten und solchen aus Scheinflächen besteht. Deswegen stimmen auch die Messungen der Winkel desselben Krystalls, besonders (111):(111) und (001):(111) (Differenz 5'), auch an den vorzüglichst spiegelnden Flächen nicht gut untereinander überein; ferner liegen die parallelen Gegenflächen nie ganz in derselben Zone.

	Berechnet:	Beobachtet:			
		Ries:	Bodewig:	Klein:	Topsøe:
$a : c = (111) : (001) =$	—	*56° 58'	56° 55'	56° 54'	56° 58'
$a : a_1 = (111) : (111)$	72° 43'	72 45	72 42	72 34	72 44

Spaltbarkeit nach $o\{111\}$ vollkommen.

Doppelbrechung positiv; im convergenten Lichte ein vollkommen ein-axiges Bild. Farbe rotgelb, beim Erhitzen blutrot werdend.

2. (δ)-Modification: Regulär, hexakistetraëdrisch.

Stabil von 76° C. aufwärts; Spaltbarkeit nach $\{111\}$ vollkommen.

Umwandlungserscheinungen.

Zum Studium derselben eignen sich nur die allerdünnsten Blättchen nach $\{111\}$ der ersten Modification.

Einheitliche Spaltstücke nach $\{111\}$ ohne Lamellen gehen beim langsamen Erwärmen in die zweite Modification über und werden optisch isotrop, ohne daß das Auftreten einer Lamellenbildung dabei zu beobachten wäre. Die Isotropie bleibt bis zum Schmelzpunkte bestehen. Beim Wiederabkühlen auf 74° — 75° C. erscheint die erste doppelbrechende Modification wieder unter gleichzeitigem Einsetzen von Lamellenbildung. Es zerfällt das ursprünglich einheitliche Spaltstück nach und nach in drei Systeme von zahlreichen feinen Lamellen, deren Spuren fast senkrecht zu den drei Pseudooktaëderkanten verlaufen; hier und da sind auch Lamellenspuren parallel zu diesen Kanten zu beobachten.

Nach starker Abkühlung in flüssiger Luft beobachtete ich sowohl auf $c\{001\}$ als $a\{100\}$ deutliche diagonal gekreuzte Streifung, was einem in tiefer Temperatur vor sich gehenden Zerfall in Lamellen nach $\{110\}$ und $\{011\}$ entspricht. Die Krystalle werden dabei blaß citronengelb; eine Umwandlung in Regulär (γ) findet selbst bei ca. — 180° C. nicht statt, da Pseudoregulär ($\delta\delta$) und Regulär (γ) nicht enantiotrop sind.

Dimethyldiäthylammoniumhexachlorostannat

1. ($\delta\delta$)-Modification: Pseudosymmetrisch, wahrscheinlich triklin.

Spec. Gewicht 4,528 bei 19° C.

Ich erhielt diese Modification durch Abkühlung heißer salzsaurer Lösungen. Es waren zum Teil mimetische oktaëderähnliche Krystalle, an welchen nur die beiden Skalenoëder im Gleichgewicht ausgebildet waren; sie waren durchsetzt von zahlreichen Zwillinglamellen nach dem gleichen Gesetze wie beim Chloroplatinat, sodaß auch hier die Spuren derselben fast senkrecht zu den Pseudooktaëderkanten verlaufen. Ein anderer Teil der Krystalle bestand aus Zwillingen je zweier homogener Individuen, die nach $\{101\}$ oder $\{011\}$ sich in Zwillingstellung befanden. An den Verwachsungsstellen fanden sich mehrere dünne Zwillinglamellen eingeschaltet. Da die Flächen der beiden Zwillingseindividen aber vielfach geknickt waren, konnten keine zuverlässigen Messungen gemacht werden. Die Winkel sind

zwar ähnlich wie beim Chloroplatinat, doch differieren die Pyramidenwinkel eines und desselben Krystalls so bedeutend, — auch bei guten Flächen —, daß ich vermute, die Krystalle seien triklin wie bei dem Bromostannat.

Die optischen Verhältnisse konnten nicht untersucht werden wegen vielfacher Trübungen der Krystalle.

3. (δ)-Modification: Regulär, hexakistetraëdrisch.

Stabil von 89° C. aufwärts. Spaltbarkeit, wie bei der ersten Modification, vollkommen nach den Pseudooktaëderflächen.

Die beim Bromoplatinat als zweite (sphenoïdische) Modification bezeichnete war beim Chlorostannat nicht zu erlangen. Sie scheint außerordentlich labil zu sein.

Dimethyldiäthylammoniumhexabromoplatinat

1. ($\delta\delta$)-Modification: Pseudosymmetrisch, angenähert tetragonal-skalenoëdrisch.

Spec. Gewicht 2,350 bei 17° C.

$$a:c = 1:1,1106.$$

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $o\{111\}$, $o'\{1\bar{1}1\}$ und $a\{100\}$. Die aus heißem Wasser durch Abkühlung oder bei gewöhnlicher Temperatur durch freiwillige Verdunstung erhaltenen Krystalle sind entweder tafelig nach $c\{001\}$ oder nach $o\{111\}$. An diesem Salze tritt der pseudosymmetrische Aufbau der Krystalle noch viel entschiedener in den Winkeln zu Tage als am Chloroplatinat. Auf den Pyramidenflächen sind immer zwei scharfe Reflexe im Goniometer sichtbar, der eine hell, der andere schwächer (von den schmalen Zwillingstreifen stammend); auf $c\{001\}$ ebenfalls zwei Reflexe, die bei der Einstellung der einen Zone Basis-Pyramide sich fast decken, und entlang dem Verticalfaden nur wenig verschoben erscheinen, dagegen bei Einstellung der andern Kante Basis-Pyramide horizontal immer um 5' differieren. Die Messungen $(001):(111)$ schwanken höchstens innerhalb 12', dagegen diejenigen von $(111):(1\bar{1}1)$ an demselben, wenn auch vorzüglich spiegelnden Krystall, innerhalb 33'.

Das oben angegebene Axenverhältnis stellt also nur einen Näherungswert dar:

	Berechnet:	Beobachtet:	
$c:o = (001):(111) =$	—	*57° 31'	
$o:o = (111):(1\bar{1}1) =$	73° 14'	73 12	} an demselben Krystall.
		73 0	
		73 44	
		73 33	
$a:o = (100):(111) =$	53 23	53 27	

Spaltbarkeit vollkommen nach dem Pseudooktaeder.

Doppelbrechung mittelstark und +; das Axenbild ist gestört; an mehreren Partien beobachtete ich statt der beiden senkrechten Balken diese Figur ∞ ; an anderen Partien öffnet sich das Kreuz beim Drehen.

2. Modification: Monoklin, sphenoïdisch.

Spec. Gewicht 2,347 bei 18° C.

$$a : b : c = 0,7468 : 1 : 0,7525; \quad \beta = 95^{\circ} 53'.$$

Wurde von mir zufällig einmal beim Abkühlen einer wässrigen Lösung dieses Salzes erhalten. Stabil von gewöhnlicher Temperatur bis 76° C.

Fig. 8.

Fig. 9.

Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $\mu\{1\bar{1}0\}$, $q\{011\}$, $x\{0\bar{1}1\}$, $r\{101\}$, $\rho\{101\}$, $b\{010\}$, $\beta\{0\bar{1}0\}$. Langprismatische, kleine Kryställchen, die meist zu sternförmigen Häufchen vereinigt sind. Einfachste Combination: m , μ , r , q , $\beta\{0\bar{1}0\}$, s. Fig. 8. Oft sind aber auch noch q und x vorhanden, meistens mit gerundeten Flächen. Gewöhnlich ist $\beta\{0\bar{1}0\}$ größer ausgebildet, während $b\{010\}$ entweder fehlt, oder nur angedeutet ist. Fast alle Individuen waren Zwillinge nach $a\{100\}$, s. Fig. 9.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : \mu = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	*73° 13'
$m : r = (110) : (101)$	—	*53 17
$m : q = (\bar{1}10) : (\bar{1}01)$	—	*57 18
$r : q = (101) : (011)$	53° 40'	53 48
$r : \rho = (101) : (\bar{1}01)$	90 26½	90 33
$q : \rho = (\bar{1}01) : (\bar{1}01)$	95 24	95 34

Spaltbarkeit wegen Kleinheit der Kryställchen nicht beobachtbar.

Auf den Prismenflächen infolge konischer Refraction keine Auslöschung; die beiden optischen Axen ziemlich geneigt gegen die Normale der beiden Prismenflächen.

3. Modification: Regulär, wahrscheinlich hexakistetraëdrisch.

Stabil von 73° C. bis zum Schmelzpunkte. Habitus und Spaltbarkeit wie bei der ersten Modification.

Ich erhielt sie öfters aus dem schwedischen Topfe; doch wandelt sie sich nach Entnahme aus der warmen Lösung zu rasch in die erste Modification um, sodaß eine Bestimmung des specifischen Gewichtes nicht gelingt.

Umwandlungserscheinungen. Bei langsamer Erwärmung geht die erste Modification bei 73° C. in die reguläre über; die Isotropie bleibt bei weiterem Erhitzen bis zum Schmelzpunkt; beim Abkühlen tritt Unterkühlung auf, sodaß erst bei 62° C. Rückumwandlung der dritten in die erste Modification stattfindet. Letztere zerfällt dabei vollständig in Lamellen nach dem gleichen Gesetz wie das entsprechende Chloroplatinat. Es findet hierbei eine schwache Zerreißung der Kryställchen statt.

Die zweite Modification wandelt sich ebenfalls bei 76° C. in die dritte reguläre um, ohne daß inzwischen eine andere Modification auftritt; bei Abkühlung auf 68° C. erscheint wieder die zweite und bleibt ohne Umwandlung bestehen auch bei gewöhnlicher Temperatur. Umwandlung und Rückumwandlung erfolgt ohne die geringste Spur einer Zerreißung.

Erste und zweite Modification stehen also zueinander nicht im Verhältnis der Enantiotropie, wohl aber zur dritten Modification.

Die untere Stabilitätsgrenze liegt bei der ersten Modification tiefer als bei der zweiten.

Dimethyldiäthylammoniumhexabromostannat

1. ($\delta\delta$)-Modification: Triklin (pseudotetragonal und mimetisch).

Spec. Gewicht 2,083 bei 18° C.

Ich erhielt sie durch freiwillige Verdunstung ihrer wässerigen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur. Die Krystalle waren durchgängig Viellinge nach sämtlichen Flächen von {101} und {110} des Pseudooktaëders, sodaß auf jeder Pseudooktaëderfläche drei Zwillingsgrenzen zu beobachten sind, die annähernd senkrecht auf den drei Kanten der Flächen stehen. Für Berechnung des Axenverhältnisses konnten darum brauchbare Winkelwerte nicht erlangt werden.

Die Messung eines einzigen sehr kleinen, einfachen Kryställchens ergab folgende Werte, nach denen zu schließen der Krystall triklone Symmetrie besitzt.

$$\begin{aligned} c : o &= (004) : (111) = 56^\circ 5' \\ c : o &= (004) : (\bar{1}11) \quad 59 \ 54 \\ c : o &= (004) : (1\bar{1}1) \quad 55 \ 11 \\ c : o &= (004) : (\bar{1}\bar{1}1) \quad 55 \ 41 \end{aligned}$$

$$o : o = (111) : (\bar{1}11) = 72^{\circ}23'$$

$$o : o = (\bar{1}11) : (\bar{1}\bar{1}1) = 72 \text{ } 33$$

Optisch zweiaxig; die Orientierung konnte nicht näher verfolgt werden.

2. Modification: Monoklin spheoïdisch.

$$a : b : c = 0,7604 : 1 : 0,7334; \beta = 100^{\circ}7'.$$

Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $\mu\{1\bar{1}0\}$, $x\{121\}$, $\xi\{1\bar{2}1\}$, $q\{011\}$, $\kappa\{0\bar{1}1\}$. Die Krystalle waren durchgängig Zwillinge nach $a\{100\}$ mit den angegebenen Flächen, und nur an dem einen Ende ausgebildet. Eine Krystallisation lieferte Zwillinge nach $a\{100\}$, die an dem einen Ende die Flächen $x\{121\}$, $\xi\{1\bar{2}1\}$ und $q\{011\}$ besaßen, s. Fig. 9, S. 534.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : \mu = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	$*73^{\circ}37'$
$m : q = (110) : (011)$	—	$*62 \text{ } 49$
$m : x = (110) : (121)$	—	$*34 \text{ } 34$
$q : \kappa = (011) : (0\bar{1}1)$	$71^{\circ}38'$	$71 \text{ } 42$
$x : \xi = (121) : (1\bar{2}1)$	$89 \text{ } 39$	$89 \text{ } 21)$
$m : r = (110) : (101)$	$52 \text{ } 43$	$52 \text{ } 42$

Spaltbarkeit nicht beobachtet; auf den Prismenflächen infolge konischer Refraction keine Auslöschung.

3. (δ)-Modification: Regulär, hexakistetraëdrisch.

Stabil über 66°C. ; im übrigen gleich wie beim Bromoplatinat.

Umwandlungserscheinungen. Erste und zweite Modification gehen beim Erhitzen auf 66°C. in die dritte reguläre Modification über. Erhitzen auf noch höhere Temperaturen verändert die Isotropie nicht mehr. Rückumwandlung bei 60°C. ; sonst wie das Bromoplatinat sich verhaltend.

Methyltriäthylammoniumhexachloroplatinat

Zersetzungspunkt 250°C. (wenn ca. 20' lang auf diese Temperatur erhitzt wird).

Das Salz wurde bereits früher krystallographisch untersucht von Klein (Ann. d. Chem. 1876, 181, 368) und von Topsøe (Oversigt K. D. Vidensk. Selks. Förh. Kopenhagen, Ausz. diese Zeitschr. 8, 273). Beide hielten es für tetragonal mit dem Axenverhältnis 1 : 1,04—1,02.

4. (εε)-Modification: Pseudosymmetrisch, wahrscheinlich monoklin.

Spec. Gewicht 1,734 Le Bel.

Stabil von 32°C. bis zu tiefen Temperaturen unterhalb 0°C. Durch freiwillige Verdunstung aus wässriger Lösung erhielt ich Krystalle von

1) Dieser Winkel lieferte sehr schlechte Messungen und schwankte um $4\frac{1}{2}^{\circ}$.

der gleichen Combination, wie sie von Topsøe erhalten worden waren, nämlich Pseudooktaëder mit untergeordnetem Pseudohexaëder. Die Krystalle

Fig. 10.

sind mimetische und bestehen aus zahlreichen makroskopischen und mikroskopischen Lamellen nach den verschiedenen Flächen des Pseudorhombendodekaëders. Regelmäßig bilden je zwei solche mimetische Krystallindividuen einen Zwilling nach $\{1\bar{1}0\}$ meiner Aufstellung, s. Fig. 10. Letztere wurde so gewählt wegen der Analogie mit dem ganz ähnlichen Triäthylpropylammoniumhexachloroplatinat.

In der folgenden Winkeltabelle gebe ich die Messungen von einem vorzüglich spiegelnden Kryställchen und zwar von beiden Zwillingsindividuen, aus welchen er zusammengesetzt ist, um ein Maß für die Genauigkeit der Winkelmessung zu bieten. Topsøe's Angaben sind wohl Mittelwerte aus mehreren verschiedenen Winkeln, die hier gesondert aufgeführt sind, wie es dem kristallographischen Befund entspricht.

Wie aus der Winkeltabelle hervorgeht, nähern sich besonders die Winkel der pseudo-hexaëdrischen Scheinflächen der zwei einzelnen Individuen innerhalb der Fehlergrenzen denen eines wirklich regulären Krystalles. Fläche $c\{001\}$ und $c\{00\bar{1}\}$ sind an den mimetischen Kryställchen nie einander parallel.

$a : \underline{a} = (100) : (\underline{010})$	$= 90^{\circ}27'$
$b : \underline{b} = (0\bar{1}0) : (\bar{1}00)$	89 40
$a : b = (100) : (0\bar{1}0)$	90 5
$\underline{a} : \underline{b} = (010) : (\bar{1}00)$	89 59
$a : c = (100) : (001)$	90 4
$a : c_1 = (100) : (00\bar{1})$	90 4
$\underline{b} : c = (\bar{1}00) : (001)$	89 57
$\underline{b} : c_1 = (\bar{1}00) : (00\bar{1})$	89 56
$b : c = (0\bar{1}0) : (001)$	89 57
$b : c_1 = (0\bar{1}0) : (00\bar{1})$	89 55
$\underline{a} : c = (100) : (001)$	90 3
$\underline{a} : c_1 = (100) : (00\bar{1})$	90 6
$b : o_1 = (0\bar{1}0) : (1\bar{1}1)$	54 55
$o : o_1 = (111) : (1\bar{1}1)$	70 3
$\underline{a} : \underline{o} = (100) : (111)$	54 39
$a : o = (100) : (111)$	54 37
$a : o_1 = (100) : (1\bar{1}1)$	54 40
$a : o_5 = (100) : (\bar{1}11)$	54 39
$\underline{a} : \underline{o}_3 = (100) : (11\bar{1})$	54 34

$$\begin{aligned}
 a : a_3 &= (100) : (11\bar{1}) = 54^\circ 29' \\
 a : a_2 &= (100) : (1\bar{1}\bar{1}) = 54^\circ 40' \\
 b : a_5 &= (010) : (\bar{1}11) = 54^\circ 56' \\
 b : a_2 &= (0\bar{1}0) : (1\bar{1}\bar{1}) = 54^\circ 57' \\
 o_1 : a_4 &= (1\bar{1}1) : (\bar{1}\bar{1}1) = 70^\circ 47' \\
 o : a_5 &= (111) : (\bar{1}11) = 70^\circ 45'
 \end{aligned}$$

Spaltbarkeit vollkommen nach dem Pseudooktaëder; sie setzt infolge der Lamellierung stellenweise ab oder wird feinfaserig.

Optisch zweiaxig, Doppelbrechung schwach.

2. (ϵ)-Modification: Regulär, hexakisoktaëdrisch.

Stabil von 32° C. aufwärts. Erhältlich aus heißer wässriger Lösung in sehr großen Oktaëdern mit untergeordnetem Hexaëder. Bald nach Entnahme aus der warmen Lösung beginnt die Umwandlung und das Auftreten von doppeltbrechenden Lamellen der ersten Modification, weshalb das spezifische Gewicht nicht bestimmt werden kann.

Vollkommene Spaltbarkeit nach dem Oktaëder.

Methyltriäthylammoniumhexachlorostannat

1. ($\epsilon\epsilon$)-Modification: Pseudosymmetrisch (-hexakisoktaëdrisch).

Spec. Gewicht 4,478 bei 17° C.

Sie wurde von mir durch langsame Abkühlung einer schwach salzsäuren wässrigen Lösung von 36° auf 21° C. in großen wasserklaren Pseudooktaëdern mit untergeordnetem Pseudohexaëder erhalten. Die Krystalle waren völlig durchsetzt von breiteren und schmälere Zwillingslamellen, deren Spuren fast senkrecht stehen auf den Pseudooktaëderkanten. Bei längerem Aufbewahren nehmen diese Krystalle ein porzellanartiges trübes Aussehen an infolge Auftretens kleinster Sprünge, ohne daß sich aber eine Umwandlung in eine andere Modification zeigt.

Beim Verdunsten eines Tropfens der neutralen wässrigen Lösung auf einem Objectglase bei gewöhnlicher Temperatur erhielt ich auch schwach doppeltbrechende Oktaëder ohne Zwillingslamellen. Sie waren aber nicht meßbar.

2. (ϵ)-Modification: Regulär, hexakisoktaëdrisch.

Stabil von 36° C. aufwärts. Sie scheidet sich aus heißer stark salzsaurer Lösung in großen wasserklaren Oktaëdern ab, die zuweilen auch das Hexaëder zeigen; nach Herausnahme aus der warmen Lösung nehmen sie infolge beginnender Umwandlung rasch ein porzellanartig trübes Aussehen an, weshalb das spezifische Gewicht nicht bestimmt werden konnte.

Im labilen Zustande erhielt ich diese Modification regelmäßig bei der Darstellung des Salzes aus seinen beiden Componenten in wässriger Lösung

von Zimmertemperatur; auch durch Verdunstung eines Tropfens der neutralen wässerigen Lösung; sie verschwindet aber beim Eintrocknen des Tropfens, oder wird doppeltbrechend.

Vollkommene Spaltbarkeit nach $\{111\}$.

Methyltriäthylammoniumhexabromoplatinat

1. $(\epsilon\epsilon)$ -Modification: Pseudosymmetrisch (-hexakisoktaëdrisch).

Spec. Gewicht 2,250 bei 17° C.

Fig. 14.

Aus warmem Wasser krystallisiert das Salz beim Abkühlen auf gewöhnliche Temperatur in Pseudokubooktaëdern, die in den Winkeln den entsprechenden regulären Formen außerordentlich nahe stehen. Sie sind mimetische Gebilde und durchweg aus makroskopischen (bis $1\frac{1}{2}$ mm breiten) und mikroskopischen Lamellen nach mehreren Flächen des Pseudorhombendodekaëders zusammengesetzt.

Spaltbarkeit nach dem Pseudooktaëder vollkommen, aber öfters faserig wegen der alternierenden Lamellen. Doppelbrechung kräftig.

2. (ϵ) -Modification: Regulär, hexakisoktaëdrisch.

Sie krystallisiert aus heißem Wasser beim Abkühlen auf 32° C.; bei weiterem Abkühlen unter 32° C. zerfällt sie in doppeltbrechende Lamellen der ersten Modification.

Spaltbarkeit vollkommen nach $\{111\}$.

Umwandlungserscheinungen. Die Doppelbrechung der ersten Modification wird beim Erwärmen allmählich schwächer, kurz vor Erreichung des Umwandlungspunktes verschwinden die Lamellen, worauf die Verbindung bei 32° C. isotrop wird; die Isotropie bleibt bis zum Schmelzpunkte. Die sich abkühlenden Krystalle werden bei 29° C. wieder doppeltbrechend und bei 28 $\frac{1}{2}$ ° C. erscheinen zahlreiche Lamellen.

Bei starker Abkühlung mittels flüssiger Luft verschwinden sämtliche Lamellen, die sonst auf $\{111\}$ sichtbar sind, die Krystalle bleiben doppeltbrechend, sind aber durchweg homogen. Bei allmählich steigender Temperatur erscheinen wieder Lamellen, zuerst das in Fig. 14 mit *a*, und bei noch höherer Temperatur unter 0° C. das mit *b* bezeichnete System.

Methyltriäthylammoniumhexabromostannat

Fällt beim Vermischen der berechneten Mengen von SnBr_4 und des Bromids dieser Base in wässerigen Lösungen als farbloser Niederschlag der

zweiten Modification aus. In Wasser leicht löslich, weniger in Alkohol, aus welchem krystallisiert wurde.

1. ($\epsilon\epsilon$)-Modification: Pseudosymmetrisch (-hexakisoktaëdrisch).

Spec. Gewicht 4,987 bei 18° C.

Stabil unterhalb 22° C. Aus Aethylalkohol erhielt ich durch langsame Verdunstung Krystalle von hellgelber Farbe. Sie sind durchgängig zusammengesetzt aus wahrscheinlich monoklinen Lamellen, deren Spuren senkrecht zu den Pseudooktaëderkanten verlaufen. Bei besonders schöner und ebenmäßiger Ausbildung bestehen solche Pseudooktaëder aus zwölf Sektoren.

Bei MikrokrySTALLISATION erhielt ich durch Verdunstenlassen eines Tropfens der wässerigen Lösung zierliche faserförmige reguläre Kryställchen und krystallinische Aggregate, die nach einiger Zeit doppeltbrechend werden. Die Umwandlungsgeschwindigkeit ist aber nicht groß.

Spaltbarkeit vollkommen nach dem Pseudooktaëder; meist treppenförmig infolge der oft wiederholten Zwillingsbildung.

Optisch zweiaxig; Doppelbrechung schwach.

2. (ϵ)-Modification: Regulär, hexakisoktaëdrisch.

Stabil von 22° C. aufwärts; metastabil bei Zimmertemperatur in der Mutterlauge. Nach Entnahme aus der Lösung wandeln sich die Kryställchen in die erste Modification um, ohne daß es gelänge, ihr spec. Gewicht vorher zu bestimmen.

Entweder nur Oktaëder oder Kubooktaëder, oder Hexaëder mit untergeordnetem Oktaëder; auch sind manchmal schmale Flächen des Rhombendodekaëders vorhanden.

Spaltbarkeit vollkommen nach dem Oktaëder.

Trimethylnormalbutylammoniumhexachloroplatinat

Zersetzungspunkt bei ca. 259° C. (bei $\frac{1}{4}$ stündigem Erhitzen).

1. (γ)-Modification: Regulär, dyakisdodekaëdrisch.

Spec. Gewicht 4,795 Le Bel.

Entsteht bei freiwilliger Verdunstung wässeriger Lösungen in Zimmertemperatur oder durch Abkühlung warmer Lösungen von ca. 50° C. auf gewöhnlicher Temperatur; da das Salz in Wasser und anderen Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist, besitzen die abgeschiedenen, sehr spröden Kryställchen nur geringe Dimensionen.

Makroskopisch nur Oktaëder, die öfters aus Zwillingsbildungen nach {101} bestehen; mikroskopische Krystallisation liefert die mannigfaltigsten und zierlichsten Viellings-, besonders Sechslingsbildungen nach {101}, wie

andere Salze dieser Reihe, bei welchen die dyakisdodekaëdrische Modification (γ) auftritt.

Spaltbarkeit vollkommen nach dem Oktaëder. An einzelnen Krystallen tritt zum Teil anomale Doppelbrechung einzelner Partien auf, die erst bei Erhitzung auf 226° C. verschwindet und bei Abkühlung auf 190° C. wieder zum Vorschein kommt.

2. (δ)-Modification: Regulär, hexakistetraëdrisch.

Diese konnte nur auf mikroskopischem Wege nachgewiesen werden. Sie scheidet sich aus nicht zu concentrirten heißen wässerigen Lösungen in scharfen begrenzten einzelnen Tetraëdern oder Häufchen solcher ab; wenn der Tropfen sich bis etwa 60° C. abgekühlt hat, erscheint neben ihr die erste Modification. Beide Modificationen bleiben längere Zeit auch bei gewöhnlicher Temperatur nebeneinander bestehen; schließlich verschwinden aber sämtliche Kryställchen der zweiten. Im schwedischen Topfe erhielt ich durch Abkühlung immer nur die dyakisdodekaëdrische Modification, welche zwischen 0° und ca. 50° — 70° C. die stabilere ist.

Trimethylnormalbutylammoniumhexachlorostannat

1. (γ)-Modification: Regulär, dyakisdodekaëdrisch.

Spec. Gewicht 1,534 bei 17° C.

Ich erhielt sie aus Wasser durch Abkühlung in warzenförmigen Aggregaten, die sehr oft trüb und undurchsichtig sind. Die Krystallflächen sind geknickt infolge wiederholter zwillingsartiger Durchdringung; makroskopisch auch Oktaëder, mikroskopisch die zierlichsten Viellingsbildungen nach {101}, durch deren Zuwachsung einfache Oktaëder entstehen.

Spaltbarkeit vollkommen nach dem Oktaëder. Auch hier ist anomale Doppelbrechung einzelner Krystallpartien vorhanden, die beim Erhitzen auf 190° C. schwindet, um bei Abkühlung auf 174° C. wiederzukehren.

2. (δ)-Modification: Regulär, hexakistetraëdrisch.

Wie beim Chloroplatinat nur mikroskopisch nachzuweisen.

Trimethylisobutylammoniumhexachloroplatinat

1. ($\gamma\gamma$)-Modification: Pseudosymmetrisch (-dyakisdodekaëdrisch).

Spec. Gewicht 1,754 bei 17° C.

Sie bildet sich bei ca. 10° C. durch freiwillige Verdunstung in klaren Pseudooktaëdern; die Krystalle sind mimetische und besitzen zahlreiche breitere oder schmälere Zwillingslamellen nach Pseudorhombendodekaëderflächen; die Spuren verlaufen senkrecht zu den Pseudooktaëderkanten.

Spaltbarkeit vollkommen nach dem Pseudooktaëder. Optisch zwei-axig, Doppelbrechung von mittlerer Stärke.

2. Modification: Vermutlich triklin.

Spec. Gewicht 4,692 bei 18° C.

Die Ermittlung der Elemente dieser Modification ist mir trotz vieler Bemühungen nicht gelungen. Die Krystalle sind entweder quadratische Tafeln, oder es sind ein Paar gegenüberliegende Ecken solcher quadratischer Tafeln gerade abgestumpft und die Krystalle dann nach diesen abstumpfenden Richtungen als Sechsecke verlängert. Die Krystalle sind regelmäßige Zwillinge oder Drillinge und bilden Durchdringungen, sodaß bei der Messung die Reflexe nicht mit Sicherheit den einzelnen Individuen zuerkannt werden können. Einzelne Winkel erinnern stark an Winkel des regulären Systems.

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

3. (γ)-Modification: Regulär, dyakisdodekaëdrisch.

Sie bildet sich beim Verdunstenlassen eines heißen Tropfens der wässrigen Lösung in Wasser in mikroskopischen Oktaëdern und rechtwinkelig gestrickten Formen, in Drillingen und Vierlingen, die beim Abkühlen doppeltbrechend werden, manchmal momentan, indem sie wahrscheinlich sich in die erste Modification umwandeln. Auch in makroskopischen Oktaëdern habe ich sie erhalten aus heißer wässriger Lösung; dieselben wandeln sich beim Abkühlen sowohl in als außerhalb der Lösung um und zerfallen oder verschwinden wieder.

4. (δ)-Modification: Regulär, hexakistetraëdrisch.

Stabil von 167° C. aufwärts; metastabil zwischen 144° und 167° C.

Umwandlungserscheinungen. Die 4. ($\gamma\gamma$)-Modification wandelt sich beim Erhitzen auf 66° C. in ein wirrfaseriges, doppeltbrechendes Aggregat der zweiten um, wobei viele Partien undurchsichtig werden.

Die zweite Modification scheint bei Zimmertemperatur schon im metastabilen Zustande sich zu befinden; während nämlich einzelne Krystalle jahrelang unverändert bleiben, wandeln sich andere der gleichen Krystallisation schon nach einigen Tagen um, wahrscheinlich in die erste Modification. Dagegen sind bei Temperaturen oberhalb 20° C. und unterhalb 50°—60° C. die Bedingungen für Bildung der zweiten Modification aus Lösungen am günstigsten, während bei höherer Temperatur als ca. 60° nur die dritte, reguläre (γ) allein sich bildet.

Beim Erhitzen wird die zweite (trikline) Modification von ca. 100° C. an schwächer doppeltbrechend, von 120° C. an nimmt aber die Doppelbrechung wieder zu; es scheint eine Änderung in der optischen Orientierung vor sich zu gehen. Bei 167° werden dann die Krystalle plötzlich

optisch isotrop. Infolge Unterkühlung findet die Rückumwandlung erst bei 144°C . statt.

Dimethyläthylnormalpropylammoniumhexachloroplatinat

$\text{PtCl}_6(\text{N} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_3\text{H}_7)_2$. Zersetzungspunkt 256°C .

$\text{Pt} = 30,27\%$ ber., $30,23\%$ gef. (bestimmt an der ersten Modification).

4. ($\epsilon\epsilon$)-Modification: Pseudosymmetrisch (-hexakisoktaëdrisch).

Spec. Gewicht 4,842 Le Bel.

Das Salz ist sehr schwer in einigermaßen brauchbaren Krystallen zu erhalten; verhältnismäßig am besten gewinnt man es durch langsame Verdunstung der wässerigen Lösung über Schwefelsäure bei etwa 40°C . in Pseudooktaëdern mit einzelnen Flächen des Pseudohexaëders. Sämtliche Krystalle sind mimetische und durchgängig aus Zwillinglamellen aufgebaut, deren Spuren annähernd senkrecht oder auch parallel den Pseudooktaëderkanten verlaufen. Die Lamellen können auf einigen Flächen sehr breit sein. Die Verzwillingung geht also nach Flächen des Pseudorhombendodekaëders. Tetraëdrische oder pseudotetraëdrische Krystalle wurden weder in heißer noch kalter Lösung von mir beobachtet, sondern nur holoëdrische Krystalle.

Aus dem schwedischen Topfe erhält man durch langsame Abkühlung nur sternförmig gehäufte Aggregate kleiner Kryställchen, die ebenfalls mimetisch sind, wenn sie auch wenige Zwillinglamellen besitzen. An denselben findet sich auch öfters eine Pseudorhombendodekaëderfläche ausgebildet.

Die Winkel weichen von den regulären bedeutend mehr ab, als die pseudooktaëdrischen Modificationen der übrigen Salze, weshalb sie hier aufgeführt sind.

Beobachtet:	Beobachtet:
$o : o_1 = 66^{\circ} 28'$	$o_5 : o_7 = 74^{\circ} 30'$
$o : o_3 = 73 \ 51$	$o_4 : o_6 = 72 \ 42$
$o_1 : o_2 = 72 \ 21$	$o_4 : o_5 = 64 \ 22$
$o_2 : o_3 = 63 \ 57$	$o_2 : o_7 = 72 \ 8$
$o : o_4 = 72 \ 5$	$o_1 : o_5 = 73 \ 58$
$o_3 : o_6 = 73 \ 58$	$c : o = 56 \ 6$
$o_6 : o_7 = 66 \ 47$	$c : o_1 = 55 \ 37$
$c : o_5 = 50 \ 0$	$b : o_6 = 56 \ 47$
$c : o_4 = 52 \ 42$	$b : o = 56 \ 40$

Spaltbarkeit vollkommen nach dem Pseudooktaëder.

2. (ϵ)-Modification: Regulär, hexakisoktaëdrisch.

Entsteht aus der ersten Modification durch Erhitzen derselben auf 403°C . Der Umwandlung geht das Auftreten neuer Zwillinglamellen unmittelbar voraus. Rückumwandlung bei 90°C .

Bei Mikrokrystallisationsversuchen erhielt ich nie Halbflächnergebilde, wie z. B. Pseudotetraëder, sondern immer holoëdrische Pseudooktaëder, woraus mit Sicherheit die Zugehörigkeit der beiden Modificationen zu Pseudoregulär ($\epsilon\epsilon$) bzw. Regulär (ϵ) hervorgeht. Häufig treten Zwillingsgebilde nach mehreren Pseudorhombendodekaëderflächen auf.

Dimethyläthylnormalpropylammoniumhexachlorostannat

$\text{SnCl}_6(\text{N}.\text{CH}_3.\text{CH}_3.\text{C}_2\text{H}_5.\text{C}_3\text{H}_7)_2$. Dargestellt von Ries.

1. ($\epsilon\epsilon$)-Modification: Monoklin prismatisch, pseudosymmetrisch.

Spec. Gewicht 4,543 bei 18° C., Ries.

Aus heißer, ziemlich concentrirter Salzsäure läßt sich dieses Chlorostannat in teilweise brauchbaren Kryställchen erhalten; der Hauptsache nach bestehen die Krystallisationen und Abscheidungen, besonders die bei mittlerer und höherer Temperatur erfolgten, nur aus warzenförmig gehäuften trüben Aggregaten; die Abscheidungen von 30° C. ab enthalten aber auch wasserklare Individuen, die eine teilweise Untersuchung, wenn auch keine Bestimmung der Elemente gestatten. Meist bestehen sie aus mimetischen Pseudooktaëdern mit ähnlichen Winkeln wie das Chloroplatinat; öfters sind die Kryställchen spitzrhomboëdrisch ausgebildet mit den Formen $c\{001\}$ und $m\{110\}$, besitzen keine Zwillingslamellen und löschen einheitlich aus.

Beobachtet:

$$m : m = (110) : (1\bar{1}0) = 66^\circ 29'$$

$$c : m = (001) : (110) \quad 72 \quad 18$$

Spaltbarkeit vollkommen nach dem Pseudooktaëder. Optisch zweiaxig. Die Hauptschwingungsrichtungen auf $c\{001\}$ liegen diagonal und symmetrisch zu den Kanten $c : m$ auf $c\{001\}$.

2. (ϵ)-Modification: Regulär, hexakisoktaëdrisch.

Bildung aus der ersten Modification durch Erhitzen auf 104° C.; Rückumwandlung infolge Unterkühlung erst bei 70° C. unter Zerfall in zahlreiche Lamellen nach pseudorhombendodekaëdrischen Flächen.

Tetraäthylammoniumhexachloroplatinat

$\text{PtCl}_6(\text{N}.\text{C}_2\text{H}_5.\text{C}_2\text{H}_5.\text{C}_2\text{H}_5.\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Zersetzungspunkt ca. 250° C.

Bereits früher von Topsøe (s. diese Zeitschr. 8, 268) und mir (diese Zeitschr. 36, 360) teilweise beschrieben. Die makroskopischen Krystallisationen bestehen immer nur aus Kubooktaëdern oder Hexaëdern mit untergeordneten scheinbaren Oktaëdern oder umgekehrten Combinationen dieser beiden Formen. Mikrokrystallisationen lieferten mir neuerdings den sicheren Beweis für die pseudotetraëdrische Symmetrie der ersten folgenden Modification. Ich erhielt nämlich dabei regelmäßig zahlreiche Kubotetraëder oder Tetraëder mit untergeordnetem Hexaëder. Das Tetraëder mit

entgegengesetztem Vorzeichen ist in diesen Fällen nur minimal entwickelt; daneben auch Hexaëder mit beiden Tetraëdern in gleich guter Ausbildung.

1. ($\delta\delta$)-Modification: Pseudosymmetrisch (-hexakistetraëdrisch).

Spec. Gewicht 1,712 Le Bel, 1,716 Ries.

Spaltbarkeit vollkommen nach dem positiven und negativen Tetraëder.

2. (δ)-Modification: Regulär, hexakistetraëdrisch.

Der Umwandlungspunkt der 1. ($\delta\delta$)-Modification, bei welchem sie in die 2. (δ)-Modification übergeht, liegt nach erneuter Bestimmung an vorzüglichem Material bei 95° C.; beim Wiederabkühlen auf 93° C. zerfällt die reguläre Modification in zahlreiche Lamellen nach Pseudorhombendodekaëderflächen; bei 90° C. treten noch weitere solche auf, die mit den vorigen einen Winkel von 60° bilden und ebenfalls nach Pseudorhombendodekaëderflächen gehen.

Tetraäthylammoniumhexachlorostannat $\text{SnCl}_6(\text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$.

1. ($\delta\delta$)-Modification: Pseudosymmetrisch (-hexakistetraëdrisch).

Spec. Gewicht 1,477 bei 18° C.

Aus heißer salzsaurer Lösung meist nur in kleinen Pseudooktaëdern zu erhalten; Pseudohexaëderflächen sind selten. Wie das Chloroplatinat durchwegs aus Zwillingslamellen nach dem Pseudorhombendodekaëder aufgebaut. Die Spuren der Lamellen stehen auf den Kanten der Pseudooktaëderflächen fast genau senkrecht.

Spaltbarkeit vollkommen nach dem Pseudooktaëder. Beim Erhitzen treten zwischen 60° und 80° C. noch zahlreiche neue Lamellen gleicher Orientierung auf.

2. (δ)-Modification: Regulär, hexakistetraëdrisch.

Stabil von 108° C. aufwärts; die Isotropie bleibt bis zum Schmelzpunkt.

Tetraäthylammoniumhexabromoplatinat $\text{PtBr}_6(\text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$.

1. ($\delta\delta$)-Modification: Pseudosymmetrisch (-hexakistetraëdrisch).

Spec. Gewicht 2,208 bei 17° C.

Stabil unter 124° C. bis zu Temperaturen unter 0°. Scheidet sich aus heißem Wasser bei langsamer Abkühlung in großen mimetischen Kubooktaëdern oder Tafeln nach Pseudohexaëderflächen aus. Die zahlreichen Lamellen nach Pseudorhombendodekaëderflächen sind teils nur mikroskopisch, teils erreichen sie eine ansehnliche Breite.

Wegen der wiederholten Zwillingsbildung ist eine Berechnung der dem Hexaëder und Oktaëder in ihren Winkeln außerordentlich nahe stehenden Krystalle unmöglich.

Beobachtet:

$a : c = (100) : (001) =$	$90^{\circ} 9'$
$a : c = (\bar{1}00) : (001)$	$90 \quad 1$
$a : b = (100) : (010)$	$90 \quad 2$
$c : o = (004) : (4\bar{1}1)$	$54 \quad 59$
$c : o = (004) : (111)$	$55 \quad 4$
$a : o = (100) : (111)$	$55 \quad 10$
$a : o = (100) : (4\bar{1}1)$	$55 \quad 14$
$a : o = (\bar{1}00) : (\bar{1}11)$	$54 \quad 9$
$b : o = (010) : (111)$	$54 \quad 8$
$o : o_1 = (111) : (4\bar{1}1)$	$71 \quad 52$

Spaltbarkeit vollkommen nach dem Pseudooktaëder.

Auf $c\{001\}$ ist die erste Mittellinie fast senkrecht; $2E = \text{ca. } 5^{\circ}$, Doppelbrechung stark, negativ. Im parallelen Lichte bleibt $c\{001\}$ zwischen gekreuzten Nicols dunkel wie ein einaxiger Krystall.

Beim Erhitzen dieser Modification wird die Doppelbrechung im letzten Stadium vor erfolgreicher Umwandlung schwach und schließlich bei 124°C. Null; beim Abkühlen auf 114°C. tritt wieder Doppelbrechung auf. Einzelne Blättchen von anderer krystallographischer und optischer Orientierung werden beim Erhitzen schon bei 119°C. zwischen gekreuzten Nicols dunkel, bei 122°C. aber tritt wieder Aufhellung ein, bis endlich bei 124°C. ebenfalls die Isotropie auftritt. Dieses verschiedene Verhalten hängt wohl zusammen mit der Zwillingbildung nach Flächen, die einander unter fast 90° schneiden.

2. (δ)-Modification: Regulär, hexakistetraëdrisch, stabil von 124°C. aufwärts.

Tetraäthylammoniumhexabromostannat $\text{SnBr}_6(\text{N.C}_2\text{H}_5.\text{C}_2\text{H}_5.\text{C}_2\text{H}_5.\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

1. ($\delta\delta$)-Modification: Pseudosymmetrisch (-hexakistetraëdrisch).

Spec. Gewicht 1,980 bei 16°C.

Krystalle aus Wasser durch freiwillige Verdunstung bei 16°C. erhalten waren Pseudooktaëder und Zwillinge nach einer Pseudorhombendodekaëderfläche. Vielfache Knickungen der Flächen verhinderten genauere Messungen.

Bei mikroskopischen Krystallisationsversuchen erhielt ich aus Wasser bei Zimmertemperatur sehr oft doppeltbrechende Würfel. Sie waren zusammengesetzt aus 24 Sektoren nach allen Pseudorhombendodekaëderflächen. Die Doppelbrechung der Sektoren ist schwach bis mittel, an den Diagonalen des würfelfartigen Gebildes dagegen sehr schwach. Bei fortschreitender Krystallisation bildeten sich auch Hexaëder mit untergeordnetem Dodekaëder.

Spaltbarkeit vollkommen nach dem Pseudooktaëder.

2. (δ)-Modification: Regulär, hexakistetraëdrisch.

Stabil von 112° C. aufwärts; die Isotropie bleibt bis zum Schmelzpunkte bestehen; bei Abkühlung tritt wenige Grade unter 112° unter Lamellenbildung wieder die erste Modification auf.

Trimethylactivamylammoniumhexachloroplatinat
 $PtCl_6(N \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot {}^3C_5H_{11})_2$. Schmelzpunkt 220° C.

Spec. Gewicht 4,654 bei 19° C.

Monoklin, spheonödisch.

$$a:b:c = 1,6487:1:2,0808; \quad \beta = 90^{\circ} 19'.$$

Das von Le Bel dargestellte Salz ist leicht löslich in Wasser, aus welchem es sowohl in der Hitze als Kälte in dieser Modification krystallisiert.

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $o\{111\}$, $p\{1\bar{1}1\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$, $\pi\{1\bar{1}\bar{1}\}$, $s\{201\}$, $\sigma\{20\bar{1}\}$, $t\{102\}$, $\tau\{10\bar{2}\}$. Die Ausbildung der Krystalle ist eine mannigfaltige. Aus heißer wässriger Lösung bilden sich beim Abkühlen große pseudohexagonale Tafeln, oft mit allen angegebenen Flächen, s. Fig. 12. Beim freiwilligen Verdunsten wässriger Lösungen kommen besonders Ausbildungen wie Fig. 13 und Fig. 14 vor.

Fig. 12.

Fig. 13.

Fig. 14.

Das Krystallsystem ist von mir durch Messung als monoklin bestimmt worden; die Abweichungen von rhombischer Symmetrie sind in einzelnen Zonen, z. B. $[001:201]$, aber nur minimal. Einzelne Individuen erwiesen sich zusammengesetzt aus zwei oder vier Sektoren, die nach (110) und $(1\bar{1}0)$ sich in Zwillingstellung befanden; die Grenzen waren aber nicht scharf ausgebildet. Der Winkel $(201):(111)$, bzw. $(\bar{2}01):(\bar{1}\bar{1}1)$ stimmt mit dem berechneten Werte sehr wenig überein, obwohl die gemessenen Winkel sehr gute Übereinstimmung unter einander zeigen; diese Differenz ist auch bei Annahme rhombischer Symmetrie nicht zu beseitigen. Die einfachste Erklärung hierfür ist wohl die, daß alle Krystalle, auch die gemessenen, an welchen optisch keine Zwillingbildung mehr nachzuweisen war, Durchdringungen darstellen, vermöge deren die Krystalle sich höherer Symmetrie nähern, und daß hier ein Fall von verborgener Polysymmetrie vorliegt.

	Berechnet:	Beobachtet:
$c : s = (001) : (201) = 68^{\circ} 7'$	—	—
$c : \sigma = (001) : (\bar{2}01)$	—	$*68^{\circ} 40'$
$c : o = (001) : (111)$	—	$*67^{\circ} 34'$
$c : \pi = (001) : (\bar{1}11)$	—	$*67^{\circ} 48'$
$c : \tau = (001) : (\bar{1}02)$	$32^{\circ} 20'$	$32^{\circ} 29' 1)$
$c : t = (001) : (102)$	$32^{\circ} 9'$	$32^{\circ} 8' 2)$
$r : o = (201) : (111)$	$54^{\circ} 3'$	$54^{\circ} 10'$
$s : \omega = (\bar{2}01) : (111)$	$54^{\circ} 13'$	$54^{\circ} 24' - 28'$

Spaltbarkeit höchst vollkommen nach $c\{001\}$.

Axenebene parallel $\{010\}$; die erste Mittellinie fast senkrecht auf $c\{001\}$, ohne daß sich eine Neigung derselben gegen die Normale von $\{001\}$ im Mikroskop beobachten läßt; Axenwinkel klein, $\varrho > \nu$; Charakter der Doppelbrechung negativ. Beim Erwärmen ändern sich Doppelbrechung und Axenwinkel fast gar nicht merklich; die Modification ist überhaupt beständig bis zum Schmelzpunkte; aus dem Schmelzflusse bildet sich beim Erstarren desselben die gleiche Modification.

Trimethylisoamylammoniumhexachloroplatinat

* Schmelzpt. 220°C . Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 0,5837 : 1 : 1,5880; \beta = 96^{\circ} 29' \frac{1}{2}.$$

Spec. Gewicht 4,65 Le Bel.

Das von Le Bel dargestellte Salz bildet sich aus heißer und kalter Lösung in Wasser; bei $40^{\circ} - 120^{\circ}\text{C}$. bildete sich die Combination von Fig. 15: $c\{001\}$, $d\{101\}$, $r\{10\bar{1}\}$, $s\{10\bar{3}\}$, $q\{011\}$.

Fig. 15.

	Berechnet:	Beobachtet:
$d : c = (101) : (001) =$	—	$*64^{\circ} 41'$
$r : c = (\bar{1}01) : (001)$	—	$*75^{\circ} 38'$
$q : c = (011) : (001)$	—	$*57^{\circ} 38'$
$d : q = (101) : (011)$	$76^{\circ} 34'$	$76^{\circ} 30'$
$r : q = (\bar{1}01) : (011)$	$82^{\circ} 22'$	$82^{\circ} 23'$
$s : c = (\bar{1}03) : (001)$	$45^{\circ} 7'$	$45^{\circ} 0'$

Spaltbarkeit nach $d\{101\}$ und $r\{10\bar{1}\}$ vollkommen.

Optische Axenebene parallel $\{010\}$; erste Mittellinie auf $c\{001\}$ schief.

Diese Modification ist beständig bis zum Schmelzflusse, aus welchem sie sich beim Erstarren ebenfalls abscheidet.

1) Der Winkel schwankt bis $320^{\circ} 40'$ und 2) bis $320^{\circ} 25'$.

Methyldiäthylnormalpropylammoniumhexachloroplatinat

Zersetzungspunkt 250° C., wenn längere Zeit auf diese Temperatur erhitzt wird.

Da stereochemische Betrachtungsweise bei dieser Verbindung die Annahme mehrerer zueinander im Verhältnis chemischer Isomerie stehender Körper zuläßt, versuchte ich die Darstellung des Jodids dieser Base auf zweierlei Weise: Aus Methyldiäthylamin und Propyljodid, ferner aus Diäthylpropylamin und Methyljodid erhielt ich vollkommen identische Jodide bezw. Chloroplatinate. Das Diäthylnormalpropylamin hatte ich aus wasserfreiem Diäthylamin und Propyljodid durch Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf 104° C. erhalten. Methyldiäthylamin wurde auf viererlei Art dargestellt, siehe S. 527; demzufolge führten fünf verschiedene Reihenfolgen der Einführung der Alkyle zum gleichen Endproducte.

1. ($\gamma\gamma$)-Modification: Monoklin prismatisch, pseudodyakisododekaëdrisch.

$$a:b:c = 1,1233:1:1,4583; \beta = 90^\circ 45\frac{1}{2}'.$$

Spec. Gewicht 1,784 bei 18° C.

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $r\{101\}$, $\varrho\{10\bar{1}\}$, $q\{011\}$, $x\{112\}$, $y\{\bar{1}\bar{1}2\}$.

Die Krystalle entstehen sowohl aus heißem Wasser durch Abkühlung als auch durch Verdunstung der wässerigen Lösung bei Zimmertemperatur.

Fig. 16.

Sie besitzen in beiden Fällen das pseudooktaëdrische Aussehen von Fig. 16; bisweilen sind sie etwas nach der b -Axe verlängert; die vorderen oder hinteren Prismenflächenpaare (110) und $(\bar{1}\bar{1}0)$, bezw. $(\bar{1}10)$ und $(1\bar{1}0)$ finden sich nur bei mikroskopischen Kryställchen angedeutet. Sie entsprechen bei kubischer Aufstellung Pseudohexaëderflächen. Die Form $x\{112\}$

tritt immer nur mit einem Paar diagonal gegenüber liegender Flächen, z. B. $x\{112\}$ und $y\{\bar{1}\bar{1}2\}$, auf, wovon jedoch nur $x\{112\}$ brauchbare Reflexe gab. Wie mir scheint, beruht diese eigentümliche Flächenverteilung auf einem mimetischen Aufbau der Krystalle bei tieferer Temperatur. Die Krystalle sind ziemlich spröde.

	Berechnet:	Beobachtet:
$c:r = (001):(101) =$	—	*51° 55'
$c:\varrho = (001):(\bar{1}01)$	—	*52 52
$c:q = (001):(011)$	—	*55 33
$r:q = (\bar{1}01):(011)$	70° 2'	69 53
$d:q = (101):(011)$	69 35	69 33
$d:x = (101):(112)$	36 10	35 50
$c:x = (001):(112)$	44 3½	44 10

Spaltbarkeit vollkommen nach Pseudooktaëderflächen d , r und q . Axenebene senkrecht zur Symmetrieebene; b ist zweite Mittellinie.

2. (γ)-Modification: Regulär, dyakisdodekaëdrisch.

Ich erhielt sie aus heißer hochconcentrierter Lösung in Wasser durch Abkühlung auf ca. 88° C. in Oktaëdern, die sich aber nach Entnahme aus der Lösung alsbald umwandelten. Sie bildet sich aus der vorigen Modification ($\gamma\gamma$) durch Erhitzen auf 78° — 79° C.

3. ($\delta\delta$)-Modification: Pseudoregulär (-hexakistetraëdrisch).

Entsteht aus heißer wässriger Lösung in labilen Tetraëdern.

Mikrokrystallisation. Die Anwendung derselben erwies sich auch bei dieser Verbindung sehr vorteilhaft für Classification der bei verschiedenen Temperaturen sich bildenden Modificationen.

Auf heißem Objectglas scheiden sich aus siedend heißem Wasser bei schwacher Abkühlung scharfe Pseudotetraëder, -triakis- und -hexakistetraëder von blaßgelber Farbe ab; dieselben nehmen aber schon bei schwacher und noch mehr bei starker Abkühlung eine auffallende chagrinöse Oberfläche an, ihre Ecken buchten sich aus und die Kryställchen gehen über in Formen von Modification ($\gamma\gamma$), die sich nun reichlich abscheidet in den charakteristischen Formen und gestrickten Aggregaten, wie sie bei Regulär (γ) und Pseudoregulär ($\gamma\gamma$) regelmäßig constatirt werden können, siehe Fig. 2, S. 518. Wie bei makroskopischen Krystallisationen dieses Salzes an der Modification ($\gamma\gamma$) Neigung zur Verlängerung nach der b -Axe zu beobachten ist, so noch mehr bei mikroskopischen Kryställchen, die manchmal länglich linealisch nach b gestreckt erscheinen.

Dimethyldipropylammoniumhexachloroplatinat

Zersetzungspunkt 245° C.; bei 250° Zersetzung unter gleichzeitigem Schmelzen.

4. ($\delta\delta$)-Modification: Tetragonal, skalenoëdrisch.

$$a : c = 1 : 1,0470.$$

Spec. Gewicht 1,745 Le Bel.

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $o\{111\}$, $\omega\{1\bar{1}1\}$, $d\{101\}$, $m\{110\}$, $a\{100\}$. Die Ausbildung sämtlicher Krystalle, die aus heißer verdünnter Salzsäure gewonnen werden, ist immer monoklin domatisch, da von den primären Pyramidenflächen zweiter Stellung nur $d\{101\}$ und $d\{10\bar{1}\}$ auftreten, ebenso häufig bei den Prismen nur $m\{110\}$ und $m\{1\bar{1}0\}$; die parallelen Gegenflächen zu (101) und $(10\bar{1})$ habe ich überhaupt nie auch nur angedeutet gefunden, während die parallelen Prismenflächen manchmal in sehr schmaler Ausbildung erscheinen. Die zwei Winkel $(001) : (111)$ und $(001) : (1\bar{1}1)$ schwanken auch an den besten Krystallen öfters bis zu 43° .

Ausbildung und Winkeldifferenzen deuten darauf hin, daß den Krystallen bei niedrigerer Temperatur ein niedrigerer Symmetriegrad als der tetragonale zukommt. Die Ätzfiguren auf $c\{001\}$, durch Kochen in Wasser erhalten, sind längliche, an den Kanten gerundete Rechtecke, die mit ihrer längeren Seite den Kanten $[001:111]$ parallel liegen.

	Berechnet:	Beobachtet:
$c : o = (001) : (111) =$	—	$*55^{\circ}58'$
$o : o' = (111) : (1\bar{1}1)$	$71^{\circ}44\frac{1}{2}'$	$71 \ 45$
$a : o = (100) : (111)$	$54 \ 7\frac{1}{2}$	$54 \ 5 \pm 10'$
$c : d = (001) : (101)$	$46 \ 19$	$46 \ 21$

Spaltbarkeit vollkommen nach dem Pseudooktaëder $o\{111\}$. Optisch vollkommen einaxig, Charakter der Doppelbrechung positiv.

2. (δ) -Modification: Regulär, hexakistetraëdrisch.

Sie bildet sich aus der ersten Modification beim Erhitzen auf 224° C. und geht beim Abkühlen wieder in dieselbe über.

Dimethyldipropylammoniumhexachlorostannat

1. $(\delta\delta)$ -Modification: Tetragonal, skalenödrisch.

$$a : c = 1 : 1,0542.$$

Spec. Gewicht 1,515 Ries.

Erhalten durch Abkühlung heißer salzsaurer Lösungen. Die Krystalle sind entweder ebenmäßig ausgebildete oktaëderähnliche Pyramiden mit $c\{001\}$ als Abstumpfung und besitzen die Formen: $o\{111\}$, $\omega\{1\bar{1}1\}$, $m\{110\}$, $a\{100\}$, oder es sind Krystalle von rhombischem Habitus (Fig. 17), wobei $a\{100\}$, $m\{110\}$ und $m\{1\bar{1}0\}$ immer ohne parallele Gegenflächen auftreten. Wie beim Chloroplatinat existieren auch hier starke Winkeldifferenzen, besonders in der Zone $[001:111]$, wo die Differenz $15'$ beträgt.

Fig. 17.

	Berechnet:	Beobachtet:
$c : o = (001) : (111) =$	—	$*56^{\circ} \ 9'$
$o : \omega = (111) : (1\bar{1}1)$	$71^{\circ}55\frac{1}{2}'$	$71 \ 53$

Spaltbarkeit vollkommen, nach dem Pseudooktaëder $o\{111\}$. Optisch einaxig. Das Kreuz öffnet sich zwar beim Drehen, aber nur schwach. $2E = 2^{\circ}$ ca.; Charakter der Doppelbrechung positiv.

2. (δ) -Modification: Regulär, wahrscheinlich hexakistetraëdrisch.

Sie entsteht aus der vorigen durch Erhitzen auf 175° C.; beim Abkühlen auf 152° C. erscheint wieder die erste Modification, aber meist unter

Zerfall in zahlreiche Lamellen. Dieselben bilden auf $c\{001\}$ zwei einander rechtwinkelig kreuzende Systeme und ihre Spuren liegen parallel zu $[001:111]$ bzw. $[001:\bar{1}\bar{1}1]$. Wurde nicht ganz bis 175°C. , sondern auf eine etwas niedrigere Temperatur erhitzt, so blieb beim Abkühlen die Lamellenbildung aus.

Triäthylnormalpropylammoniumhexachloroplatinat

$\text{PtCl}_6(\text{N.C}_2\text{H}_5.\text{C}_2\text{H}_5.\text{C}_2\text{H}_5.\text{C}_3\text{H}_7)_2$. Zersetzungspunkt 235°C ca. 1).

1. ($\delta\delta$)-Modification: Monoklin prismatisch, zum Teil pseudosymmetrisch.

$$a:b:c = 0,9774:1:0,9450; \quad \beta = 91^{\circ}21'.$$

Spec. Gewicht 4,740 Le Bel und Ries.

Beobachtete Formen: $o\{111\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$, $c\{001\}$, $a\{100\}$. An den oktaederähnlichen, aus heißem Wasser durch langsame Abkühlung gewonnenen Krystallen sind o und ω die vorherrschenden Formen, während c und a nur ganz untergeordnet auftreten. Alle Krystalle sind Zwillinge nach $\{110\}$; diese Zwillingsbildung wiederholt sich öfters nach dieser Fläche unter Einschaltung von dünneren oder breiteren Lamellen. Die Flächen sind anfänglich, wenn die Krystalle der warmen Lösung entnommen werden, glatt, und spiegeln einheitlich, werden aber bei gewöhnlicher Temperatur uneben und höckerig, was auf einen allmählichen Übergang in mimetische Gebilde zurückzuführen sein dürfte.

	Berechnet:	Beobachtet:
$c:\omega = (001):(\bar{1}11) =$	—	$*54^{\circ} 8'$
$c:o = (001):(111)$	—	$*52 53$
$o:o = (111):(\bar{1}\bar{1}1)$	—	$*67 45$
$o:\omega = (111):(11\bar{1})$	$72^{\circ} 59'$	$72 54$
$o:a' = (111):(\bar{1}11)$	$70 11\frac{1}{2}$	$70 14$
$a:o = (100):(111)$	$54 15$	$54 15$
$a:\omega = (100):(11\bar{1})$	$55 33 40''$	$55 32$

Spaltbarkeit ziemlich vollkommen nach den Pseudooktaederflächen o und ω . Da auf Pyramidenflächen die optischen Axen sichtbar sind, liegt die Ebene derselben senkrecht zur Symmetrieebene.

Beim Erhitzen auf 104°C. werden die Krystalle regulär und optisch isotrop, ohne daß im Verlauf des Erwärmens eine Bildung von Lamellen auftritt. Die Doppelbrechung nimmt gegen das letzte Stadium der Erhitzung rasch ab, zwischen 80° und 85°C. wird sie sehr schwach, steigt dann wieder rasch an, um bei 104°C. Null zu werden. Beim Abkühlen zerfallen

1) Am besten verwendet man etwas dickere durchsichtige Splitterchen und beobachtet, nachdem man die Temperatur sehr lange (etwa $10'$) auf 235° ca. erhalten hat, den infolge Zersetzung eintretenden Beginn der Schwärzung und Undurchsichtigkeit.

Blättchen nach $\{111\}$ vollständig in feine Zwillinglamellen, die einander unter 60° schneiden und Flächen des Pseudorhombendodekaëders parallel sind. Sowohl die lamellierten Krystalle als diejenigen ohne mikroskopisch nachweisbaren Lamellen haben das gleiche spezifische Gewicht und gleiche Doppelbrechung. Es ist also möglich, daß bei dieser Modification Polysymmetrie vorliegt.

Übrigens habe ich auch öfters an Krystallen, die durch Abkühlung aus heißer Lösung sich gebildet hatten, auf $c\{001\}$ ein feines Streifensystem beobachtet, das den beiden Diagonalen des Basisquadrates parallel lief, ohne daß Lamellen nach $\{101\}$ bzw. $\{\bar{1}01\}$ und $\{011\}$ beobachtet werden konnten. Es waren offenbar nur noch die Spuren der ehemaligen Lamellen vorhanden, während letztere verschwunden waren. Als Combinationsstreifung konnten sie nicht gedeutet werden.

2. (δ)-Modification: Regulär, hexakistetraëdrisch.

Infolge Unterkühlung einige Male aus heißer Lösung erhalten. Die Kryställchen wandeln sich beim Herausnehmen aus der heißen Lösung sofort um und werden trübe und hellgelb.

Mikrokrystallisation liefert auf heißem Objectglas und bei Anwendung sehr heißer Lösung reguläre Oktaëder, die sich rasch umwandeln und doppeltbrechend werden. Der Hauptsache nach aber entstehen nebeneinander doppeltbrechende Pseudotetraëder bzw. Triakistetraëder und Pseudooktaëder, erstere mehr am Rande, letztere mehr in der Mitte der Lösung. Beide gehören derselben, nämlich der ersten Modification an, da sich beide bei 104° C. in die reguläre Modification umwandeln.

Triäthylnormalpropylammoniumhexachlorostannat

1. ($\delta\delta$)-Modification: Pseudosymmetrisch (-hexakistetraëdrisch).

Spec. Gewicht 1,480 bei 17° C.

Aus heißer verdünnter Salzsäure scheiden sich beim Abkühlen wasserklare Pseudooktaëder ab, die aus Lamellen und Sektoren nach Pseudorhombendodekaëderflächen bestehen und keine parallelen Gegenflächen, sondern teilweise Scheinflächen besitzen, deren Elemente daher nicht eruierbar sind. Die Winkel sind ganz ähnlich wie beim Chloroplatinat.

Spaltbarkeit vollkommen nach dem Pseudooktaëder.

2. (δ)-Modification: Regulär, hexakistetraëdrisch.

Stabil über 131° C.

Umwandlungerscheinungen. Die erste Modification wandelt sich beim Erhitzen auf 131° — 132° C. in die zweite reguläre um; bei weiterem Erhitzen bleibt die Isotropie bestehen; im Verlaufe des Erhitzens treten vor-

übergehend bei ca. 90° C. zahlreiche neue Lamellen auf, die mit den schon vorhandenen Winkel von 60° bilden. Beim Abkühlen zerfällt der Krystall in ein feinfaseriges Aggregat von Lamellen.

Triäthylnormalpropylammoniumhexabromoplatinat

1. ($\delta\delta$)-Modification: Pseudosymmetrisch (-hexakistetraëdrisch).

Aus heißer Lösung in Wasser durch Abkühlung Pseudooktaëder mit {100} und {001}, wie beim Chloroplatinat. Die Lamellen ebenfalls nach Pseudorhombendodekaëderflächen auftretend; bei mikroskopischen Krystallisationen bilden sich Pseudotetraëder, wie bei den übrigen Isomorphen.

Vollkommene Spaltbarkeit nach dem Pseudooktaëder.

2. (δ)-Modification: Regulär, hexakistetraëdrisch.

Sie entsteht aus der ersten durch Erhitzung auf 134° C.; Rückumwandlung bei 130° C.

Methyläthylnormaldipropylammoniumhexachloroplatinat

1. ($\gamma\gamma$)-Modification: Pseudodyakisdodekaëdrisch; bei gewöhnlicher Temperatur labil in mikroskopischen Formen.

2. ($\delta\delta$)-Modification: Pseudosymmetrisch (-hexakistetraëdrisch).

Spec. Gewicht 1,712 Le Bel.

Sowohl bei hohen als gewöhnlichen Temperaturen scheiden sich aus wässriger Lösung pseudosymmetrische, von Lamellen nach dem Pseudorhombendodekaëder durchsetzte Pseudooktaëder ab; bei Mikrokrystallisationen aber Pseudotetraëder, die schließlich zu Pseudooktaëdern auswachsen.

Spaltbarkeit vollkommen nach dem Pseudooktaëder.

3. (δ)-Modification: Regulär, hexakistetraëdrisch.

Bildet sich aus der vorigen durch Erhitzen auf 108° C.; die Isotropie bleibt bei weiterem Erhitzen bis zum Schmelzpunkte bestehen; beim Abkühlen tritt bei 98° C. infolge Unterkühlung wieder die doppeltbrechende erste Modification auf.

Methyltripropylammoniumhexachloroplatinat

1. ($\gamma\gamma$)-Modification: Pseudosymmetrisch (-dyakisdodekaëdrisch).

Spec. Gewicht 1,647 bei 17° C.¹⁾

Aus warmem Wasser von 60° C. abwärts entstehend; desgleichen aus

1) Bei drei Bestimmungen wurde 1,646 als Minimum gefunden, während bei der zweiten Modification 1,642 als Maximum bestimmt wurde.

Wasser bei gewöhnlicher Temperatur. Diese Modification besitzt vorwiegend oktaëdrischen Habitus, wenn sie aus warmem Wasser krystallisiert wurde; untergeordnet ist noch das Pseudohexaëder ausgebildet. Gleichgewicht beider Formen ist bei dieser Krystallisation selten. Durch freiwillige Verdunstung erhielt ich öfters große Krystalle von hexaëdrischem Habitus mit breit ausgebildetem Pseudopentagondodekaëder {201} und sehr kleinem Pseudooktaëder.

Die Krystalle sind theils undurchsichtig, theils löschen sie nicht aus, oder geben undulöse Auslöschung; dies rührt von der oft wiederholten, nach mehreren Flächen des Pseudorhombendodekaëders gehenden Zwillingbildung her; die Spuren der Lamellen stehen auf den Pseudooktaëderkanten senkrecht. Zwei mimetische Oktaëder befinden sich öfters nochmals in Zwillingstellung nach einer Fläche von {101}.

Da infolge der vielfachen gegenseitigen Durchdringung der nach den verschiedensten Richtungen orientierten Lamellen einzelne Partien oder ganze Krystalle undurchsichtig werden, könnte man durch die große Annäherung der Winkel an die entsprechenden eines regulären Krystalls leicht veranlaßt werden, die Modification für regulär zu betrachten. Doch beweist schon der Mangel des Parallelismus der Gegenflächen, ferner das regelmäßige Auftreten je eines schwächeren und helleren Reflexes auf allen Flächen, daß hier nur Scheinflächen und versteckte Zwillingbildung vorliegen.

Im folgenden seien einige Winkel dieser Modification angegeben.

	Beobachtet:
$a : c = (100) : (001) = 90^\circ 2'$	
$a : c = (\bar{1}00) : (001) = 90 \quad 1$	
$a : b = (100) : (010) = \begin{matrix} 89 & 43 \\ 89 & 58 \end{matrix} \}$	
$a : b = (100) : (0\bar{1}0) = \begin{matrix} 90 & 11 \\ 90 & 4 \end{matrix} \}$	
$b : c = (0\bar{1}0) : (001) = \begin{matrix} 90 & 55 \\ 90 & 24 \end{matrix} \}$	
$b : c = (010) : (001) = \begin{matrix} 88 & 39 \\ 88 & 54 \end{matrix} \}$	

Die gemessenen Winkel der Oktaëderkanten schwanken zwischen $70^\circ 7'$ und $70^\circ 46'$, sodaß diese mimetischen Gebilde sehr oktaëderähnlich sind, besonders da einige derselben innerhalb der Fehlergrenze mit den regulären übereinstimmen.

Spaltbarkeit vollkommen nach dem Pseudooktaëder.

2. (γ)-Modification: Regulär, dyakisdodekaëdrisch.

Spec. Gewicht 4,642.

Sie wurde von mir regelmäßig aus Wasser von Siedetemperatur bis 60° C. erhalten. Der warmen Lösung entnommen bleibt sie auch bei gewöhnlicher Temperatur stabil, wohl infolge von Unterkühlung.

Der Habitus der Krystalle ist entweder vorwiegend oktaëdrisch oder rhombendodekaëdrisch. An den oktaëdrischen Individuen ist $\{111\}$ entweder ausschließlich oder neben untergeordnetem $\{100\}$ vorhanden. Öfters tritt noch, besonders bei Bildung aus heißer Lösung infolge langsamer Abkühlung $\{201\}$ hinzu.

Bei Mikrokrystallisationen, wenn nämlich ein Tropfen der heißen wässerigen Lösung auf dem Objectglas sich abkühlt, entstehen neben zahlreichen Individuen der vorigen Combination auch viele Kryställchen mit rhombendodekaëdrischem Habitus. Die Kryställchen sind meist prismatisch nach $\{110\}$ verlängert und zu Drillingen nach $\{011\}$ vereinigt. Untergeordnet ist $o\{111\}$, auch $\{201\}$ an ihnen ausgebildet (Fig. 18). Besonders

Fig. 18.

Fig. 19.

Fig. 20.

gern tritt die in Fig. 19 abgebildete Verzwillingung nach $\{110\}$ auf. Drei derartige Zwillinge durchdringen sich oft nach der in Fig. 20 abgebildeten Art; durch Ausfüllung der Zwischenräume entsteht dann schließlich ein Oktaëder. Einmal beobachtete ich auch Oktaëderzwillinge dieser Modification nach dem Spinellgesetz.

3. ($\delta\delta$)-Modification: Pseudoregulär (-hexakistetraëdrisch).

Spec. Gewicht 4,635.

Sie erscheint bei Mikrokrystallisation neben der vorigen Modification. Es sind lebhaft doppeltbrechende Kryställchen von tetraëdrischem oder oktaëdrischem Habitus. Sie krystallisiert aus heißem Wasser von ca. 60° bis 70° C. in kleinen sandartigen Aggregaten und ist nur schwer zu erhalten, im Gegensatz zur zweiten und ersten Modification, deren Entstehungsbedingungen offenbar bei diesen Temperaturen günstigere sind.

Die Pseudooktaëder dieser Modification sind oft verzwillingt nach einer Pseudorhombendodekaëderfläche; auch Drillinge des gleichen Gesetzes sind nicht selten.

Spaltbarkeit sehr wahrscheinlich nach dem Pseudooktaëder; denn beim Drücken des Deckglases springen die Ecken der Tetraëder leicht nach der negativen Tetraëderfläche ab. Optisch zweiaxig; Axenwinkel sehr klein.

4. (δ)-Modification: Regulär, hexakistetraëdrisch.

Sie entsteht beim Erwärmen der dritten Modification auf 112° — 115° C.; die Isotropie bleibt bis zum Schmelzpunkte.

5. (ϵ)-Modification: Regulär, hexakisoktaëdrisch.

Beim Erhitzen der ersten Modification auf 197° C. sich bildend.

Umwandlungserscheinungen. Die dyakisdodekaëdrische und hexakistetraëdrische Modification bleiben beim Erhitzen isotrop bis zum Schmelzpunkte.

Die dritte, pseudotetraëdrische Modification wandelt sich bei 112° C. in eine einfachbrechende, jedenfalls tetraëdrische um. Es ist zu vermuten, daß diese drei Modificationen bei 197° C. in eine neue reguläre Modification übergehen; doch läßt sich dies wegen der vorher schon bestehenden optischen Isotropie und dergleichen Spaltbarkeit nicht beweisen, höchstens auf dilatometrischem Wege.

Beim Abkühlen von hoch erhitzten Kryställchen dieser drei (zweite, dritte, vierte) Modificationen tritt bei 106° — 108° C. eine doppeltbrechende Modification auf, jedenfalls die pseudohexakistetraëdrische, welche wie es scheint infolge Unterkühlung bis zu gewöhnlicher Temperatur bestehen bleibt. Beim Erhitzen geht sie bei 115° C. wieder in die vierte reguläre über.

Die erste pseudodyakisdodekaëdrische Modification wandelt sich mit Überspringung der zweiten regulär dyakisdodekaëdrischen bei 121° direct in die vierte reguläre (δ) um; bisweilen wird auch diese übersprungen und es erscheint erst bei 197° C., aber bei dieser Temperatur constant, optische Isotropie. Die große Überhitzungs- und Unterkühlungsfähigkeit erschwert bei dieser Verbindung die Untersuchung in hohem Maße und macht anfänglich das Bild zu einem sehr verworrenen.

Beim Abkühlen auf tiefe Temperaturen konnte ich bei der ersten Modification keine weitere Umwandlung bemerken¹⁾, die zweite dyakisdodekaëdrische dagegen zerfällt in Lamellen, deren Spuren senkrecht zu den Oktaëderkanten verlaufen, und welche jedenfalls der ersten Modification angehören.

¹⁾ Es beruht dieses Verhalten jedenfalls darauf, daß zwischen ($\gamma\gamma$) und (β) bzw. ($\beta\beta$) keine enantiotropen Beziehungen bestehen.

Methyltripropylammoniumhexachlorostannat **1. ($\gamma\gamma$)-Modification: Pseudosymmetrisch (-dyakisdodekaëdrisch).**

Spec. Gewicht 1,434 bei 17° C.

Beim Erhitzen und nachfolgenden Abkühlen beobachtete ich auf {111} das Einschließen zahlreicher doppeltbrechender Lamellen vom Krystallrande her. Ihre Spuren gehen parallel und senkrecht zu den Oktaëderkanten. Sie sind meist unbeständig und verschwinden bei weiterem Abkühlen, so daß der Krystall wieder vollkommen homogen, aber doppeltbrechend geworden ist.

2. (γ)-Modification: Regulär, dyakisdodekaëdrisch.

Spec. Gewicht 1,430 bei 17° C.

Aus heißer salzsaurer Lösung in klaren Kryställchen; meist nur {111}, bisweilen auch {201} klein ausgebildet. Optisch vollkommen isotrop.

Spaltbarkeit vollkommen nach {111}.

4.1) (δ)-Modification: Regulär, hexakistetraëdrisch.

Beim Erhitzen der ersten Modification ($\gamma\gamma$) auf 112° C. verschwindet die Doppelbrechung wieder und es erscheint analog wie beim Chloroplatinat die hexakistetraëdrische Modification.

Methyltripropylammoniumhexabromoplatinat **1. Modification: Monoklin prismatisch.**

$$a : b : c = 0,9864 : 1 : 0,9974; \beta = 95^\circ 51'.$$

Spec. Gewicht 2,098 bei 17° C.

Beobachtete Formen: $o\{111\}$, $\omega\{\bar{1}\bar{1}1\}$, $c\{100\}$, $a\{100\}$. Aus heißer wässriger Lösung bildet sich diese Modification in Pseudooktaëdern oder Pseudokubooktaëdern von regelmäßiger oder verzerrter Form.

	Berechnet:	Beobachtet:
$c : o = (001) : (111) =$	—	*52° 4'
$c : a = (001) : (\bar{1}\bar{1}1) =$	—	*57 35
$\omega : \omega = (\bar{1}\bar{1}1) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) =$	---	*72 43
$o : o = (111) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) =$	67° 13'	67 11
$o : \omega = (111) : (\bar{1}\bar{1}1) =$	71 17	71 14
$a : \omega = (\bar{1}00) : (\bar{1}\bar{1}1) =$	57 6	57 5
$\omega : o = (100) : (111) =$	51 37	51 40

Die Spaltbarkeit geht ziemlich vollkommen nach Pseudooktaëderflächen; ob nach $o\{111\}$ oder $\omega\{\bar{1}\bar{1}1\}$ oder beiden, konnte infolge der Kleinheit der Kryställchen nicht mit Sicherheit entschieden werden.

1) Numeriert nach der correspondierenden Modification des Chloroplatinats.

Beim Erhitzen auf 90° C. tritt eine starke Änderung der Doppelbrechung discontinuierlich auf; bei 130° C. werden die Krystalle optisch isotrop und beim Abkühlen auf 124° C. erfolgt Rückumwandlung in eine doppelbrechende Modification.

2. (δ)-Modification: Regulär, hexakistetraëdrisch. Stabil von 130° C. aufwärts.

Weitere Modificationen dürften sich noch bei anhaltenden Krystallisationsversuchen ergeben.

Diäthyldipropylammoniumhexachloroplatinat

Schmelzpunkt 220° C. (unter schwacher Zersetzung).

1. ($\gamma\gamma$)-Modification: Monoklin prismatisch, pseudodyakisododekaëdrisch.

$$a : b : c = 0,9883 : 1 : 0,9574; \beta = 91^\circ 51'.$$

Spec. Gewicht 1,677 bei 16° C. Le Bel und Ries.

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $a\{100\}$, $b\{010\}$, $o\{111\}$, $\omega\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$, $r\{101\}$. Aus heißem Wasser durch langsame Abkühlung oder aus Wasser von gewöhnlicher Temperatur entstehen die gleichen Formen, nämlich entweder nur Pseudooktaëder oder seltener auch Pseudokubooktaëder, wobei die oktaëdrische Form aber immer vorherrscht; hier und da ist auch $r\{101\}$ ausgebildet, während $\varrho\{\bar{1}01\}$ von mir nie beobachtet werden konnte.

Verschiedene Anzeichen, wie z. B. das regelmäßige Vorhandensein zweier Reflexe auf den Pseudooktaëder- und -hexaëderflächen, die Undurchsichtigkeit mancher Krystallpartien im gewöhnlichen Lichte, die schlechte Übereinstimmung der gemessenen und berechneten Winkelwerte trotz guter Spiegelung der Flächen deuten auf eine verborgene mimetische Structur dieser Modification, welche bei tieferen Temperaturen jedenfalls deutlicher zum Vorschein kommen würde.

	Berechnet:	Beobachtet:
$c : o = (001) : (111) =$	—	*52° 56'
$c : \omega = (001) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) =$	—	*54 39
$\omega : \omega = (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) =$	—	*69 58
$o : o = (111) : (111) =$	68° 14'	68 3
$c : a = (001) : (100) =$	88 9	88 19
$a : o = (100) : (111) =$	54 12	54 6
$a : \omega = (\bar{1}00) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) =$	56 0	55 42
$c : r = (001) : (101) =$	43 16½	43 19

Spaltbarkeit vollkommen nach $o\{111\}$ und $\omega\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$. Optisch zwei-axig; auf $c\{001\}$ steht die eine der optischen Axen schief.

2. (γ)-Modification: Regulär, dyakisdodekaëdrisch.

Sie entsteht beim Erhitzen der 1. ($\gamma\gamma$)-Modification auf 104° C. und wandelt sich beim Abkühlen wieder in dieselbe um.

3. ($\delta\delta$)-Modification: Pseudohexakistetraëdrisch.

Sie bildet sich aus heißer, concentrirter Lösung in Wasser in Pseudotetraëdern, -triakistetraëdern und -hexakistetraëdern, wandelt sich aber durch Substanzzuwachs bei weiterem Abkühlen rasch in die Formen der 1. ($\gamma\gamma$)-Modification um.

Mikrokrystallisation. Aus heißem Wasser die vorige dritte Modification. Bei geringem Abkühlen bildet sich aber die pseudodyakisdodekaëdrische Modification in den Formen von Figg. 2 und 18, die gegen die Mitte des Tropfens in Pseudooktaëdern sich ausbilden, welche regelmäßig auch makroskopisch erhalten werden. Die Anwendung der Methode der Mikrokrystallisation erwies sich hier als außerordentlich zweckmäßig für die Erkennung des Symmetriegrades und der Zugehörigkeit zu den Pseudoregulären ($\gamma\gamma$) und ($\delta\delta$).

Triäthylnormalbutylammoniumhexachloroplatinat

$PtCl_6(N.C_2H_5.C_2H_5.C_2H_5.C_4H_9)_2$. Schmelzpunkt 220° C.

Das Jodid der Base erhielt ich durch ungefähr dreistündiges Erhitzen von wasserfreiem Triäthylamin mit der berechneten Menge normalen Butyljodides auf 131° C. im zugeschmolzenen Glasrohre.

1. (β)-Modification: Regulär, tetraëdrisch-pentagondodekaëdrisch.

Spec. Gewicht 4,629 bei 15° C.

Aus wässriger Lösung durch Verdunstung über Schwefelsäure bei Zimmertemperatur in Oktaëdern, bisweilen auch Kubooktaëdern bei 11° C.; aus nicht zu heißer wässriger Lösung scheiden sich gestrickte Aggregate von kleinen Kryställchen dieser Modification ab, die bei mikroskopischer Ausbildung aus Tetraëdern und Tetraëderzwillingen oder sechsstrahligen Sternen, auch Oktaëdern bestehen, makroskopische Aggregate bestehen immer aus Oktaëdern.

Spaltbarkeit vollkommen nach {111}.

2. (γ)-Modification: Regulär, dyakisdodekaëdrisch.

Spec. Gewicht 4,647 bei 17° C.

Aus sehr heißer wässriger Lösung durch Abkühlung in großen Oktaëdern, die auch bei Zimmertemperatur metastabil sind. Ein Tropfen der wässrigen Lösung scheidet beim Erhitzen des Objectglases über der freien Flamme diese Modification in den gestrickten rechtwinkligen Formen, vier- und dreiblättrigen Gebilden ab, wie sie der Modification Regulär (γ) eigen-

tümlich sind, s. Fig. 2 (S. 548) und Fig. 18 (S. 553), worauf bei sinkender Temperatur die Tetraëder usw. von Regulär (β) folgen, s. Fig. 3 (S. 548). Spaltbarkeit vollkommen nach $\{111\}$.

Triäthylnormalbutylammoniumhexabromoplatinat

1. (β)-Modification: Regulär, tetraëdrisch-pentagondodekaëdrisch.

Spec. Gewicht 2,100 bei 17° C.

Erhalten aus Wasser durch freiwillige Verdunstung bei 44° C., einzelne Partien besaßen anomale Doppelbrechung. Spaltbarkeit vollkommen nach $\{111\}$.

2. (γ)-Modification: Regulär, dyakisdodekaëdrisch.

Sie konnte, da ihre Stabilitätsgrenzen höher liegen als beim Chloroplatinat, nicht mehr im schwedischen Topfe durch Abkühlung erhalten werden, aber durch Verdunstung eines Tropfens auf einem Objectglase über freier Flamme.

3. Modification. Zwischen ca. 60° und 80° C. bildet sich noch eine doppeltbrechende Modification von prismatischem Habitus, die trotz vieler Bemühungen nicht in meßbaren Krystallen erhalten werden konnte. Das spec. Gewicht der correspondierenden Modification des Bromostannates bestimmte ich zu ca. 1,850 bei 17° C.; auch hier konnten keine meßbaren Krystalle erzielt werden.

Triäthylnormalbutylammoniumhexachlorostannat

1. ($\beta\beta$)-Modification: Pseudosymmetrisch (-tetraëdrisch-pentagondodekaëdrisch).

Fig. 24.

Spec. Gewicht 1,428 bei 44° C.

Durch Abkühlung einer salzsauren Lösung dieses Salzes von 20° C. auf 44° erhielt ich doppeltbrechende Sechslinge von der Ausbildung der Hausmannitkrystalle; jedes Sechslingsindividuum ist seinerseits wieder ein Vierling nach $\{110\}$ bzw. einer Pseudorhombendodekaëderfläche, s. Fig. 24; die Verzwillingung der 24 Sektoren geht also durchwegs nach Pseudorhombendodekaëderflächen.

$$o : o = (111) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = 88^\circ 30' \text{ ca.}$$

$$o : \underline{o} = (111) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) \quad 8 \quad 0 \text{ ca.}$$

Ein solches zierliches Gebilde von Fig. 24 »heilt« in eine concentrirte Lösung des Salzes gebracht, bei freiwilliger Verdunstung derselben allmählich zu einem Pseudooktaëder aus, das nach dessen Flächen spaltet.

Beim Erhitzen auf 54° C. regulär, beim Abkühlen auf 46° C. wieder doppeltbrechend.

2. (β)-Modification: Regulär, tetraëdrisch-pentagondodekaëdrisch.

Spec. Gewicht 1,400 bei 16° C.

Sie wurde von mir durch Abkühlung einer salzsauren Lösung von ca. 60°—70° C. auf gewöhnliche Temperatur in großen, vollkommen nach {111} spaltenden Oktaëdern erhalten.

3. (γ)-Modification: Regulär, dyakisdodekaëdrisch.

Spec. Gewicht 1,416 bei 16° C.

Ich erhielt sie durch Abkühlung salzsaurer gesättigter Lösungen von ca. 90° C. abwärts in gestrickten Aggregaten von Oktaëdern in geringer bis mittlerer Größe. Sie bleibt auch bei gewöhnlicher Temperatur metastabil. Spaltbarkeit vollkommen nach {111}.

Triäthylisobutylammoniumhexachloroplatinat
 $PtCl_6(N.C_2H_5.C_2H_5.C_2H_5.iC_4H_9)_2$. Schmelzpt. 215° C.
1. ($\beta\beta$)-Modification: Pseudotetraëdrisch-pentagondodekaëdrisch.

Sie konnte nur mikroskopisch beim Eindunsten eines Tropfens der wässrigen Lösung auf dem Objectglas beobachtet werden und war makroskopisch trotz vieler Bemühungen nicht zu erlangen; ebenso nicht die

2. (β)-Modification: Regulär, tetraëdrisch-pentagondodekaëdrisch.

Spec. Gewicht 1,628 bei 18° C.

Kryställchen aus heißer wässriger Lösung. Spaltbarkeit nicht beobachtbar wegen zu geringer Größe der Kryställchen.

3. Modification: Monoklin prismatisch, pseudoregulär.

$$a:b:c = 1,6025:1:2,2128; \beta = 90^\circ 34'.$$

Spec. Gewicht 1,602 Le Bel und Ries.

Beobachtete Formen: $r\{101\}$, $q\{\bar{1}01\}$, $m\{110\}$, $c\{001\}$, $s\{102\}$, $\sigma\{\bar{1}02\}$. Die Krystalle des in Wasser leicht löslichen Salzes sind teils langprismatisch pseudohehexagonal nach der c - oder b -Axe, oder es sind beide Axen im Gleichgewicht, s. Figg. 22 und 23. Die Flächen $r\{101\}$, $q\{\bar{1}01\}$ und $m\{110\}$ bilden ein Pseudooktaëder, dessen Winkel zum Teil sehr nahe mit denen der regulären »Combination Oktaëder mit Hexaëder« übereinstimmen.

Die Flächen sind mit Ausnahme von $m\{110\}$ immer etwas geknickt, was die Genauigkeit der Messungen bis zu einem gewissen Grade beeinträchtigt. Diese Modification wurde durch Verdunstung der wässrigen Lösung bei Zimmertemperatur erhalten.

Fig. 22.

Fig. 23.

	Berechnet:	Beobachtet:
$c : r = (001) : (101) =$	—	*53° 45'
$c : \rho = (001) : (\bar{1}01)$	—	*54 26
$m : \rho = (\bar{1}10) : (\bar{1}01)$	—	*64 40
$m : r = (110) : (101)$	64° 33'	64 32
$m : m = (110) : (\bar{1}10)$	63 56	64 5
$c : \sigma = (001) : (\bar{1}02)$	34 47	35 2
$c : s = (001) : (102)$	34 27½	34 33

Nach $r\{101\}$ und $\rho\{\bar{1}01\}$ geht eine deutliche Spaltbarkeit. Die optische Orientierung konnte nicht ermittelt werden, da die Krystalle eine teilweise Umwandlung erlitten hatten und undurchsichtig geworden waren.

Mikrokrystallisation. Aus einem Tropfen der heißen wässrigen Lösung scheiden sich am Rande schwach doppeltbrechende Aggregate von pseudohexagonalem und pseudooktaëdrischem Habitus ab, ohne das es möglich ist, die Zugehörigkeit zu bestimmen. In der heißeren Mitte des Tropfens bilden sich gestrickte Aggregate von Regulär (β), die bei sinkender Temperatur wieder aufgezehrt werden; auf ihren Resten siedeln sich doppeltbrechende, wirtelförmig angeordnete Stäbchen an; senkrecht auf dieselben wachsen doppeltbrechende kurzprismatische Krystalle von hexagonalem Umriss, die auch bei gewöhnlicher Temperatur sich zahlreicher bilden. Beiderlei Ausbildungsformen dürften wohl der im Vorausgehenden beschriebenen dritten monoklinen Modification angehören; doch läßt es sich nicht mit Sicherheit entscheiden. Beim vollständigen Eintrocknen des Tropfens bei 17° C. scheiden sich viele Drillinge und Vierlinge von Regulär (β) im metastabilen Zustande ab, daneben auch tetraëdrische Formen derselben Modification.

Triäthylisobutylammoniumhexachlorostannat

4. (β)-Modification: Regulär, tetraëdrisch-pentagondodekaëdrisch.

Spec. Gewicht 1,423 bei 15° C.

Ich erhielt dieselbe aus wässriger, schwach salzsaurer Lösung durch freiwillige Verdunstung bei Zimmertemperatur. Es sind Oktaëder mit untergeordnetem Pentagondodekaëder $\{201\}$.

Spaltbarkeit vollkommen nach $\{111\}$.

Weitere Krystallisationsversuche konnte ich wegen Substanzmangel nicht anstellen.

Methyläthylnormalpropylisobutylammoniumhexachloroplatinat

Schmelzpunkt 212°—213° C. (bei sehr vorsichtigem langsamem Erhitzen).

Die Alkyle wurden nach der im Namen angegebenen Reihenfolge von mir in das Ammonium eingeführt. Das so gewonnene Chloroplatinat er-

wies sich als identisch mit dem von Herrn Le Bel übersandten Präparat, dessen Darstellung nicht angegeben war.

1. ($\beta\beta$)-Modification: Pseudosymmetrisch (-tetraëdrisch-pentagondodekaëdrisch).

Spec. Gewicht 1,635 Le Bel, 1,637 Ries.

Erhalten durch Verdunstung der wässerigen Lösung über Schwefelsäure bei 44° C. Es sind mimetische Pseudooktaëder, deren Kantenwinkel zwischen 70°43' und 70°49' liegen. Diese Modification ist jedenfalls identisch mit derjenigen, von welcher Herr J. A. Le Bel¹⁾ das Axenverhältnis $a:b:c = 0,996:1; 0,992$ angibt. Infolge der innigen Durchdringung der Lamellen sind die Krystalle entweder trübe und undurchsichtig, oder enthalten wenigstens einzelne helle, schwach doppeltbrechende Partien, die zum Teil zwischen gekreuzten Nicols nicht auslöschen. Besser gelungene Krystallisationen erwiesen sich als vollständig zusammengesetzt aus zweiaxigen Lamellen, deren Spuren senkrecht zu den Oktaëderkanten verlaufen. Zwei mimetische Pseudooktaëder sind öfters nach einer Pseudorhombendodekaëderfläche verzwilligt, wobei die Krystalle nach denjenigen Kanten der Pseudooktaëder verlängert sind, welche der Zwillingsene parallel laufen.

Spaltbarkeit ziemlich vollkommen, nach den Pseudooktaëderflächen.

Diese Modification ist von +29° C. an stabil, vielleicht metastabil bis zu den tiefsten Temperaturen, die ich mittels Eintauchens der Spaltblättchen in flüssige Luft erreichen konnte. Farbe bei sehr tiefen Temperaturen fast farblos bis schwach citronengelb.

2. (β)-Modification: Regulär, tetraëdrisch-pentagondodekaëdrisch.

Stabil oberhalb 29° C., man erhält sie aus heißem Wasser durch Abkühlung in regulären Oktaëdern; dieselben wandeln sich aber der warmen Lösung entnommen zu rasch um, als daß das spec. Gewicht mit Sicherheit bestimmt werden könnte. Häufig Zwillinge von derselben Ausbildung wie bei der ersten Modification.

Spaltbarkeit vollkommen nach {111}.

3. (γ)-Modification: Regulär dyakisdodekaëdrisch.

Sie scheidet sich nur aus heißer gesättigter Lösung zwischen ca. 400° und 75° C. in gestrickten charakteristischen Aggregaten, die dieser Modification eigentümlich sind, aus und konnte im schwedischen Topfe durch Abkühlung nicht erlangt werden.

4. ($\delta\delta$)-Modification: Pseudosymmetrisch (-hexakistetraëdrisch).

Es sind mimetische doppeltbrechende Oktaëder, zuweilen mit starker Lamellierung nach Pseudorhombendodekaëderflächen. Beobachtet zwischen

1) Le Bel, Compt. rend. 1894, 112, 725; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1900, 33, 4004.

20° C. (metastabil) und 170° C.; nur durch starkes Erhitzen und Wiederabkühlen der ersten und zweiten Modification erhältlich.

5. (δ)-Modification: Regulär, hexakistetraëdrisch.

Stabil von 173° C. aufwärts; wie die vierte Modification ebenfalls nur durch Erhitzen von erster und zweiter auf hohe Temperaturen erhältlich.

Mikrokrystallisation. Aus heißer wässriger Lösung scheidet sich anfänglich die 3. (γ)-Modification ab, am Rande in rechtwinkelig gestrickten Aggregaten, gegen die Mitte zu in isotropen Oktaëdern; letztere und die Aggregate bilden sich, wenn die Temperatur schließlich auf Zimmertemperatur gefallen ist, allmählich in die 2. (β)-Modification um, was daran zu sehen ist, daß die einfachen Oktaëder allmählich Combinationsflächen tetraëdrischer Pentagondodekaëder annehmen. Deutlicher wird die Abscheidung von Regulär (β), wenn ein nicht zu heißer Tropfen gewählt wird, sodaß sofort bei Abkühlung diese Modification erscheint: nämlich Tetraëder, Triakistetraëder in sechsstrahligen Sternen, schwalbenschwanzähnlichen spitzen Zwillingen und die oben erwähnten Combinationen. Beim Eindunsten des Tropfens bei gewöhnlicher Temperatur bilden sich die gleichen Formen, die schließlich schwach doppeltbrechend werden, wie mit Gypsblättchen (Rot I. Ordn.) nachzuweisen ist. Optische Activität habe ich nicht beobachtet; dieselbe ist jedenfalls zu gering. Ebenso scheint die Bildung von Pseudoregulär ($\gamma\gamma$) auszufallen, da ich sie nie beobachten konnte, sondern es bildete sich immer sofort aus Regulär (γ) Regulär (β).

Umwandlungserscheinungen. Die 1. ($\beta\beta$)-Modification, die sich bei gewöhnlicher Temperatur in pseudosymmetrischen Oktaëdern bildet, wird beim Erwärmen auf 29° C. isotrop und wandelt sich in die zweite tetraëdrisch-pentagondodekaëdrische um; beim Abkühlen erscheinen von 27° C. an feine doppeltbrechende Zwillingslamellen der 1. ($\beta\beta$)-Modification.

Erwärmt man von 29° C. aufwärts, so bleibt die optische Isotropie bis zum Schmelzpunkte bestehen. Wahrscheinlich geht Regulär (β) hierbei in Regulär (γ) über mit Überspringung von Pseudoregulär ($\gamma\gamma$), wie umgekehrt auch in wässriger Lösung der umgekehrte Proceß stattfindet. Doch können hierüber und über eine eventuelle Bildung von Regulär (δ) bei weiterem Erhitzen nur dilatometrische Versuche Aufschluß geben. Läßt man nun einen bis ca. 200° C. erwärmten Krystalsplitter sich abkühlen, so beginnt bei 170° C. die Umwandlung in eine mimetische (pseudo-reguläre) Modification, die nach Lage des Umwandlungspunktes nur Pseudoregulär ($\delta\delta$) sein kann. Diese Umwandlung verläuft aber sehr träge und innerhalb weiter Temperaturgrenzen (170°—100° C.), da die 5. (δ)-Modification offenbar die Fähigkeit hat, sich stark zu unterkühlen. Es können deshalb innerhalb dieser Grenzen 170°—100° C. beide Modificationen (vierte und fünfte) nebeneinander an demselben Splitter existieren; ihre Grenzen

verschieben sich bei zunehmender Abkühlung auf Kosten der 5. (δ)-Modification. Bei dickeren Krystallen kann auch die fünfte Modification mit Überspringung der vierten unmittelbar bei fortschreitender Abkühlung sich in die 2. (β) umwandeln.

Bei 60° C. erscheint eine pseudoreguläre Modification bei rascher Abkühlung der auf hohe Temperatur erhitzten Kryställchen in Lamellen; das dürfte wohl Pseudoregulär ($\gamma\gamma$) sein.

Aethyltripropylammoniumhexachloroplatinat

$PtCl_6(N.C_2H_5.C_3H_7.C_3H_7.C_3H_7)_2$. Schmelzpunkt 212° C.

Das Jodid erhielt ich aus Tripropylamin und Aethyljodid durch zwei-stündiges Erhitzen auf 160° C. im zugeschmolzenen Glasrohr; neben den von mir selber dargestellten Krystallen untersuchte ich auch solche, die aus dem von Herrn Dr. Le Bel mir übersandten Chlorid hergestellt waren.

1. ($\beta\beta$)-Modification: Pseudokubisch (-tetraëdrisch-pentagondodekaëdrisch).

Erhalten aus wässriger Lösung bei 40° C.; es waren labile Kubooktaëder mit vollkommener Spaltbarkeit nach dem Pseudooktaëder.

2. Modification: Triklin.

$$a:b:c = 1,2837:1:1,4666; \alpha = 90^\circ 5', \beta = 93^\circ 20', \gamma = 90^\circ 12'.$$

Spec. Gewicht 1,570 bei 17° C. Le Bel und Ries.

Die Krystalle wurden von mir durch freiwillige Verdunstung wässriger Lösungen bei ca. 15°—10° C. erhalten. Das Krystallsystem ist zweifellos triklin, wenn auch die Abweichungen von der monoklinen Symmetrie sehr gering sind und innerhalb der Grenze des Messungsfehlers liegen. Die Berechnung wurde für das monokline System durchgeführt.

Fig. 24.

Fig. 25.

Fig. 26.

Beobachtete Formen: $m\{210\}$, $\mu\{2\bar{1}0\}$, $r\{101\}$, $q\{1\bar{0}1\}$, $c\{001\}$, $q\{011\}$, $\alpha\{0\bar{1}1\}$, $\sigma\{0\bar{1}2\}$, $\tau\{0\bar{1}4\}$, $o\{212\}$, $p\{2\bar{1}2\}$, $\omega\{21\bar{2}\}$, $\pi\{2\bar{1}\bar{2}\}$, $b\{010\}$, $a\{100\}$, $n\{110\}$, $\nu\{1\bar{1}0\}$. Die Krystalle sind etwas nach der c -Axe verlängert. Die einfachste Combination ist $m\{210\}$, $\mu\{2\bar{1}0\}$ und $q\{1\bar{0}1\}$ (Fig. 24).

Die drei Flächen erscheinen auch immer an der gewöhnlichsten Combination: m , μ , r , ϱ und b ; hierzu treten noch öfters c , o und p , ebenso noch a und π (Fig. 25). Sehr häufig sind Zwillinge nach $b\{010\}$ (Fig. 26). Bei vielen Krystallisationen erhielt ich überhaupt nur Zwillinge nach diesem Gesetze; dieselben haben in der Zone $[0\bar{1}0:\bar{1}01]$ monokline Symmetrie, da bei Verschwinden von $\varrho\{\bar{1}01\}$ des einen Individuums oder Zurücktreteten desselben an den Krystallen von Fig. 24 der Winkel der Fläche $\{010\}$ des einen Individuums mit $\{\bar{1}01\}$ des anderen fast genau 90° bildet ($90^\circ 2'$ gemessen), während die Flächen des gleichen Individuums einen solchen von $89^\circ 40'$ bilden.

	Berechnet:	Beobachtet:
$c : \varrho = (001) : (\bar{1}01) =$	—	$*50^\circ 38'$
$c : r = (001) : (101)$	—	$*46^\circ 52'$
$c : q = (001) : (011)$	—	$*55^\circ 40'$
$r : q = (101) : (011)$	$67^\circ 19'$	$67^\circ 23'$
$\varrho : q = (\bar{1}01) : (011)$	$69^\circ 2\frac{1}{2}'$	$69^\circ 0'$
$c : \tau = (001) : (014)$	$20^\circ 6'$	$20^\circ 4'$
$c : \sigma = (001) : (012)$	$36^\circ 12\frac{1}{2}'$	$36^\circ 5'$
$\varrho : \pi = (10\bar{1}) : (2\bar{1}\bar{2})$	$26^\circ 22'$	$26^\circ 25'$
$m : \mu = (210) : (2\bar{1}0)$	$65^\circ 17\frac{1}{2}'$	$65^\circ 6'$
$m : \varrho = (\bar{2}10) : (\bar{1}01)$	$51^\circ 46'$	$51^\circ 35'$
$m : r = (210) : (101)$	$49^\circ 44\frac{1}{2}'$	$49^\circ 35'$

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

3. Modification: Mimetisch, pseudokubisch.

Spec. Gewicht 4,574 bei 17°C .

Sie wurde von mir aus warmer salzsaurer Lösung beim Abkühlen auf ca. 25° — 30°C . und auf gewöhnliche Temperatur erhalten. Die Krystalle sind mimetische, aus vielen Lamellen nach $c\{001\}$ und $\{110\}$ aufgebaute Täfelchen nach $c\{001\}$, an welchen außerdem noch immer die Scheinflächen des Pseudooktaëders erscheinen; auch $a\{100\}$ beobachtete ich öfters.

	Berechnet:	Beobachtet:
$c : o = (001) : (111) =$	—	$*55^\circ 58'$
$o : o = (111) : (1\bar{1}1)$	$71^\circ 42'$	$71^\circ 42'$

Spaltbarkeit vollkommen nach dem Pseudooktaëder; optisch zweiaxig; Axenwinkel klein, eine optische Axe fast genau senkrecht auf $c\{001\}$; entsprechend dem angegebenen lamellaren Aufbau beobachtete ich öfters auf c im convergenten Lichte Axenbilder vom Aussehen der Airy'schen Spiralen.

Bei ungefähr gleicher Temperatur erhielt ich einmal dünne Blättchen von quadratischem Umriß, die den Täfelchen dieser vorausgehenden Modification vollkommen glichen; die Winkel waren nur in einer Zone meßbar und ergaben: $c : o = (001) : (101) = 56^\circ 55'$ und $c(001) : (\bar{1}01) = 52^\circ 20'$.

Es ist nicht ausgeschlossen, daß durch oft wiederholte Zwillingsbildung nach dem obigen Gesetze die mimetischen Gebilde der dritten Modification entstehen.

4. (β)-Modification: Regulär, tetraëdrisch-pentagondodekaëdrisch.

Ihr Stabilitätsbezirk liegt zwischen gewöhnlicher und mittlerer Temperatur.

Spec. Gewicht 4,638 bei 17° C.

5. (γ)-Modification: Regulär, dyakisdodekaëdrisch.

Meist nur in Oktaëdern durch Abkühlung heißer salzsaurer Lösungen von mir erhalten; vereinzelt traten auch kleine Flächen von {201} auf.

Spaltbarkeit vollkommen nach {111}.

6. (δ)-Modification: Regulär, hexakistetraëdrisch.

Stabil von 116° C. aufwärts.

Umwandlungserscheinungen. Die triklinen Modification zerfällt bei sehr langsamem Erwärmen in Lamellen, deren Bildung bei 78° C. beginnt und bei 85° C. vollendet ist. Das eine Lamellensystem steht senkrecht zur *c*-Axe der triklinen Krystalle der zweiten Modification, die beiden anderen gehen der *c*-Axe parallel und schneiden einander unter rechtem Winkel. Bei 85° C. werden die Krystalle einaxig unter Verschwinden der Lamellierung, die beim Abkühlen unmittelbar unter 85° C. wieder beginnt. Es liegt also hier eine weitere 7. und 8. pseudotetragonale, bezw. tetragonale Modification vor.

Makro- und Mikrokrystallisationsverhältnisse. Langsame Abkühlung aus heißer wässriger oder salzsaurer Lösung liefert je nach der Temperatur, bei der die Ausscheidung beginnt, die 5. (γ) bei höherer Temperatur, oder wenn von mittlerer Temperatur abgekühlt wurde, die dritte, pseudokubische. Bei Abkühlung auf Zimmertemperatur beobachtete ich einige Male die auf S. 516 beschriebene Entmischung, ebenso beim Verdunsten der Lösung bei Zimmertemperatur. Am Boden der Krystallisierschale befand sich nämlich ein dicker Syrup = System »Wasser in Chloroplatinat«, bezw. wässrige Salzsäure in Chloroplatinat, die überstehende Flüssigkeit war das System »Chloroplatinat in Wasser«.

Ein Tropfen der wässrigen Lösung scheidet auf dem heißen Objectglas anfänglich rechtwinkelig gestrickte Aggregate oder vier- und dreiblättrige Formen der dyakisdodekaëdrischen Modification (γ) ab, die allmählich zu Oktaëdern auswachsen. Bei sinkender Temperatur bilden sich diese Oktaëder allmählich, ohne daß sie gelöst werden, zu solchen der Modification Regulär (β) um, und es erscheinen an ihnen die charakteristischen Tetraëder-Pentagondodekaëderflächen dieses Krystallsystems. Kühlt man den Tropfen von mittlerer Temperatur ab, so fällt die Bildung von Regulär (γ)

aus, und es bilden sich alsbald scharfe Tetraëder, Triakis- und Hexakis-tetraëder, sowie Sechslinge von Tetraëdern und Zwillinge, die allmählich zu Oktaëdern sich auswachsen; an letzteren bilden sich noch Combinationen mit {100}, und besonders die Combinationsflächen tetraëdrischer Pentagondodekaëder, die für die tetraëdrisch-pentagondodekaëdrische Klasse charakteristisch sind. Andere sehr verzerrte Combinationen dieser Symmetrieklasse, die an diesem Salze oft mikroskopisch sich bilden, konnte ich nicht deuten. Vom Rande des Tropfens her scheidet sich diese Modification in schwalbenschwanzähnlichen Zwillingen zweier Tetraëder ab, beim Eindunsten auch in Durchkreuzungszwillingen, vier- und dreiblättrigen Formen.

Bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt auch die Bildung der dritten Modification in mehr oder minder dicken Blättchen von rhombischem Umriß, die oft Vierlinge mit schwach einspringenden Winkeln bilden, und wahrscheinlich durch wiederholte Zwillingsbildung schließlich fast quadratischen Umriß annehmen. Selten beobachtete ich bei gewöhnlicher Temperatur die mikroskopische Ausscheidung der zweiten triklinen Modification in pseudohexagonalen Prismen.

Beim Vermischen des Chlorids der Base mit Platinchlorwasserstoffsäure in wässriger concentrirter Lösung scheidet sich Regulär (β) (= tetraëdrisch-pentagondodekaëdrische Modification) in sechsstrahligen Sternen, auch Tetraëdern ab, oder in nach den Kanten gestreiften Hexaëderchen, aber in labilem Zustande, da die Kryställchen zum Teil wieder gelöst werden.

Aethyltripropylammoniumhexachlorostannat

1. (γ)-Modification: Regulär, dyakisdodekaëdrisch.

Spec. Gewicht 1,385 bei 17° C.

Aus heißem Wasser erhielt ich durch Abkühlung große Oktaëder, die auch bei gewöhnlicher Temperatur sich nicht umwandeln.

Spaltbarkeit vollkommen nach {111}.

2. (β)-Modification: Regulär, tetraëdrisch-pentagondodekaëdrisch.

Ich erhielt dieselbe einige Male in großen Oktaëdern; leider waren die Krystalle labil; die eine Krystallisation hatte sich schon in der Mutterlauge umgewandelt, die andere gleich nach Entnahme aus derselben, sodaß das spezifische Gewicht nicht bestimmt werden konnte. Die Spaltbarkeit ist vollkommen nach {111}.

Versuche, diese Modification bei gewöhnlicher Temperatur durch Verdunstung zu erlangen, liefern ein negatives Resultat, da diese Modification als feiner Sand ausfällt, der nach einiger Zeit doppeltbrechend wird, indem pseudoquadratische Tafeln entstehen, die vielleicht mit der dritten oder vierten Modification des Chloroplatinates correspondieren.

Beim Bromoplatinat bildet sich bei Verdunstung die erste triklin Modification, beim Bromostannat, das in Wasser sehr schwer löslich ist, konnte trotz vieler Mühe keine brauchbare Krystallisation erlangt werden. Aus seiner bromwasserstoffsauen Lösung von Zimmertemperatur scheiden sich nämlich nur warzenförmige Aggregate aus, wie schließlich auch beim Chlorostannat.

Tetrapropylammoniumhexachloroplatinat

$PtCl_6(N.C_3H_7.C_3H_7.C_3H_7.C_3H_7)_2$. Schmelzp. 198° — 199° C.

Diese Verbindung wurde von mir bereits früher teilweise untersucht (A. Ries, Beiträge zur Polymorphie in der Reihe der Chloroplatinate und -stannate, diese Zeitschr. **36**, 362 und **39**, 69 ff.). Die Ergebnisse der krystallographischen Untersuchung des entsprechenden Bromoplatinates und -stannates, sowie der Chloroplatinate von Methyl- und Aethyltripropylammoniumchlorid lassen auch hier die Existenz der dort gefundenen und zum Teil isolierten Modificationen vermuten und gestatten, die bei Mikrokrystallisation erscheinenden Gebilde zu deuten und einzureihen. Ich konnte bei erneuten Krystallisationsversuchen zwar keine neuen Modificationen in makroskopischen Krystallen isolieren, aber die Mikrokrystallisation lieferte neue Ergebnisse, deren Beschreibung hier folgt.

Aus heißem Wasser krystallisiert, wenn das Objectglas zuvor noch etwas erhitzt wurde, die tetraëdrisch-pentagondodekaëdrische Modification (β) in Tetraëdersechslingen, deren Ecken, entsprechend der größeren Löslichkeit dieses Salzes, etwas gerundet sind, in sechsstrahligen Sternen, die dann zu gerundeten Häufchen zuwachsen und in den charakteristischen rechtwinkelig gestrickten Aggregaten, die bei sinkender Temperatur schwach doppeltbrechend werden, indem sich Pseudoregulär ($\beta\beta$) bildet; auch die rechtwinkelig gestrickten Aggregate haben hier größere Dimensionen infolge der reichlichen Ausscheidung des ziemlich löslichen Salzes. Schon etwas über mittlerer Temperatur bildet sich die im Folgenden als dritte aufgeführte rhombische Modification in rhombischen Blättchen von etwas stärkerer Doppelbrechung wie die vorige ($\beta\beta$), wobei Regulär (β) und Pseudoregulär ($\beta\beta$) größtenteils sich wieder lösen; auch eine monoklin domatische, mit der dritten des Bromoplatinates correspondierende scheidet sich in dünnen Trapezen oder in dünnen gleichschenkeligen Dreiecken aus; schließlich erscheint die erste triklin Modification, welche die bei gewöhnlicher Temperatur stabilste darstellt. Beim völligen Eintrocknen bilden sich auch die labilen Pseudotetraëder von ($\beta\beta$).

Eine Zusammenfassung ergibt folgende Modificationsreihe:

1. Modification: Triklin pinakoïdal, pseudooktaëdrisch.

Spec. Gewicht 4,515.

Stabil bei gewöhnlicher Temperatur.

$$a:b:c = 1,0095:1:1,0198.$$

$$\alpha = 93^{\circ}4', \quad \beta = 90^{\circ}16', \quad \gamma = 79^{\circ}18'.$$

2. Modification: Monoklin domatisch, nur mikroskopisch nachweisbar; unterhalb mittlerer Temperatur entstehend.

3. Modification: Rhombisch.

$$a:b:c = 0,7771:1:1,7820.$$

Spec. Gewicht 1,49 bei 17° C. 1).

Stabil zwischen ca. 30° und 117° C.

4. ($\beta\beta$)-Modification: Pseudoregulär (-tetraëdrisch-pentagondodekaëdrisch). Labil bei gewöhnlicher, stabiler bei mittlerer Temperatur.

5. (β)-Modification: Regulär, tetraëdrisch-pentagondodekaëdrisch. Stabil von ca. 85° C. aufwärts.

6. Modification: Doppeltbrechend. Über das Krystallsystem ist nichts näheres bekannt. Sie entsteht aus der triklinen ersten Modification durch Erhitzen auf 108° C., und aus der dritten rhombischen bei 117° C. Sie ist beständig bis zum Schmelzpunkte. Meine frühere Angabe (l. c.), daß bei 204° noch eine optisch isotrope Modification sich bilde, beruht auf einer Verwechslung der dem Schmelzen vorangehenden Erweichung und des dadurch eintretenden amorphen Zustandes mit der regulären Isotropie.

Tetrapropylammoniumhexabromoplatinat

1. Modification: Tetragonal (skalenoëdrisch?).

$$a:c = 1:1,1085.$$

Spec. Gewicht 2,346 bei 17° C.

Sie wurde durch freiwillige Verdunstung einer wässerigen Lösung des Salzes bei 9° C. von mir erhalten. Die oktaëderähnlichen Krystalle besitzen außer $o\{111\}$ regelmäßig noch $c\{001\}$ und sind hier und da auch nach dieser Fläche dünntafelig.

	Berechnet:	Beobachtet:
$c:o = (001):(111) =$	—	*57°28'
$o:o = (111):(1\bar{1}1)$	73°44'	73 28

Spaltbarkeit vollkommen nach $\{111\}$. Optisch einaxig. Doppelbrechung +.

1) Das spezifische Gewicht wurde unmittelbar nach Entnahme der Krystalle aus der warmen Mutterlauge bestimmt. Die Krystalle begannen bald darauf sich umzuwandeln; infolgedessen ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß der angegebene Wert nicht ganz genau ist, wenn er auch dem wahren Werte jedenfalls ziemlich nahe kommt.

2. Modification: Rhombisch pyramidal.

$$a:b:c = 0,9533:1:0,9222.$$

Spec. Gewicht 1,956 bei 18° C.

$$Pt = 18,62\% \text{ ber.}, 18,40\% \text{ gef.}$$

Beobachtete Formen: $s\{201\}$, $\sigma\{20\bar{1}\}$, $q\{011\}$, $\pi\{01\bar{1}\}$, $m\{110\}$, $o\{111\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$, $c\{001\}$, $\gamma\{00\bar{1}\}$, $a\{100\}$. Ich erhielt diese Modification nur zweimal und zufällig bei Verdunstung der wässrigen Lösung bei Zimmertemperatur, während sich sonst bei allen Versuchen nur die dritte ausschied. Sämtliche angegebenen Flächen sind immer vorhanden; die Basis tritt nur am einen Pole gut entwickelt auf, am anderen ist sie gar nicht ausgebildet, oder nur als schmaler Streifen; auch $a\{100\}$ erscheint regelmäßig nur als Streifung zwischen $s\{201\}$ und $\sigma\{20\bar{1}\}$, s. Fig. 27.

Fig. 27.

	Berechnet:	Beobachtet:
$c:s = (001):(201) =$	—	*62° 40'
$c:q = (001):(011) =$	—	*42 41
$o:o = (111):(1\bar{1}1) =$	73° 0'	73 36
$o:q = (111):(011) =$	35 25	35 28
$s:o = (201):(111) =$	37 50	37 46

Spaltbarkeit wegen zu geringer Größe der Kryställchen nicht bestimmbar; ebenso nicht die optischen Eigenschaften wegen Undurchsichtigkeit.

Beim Erhitzen bleibt diese Modification völlig unverändert bis ca. 190° C.; bei dieser Temperatur haben die Kryställchen ein schwarzmetallisches Aussehen und sind auch im gewöhnlichen Licht undurchsichtig, nehmen aber bei der Abkühlung ihre frühere Farbe wieder an.

3. Modification: Monoklin domatisch.

$$a:b:c = 0,9584:1:0,9260; \beta = 90^\circ 30'.$$

Spec. Gewicht 1,933 bei 18° C.

$$Pt = 18,62\% \text{ ber.}, 18,49\% \text{ gef.}$$

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $\gamma\{00\bar{1}\}$, $o\{111\}$, $\pi\{1\bar{1}1\}$, $p\{11\bar{1}\}$, $\omega\{1\bar{1}\bar{1}\}$, $q\{011\}$, $\pi\{01\bar{1}\}$, $x\{221\}$, $\xi\{21\bar{2}\}$, $y\{2\bar{2}1\}$, $v\{22\bar{1}\}$, $s\{201\}$, $\sigma\{20\bar{1}\}$, $t\{201\}$, $\tau\{20\bar{1}\}$, $u\{203\}$.

Fig. 28.

Ich erhielt diese Modification sowohl durch Verdunstung über Schwefelsäure, als auch durch Abkühlung heißer wässriger

Lösungen auf ca. 30° C. in pseudoquadratischen dünnen Täfelchen nach $c\{001\}$ mit allen angegebenen Flächen; auch dünntafelige Dreiecke bilden sich vereinzelt, wenn eine Fläche der Orthodomenezone vorherrschend ausgebildet ist, s. Fig. 28.

Die berechneten Winkel stimmen mit den gemessenen nicht gut überein. Das dürfte wohl seinen Grund darin haben, daß die Krystalle eigentlich pseudosymmetrische sind. Auf diesen Charakter deutet das regelmäßige Auftreten zweier Reflexe auf der Basis und den Pyramidenflächen hin.

	Berechnet:	Beobachtet:
$c : o = (001) : (111) =$	—	*53° 44'
$c : \pi = (001) : (\bar{1}11)$	—	*53 43
$c : q = (001) : (011)$	—	*42 48
$o : o = (111) : (1\bar{1}1)$	67° 49'	67 46
$\pi : \pi = (\bar{1}11) : (\bar{1}\bar{1}1)$	67 48	67 42
$o : \pi = (111) : (\bar{1}11)$	71 34½	71 30
$c : s = (001) : (201)$	62 15	62 20
$c : \sigma = (001) : (\bar{2}01)$	63 2	63 10
$c : x = (001) : (221)$	69 42	69 44
$c : y = (001) : (\bar{2}21)$	69 50	69 47
$c : u = (001) : (203)$	32 38½	—

Spaltbarkeit vollkommen nach $c\{001\}$.

Optisch zweiaxig; der Axenwinkel ziemlich groß. Ebene der optischen Axen fast genau parallel $a\{100\}$; b ist zweite Mittellinie; optischer Charakter negativ. Das Axenbild ist übrigens nicht ganz normal.

Beim Erhitzen auf 153° C. wird diese Modification regulär (dyakisdodekaëdrische Modification); die Rückumwandlung erfolgt bei ca. 130° C.

4. ($\beta\beta$)-Modification: Pseudotetraëdrisch-pentagondodekaëdrisch.

Aus heißer Lösung bei ca. 60°—70° C. in Pseudotetraëdern und Pseudooktaëdern vorübergehend sich bildend.

5. (β)-Modification: Regulär, tetraëdrisch-pentagondodekaëdrisch.

Aus heißer wässriger Lösung in Tetraëdern, Triakistetraëdern, Hexakistetraëdern und Oktaëdern sich bildend, welche letztere öfters Drillinge und Sechslinge nach Rhombendodekaëderflächen sind, bzw. noch Einkerbungen nach diesem Zwillingsgesetz tragen.

Mikrokrystallisation. Aus einem Tropfen der heißen gesättigten Lösung des Salzes in Wasser, der auf ein erhitztes Objectglas gebracht wird, scheiden sich zuerst zahlreiche kleine optisch isotrope Tetraëder, Triakis- und Hexakistetraëder der 5. (β)-Modification ab, die bei sinkender Temperatur schwach doppeltbrechend werden; auch scheinbar holoëdrische schwach doppeltbrechende Pseudooktaëder, die wie die Pseudotetraëder der 4. ($\beta\beta$)-Modification angehören, treten vereinzelt auf.

Die lebhaft doppeltbrechenden Pseudooktaëder mit $c\{001\}$, welche sich neben den schwach doppeltbrechenden Pseudotetraëdern der vierten

Modification bilden, gehören einer eigenen Modification an, die höchst wahrscheinlich der vierten bei dem Bromostannat beschriebenen entspricht.

Reichlich scheiden sich bei mittlerer Temperatur sehr dünne fast quadratische Täfelchen aus, bald mit schmalen Flächen von $\{111\}$, bald ohne Randflächen. Sie gehören der oben beschriebenen dritten domatischen Modification an. Entsprechend ihrem domatischen Charakter bilden sie sich auch in dünntafeligen Dreiecken, oder wenn sie nach einer Kante von $[001 : 111]$ bzw. $[001 : \bar{1}11]$ verzerrt sind, in Trapezen.

Die dickeren, ebenfalls fast quadratischen Tafeln, die sich von mittlerer Temperatur abwärts bilden, dürften jedenfalls der oben beschriebenen zweiten (rhombischen) Modification angehören.

In dem Maße, als sich die zwei letzteren Modificationen (monoklin-domatische und rhombisch-pyramidale) stärker ausscheiden, wird die vierte und fünfte tetraëdrisch-pentagondodekaëdrische Modification aufgelöst. Aus den Pseudotetraëdern gehen durch Weglösung einer Ecke allmählich Trapeze hervor, die wahrscheinlich der monoklin-domatischen Modification angehören.

Schließlich beobachtet man noch bei gewöhnlicher Temperatur und Eindunstung des Tropfens pseudohexagonale Kryställchen von kurzprismatischem Habitus, bald mit Bipyramiden, oft auch nur mit einer Pyramide am einen Ende und der Basisfläche am anderen; sie dürften wahrscheinlich der rhombisch-pyramidalen Klasse angehören und in Beziehung stehen zur ersten triklinen Modification des Aethyltripropylammoniumchloroplatinats, die ebenfalls pseudohexagonale Prismen bildet.

Tetrapropylammoniumhexabromostannat

1. Modification: Ditetragonal bipyramidal (pseudokubisch).

$$a : c = 1 : 0,9962.$$

Spec. Gewicht 1,758 bei 18° C.

Sn = 12,25 % berechnet, 12,36 % gefunden.

Dieselbe wurde von mir durch Verdunstung einer wässrigen Lösung über Schwefelsäure bei 15° C. erhalten.

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $a\{100\}$, $o\{111\}$, $d\{101\}$, $m\{110\}$. Meistens sind nur c , m und o ausgebildet; die Krystalle sind kurzprismatisch, bisweilen auch tafelig nach c oder einer prismatischen Fläche, s. Fig. 29.

Fig. 29.

	Berechnet:	Beobachtet:
$c : o = (001) : (111) =$	—	54° 38'
$c : d = (001) : (101) =$	44° 53½'	44 50
$o : o = (111) : (1\bar{1}1) =$	70 24½	70

Soviel bei der geringen Größe der Kryställchen beobachtet werden konnte, scheint entweder gar keine deutliche Spaltbarkeit oder nur eine unvollkommene vorhanden zu sein.

Optisch einaxig; Doppelbrechung schwach und negativ. Farbe blaßgelb.

Beim Erhitzen der Krystalle erscheint an Stelle dieser Modification bei ca. 50° — 60° C. eine andere ebenfalls doppelbrechende; wenigstens deuten zahlreich auftretende Risse und teilweise Undurchsichtigkeit darauf hin. Bei ca. 120° C. sinkt die Doppelbrechung sprungweise und bei 197° C. werden die Krystalle optisch isotrop, um beim Abkühlen auf 188° — 180° C. wieder doppelbrechend zu werden. Die Farbe der Krystalle wird beim Erhitzen schmutzig gelbrot, beim Abkühlen wieder hellgelb wie zuvor.

2. ($\beta\beta$)-Modification: Pseudosymmetrisch (-tetraëdrisch-pentagondodekaëdrisch).

Spec. Gewicht 1,757 bei 17° C.

Von mir erhalten aus heißer bromwasserstoffsaurer Lösung durch Abkühlung. Sie verändert sich auch bei gewöhnlicher Temperatur nicht.

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $o\{111\}$, $m\{110\}$, $d\{101\}$, $a\{100\}$, $p\{210\}$. Dazu kommen noch winzige, aber immer vorhandene Flächen, zwischen c , d und o gelegen, als kleine gedrehte Dreiecke, die beim regulären System ihrer Anordnung zufolge Hexakistetraëderflächen entsprechen. Wegen zu geringer Größe konnten von ihnen keine Reflexe erlangt und wegen nicht allseitiger Ausbildung auch nicht die tetartoëdrische Flächenverteilung constatiert werden.

Fig. 30.

Die etwas tafelig ausgebildeten Krystalle, siehe Fig. 30, setzen sich häufig aus vier Sektoren zusammen, von denen jeder selbst ein mimetisches

Individuum darstellt; denn es sind Andeutungen von Lamellen vorhanden, welche auf c parallel den Diagonalen des von den Kanten $[001:111]$ gebildeten Quadrates verlaufen. In sehr schöner Ausbildung erscheinen diese einander kreuzenden dünnen Lamellen, wenn die Modification sich bei hoher Temperatur aus der regulären durch Rückumwandlung wieder bildet.

Die vier Winkel von $c(001):o(111)$ sind nur innerhalb der gewöhnlichen Fehlergrenzen ($15'$) verschieden, sodaß das Gebilde fast genau tetragonal ist; deshalb sind auch diese Winkel in der folgenden Tabelle nicht besonders ausgeschieden, sondern für sie das Mittel angegeben.

Beobachtet:

$c : o$	$= (001) : (111)$	$= 54^{\circ} 24'$
$o : o$	$= (111) : (1\bar{1}1)$	$70 \quad 26$
$a : m$	$= (100) : (110)$	$45 \quad 6$

Beobachtet:

$$a : p = (100) : (210) = 26^{\circ}36'$$

$$m : m = (\bar{1}\bar{1}0) : (110) \quad 0 \ 15$$

Spaltbarkeit wegen der Kleinheit der Krystalle nicht angebar.

Optisch zweiachsig mit wechselnder Größe von $2E$. An durchsichtigen Stellen konnte ich erkennen, daß die Axenebene parallel einer Kante $[001 : 111]$ liegt. An einzelnen Stellen herrscht fast völlige optische Einachsigkeit.

Täfelchen nach c werden beim Erhitzen auf 116° C. auf dieser Fläche optisch isotrop, nachdem bei 90° — 94° C. ein plötzliches Sinken der Doppelbrechung vorausgegangen ist, vielleicht infolge Änderung der optischen Orientierung. Rückumwandlung erfolgt bei 111° C. unter Bildung zahlreicher Lamellen nach den Diagonalen des Basisquadrates. Wahrscheinlich wird die Modification bei 116° C. wirklich tetragonal; darauf deutet auch das plötzliche Sinken der Doppelbrechung der ersten Modification bei 120° C. hin, wo wahrscheinlich aus der ersten tetragonalen Modification eine neue tetragonale entsteht.

Bei der fast völligen Übereinstimmung beider beschriebenen Modificationen dieses Salzes in Winkeln und spezifischem Gewicht möchte man auf den ersten Blick geneigt sein, beide als im Verhältnis der Polysymmetrie stehend zu betrachten. Dem steht aber einmal der ganz verschiedene Habitus entgegen; dann auch der Umstand, daß die lamellierte Modification bei höherer Temperatur stabiler ist, die nicht lamellierte sich aber nur bei gewöhnlicher Temperatur ausscheidet.

Mikrokrystallisation. Ein ganz heißer Tropfen der bromwasserstoffsäuren Lösung scheidet auf erhitztem Objectglas Oktaëder, Tetraëder, Triakis- und Hexakis-tetraëder, Vierlinge und Drillinge der Modification Regulär (β) ab, die aber bei sinkender Temperatur sofort doppeltbrechend werden; manchmal beginnt die Krystallisation sogleich mit der Ausscheidung dieser pseudoregulären Gebilde der Modification »Pseudoregulär ($\beta\beta$)«. Dieselben bleiben in wässriger Lösung bis zu gewöhnlicher Temperatur; bei letzterer Temperatur findet anfänglich eine schwache Entmischung der Lösung statt und schließlich erscheinen die dick-kurzprismatischen Kryställchen der ersten ditetragonalen Modification.

Tripropylnormalbutylammoniumhexachloroplatinat

Base dargestellt aus Tripropylamin und normalem Butyljodid durch vierstündiges Erhitzen auf 155° C. im zugeschmolzenen Rohr.

Mikrokrystallisation. In heißer wässriger Lösung erfolgt bei schwacher Abkühlung zuerst Entmischung, dann bildet sich eine reguläre

Modification in eisblumenähnlichen Aggregaten, hierauf lange, schwach- bis mittelstark doppeltbrechende Nadeln neben einer pseudotetragonalen (cc)-Modification, die auch makroskopisch in schlecht ausgebildeten Krystallen erhalten wurde. Schließlich erscheint noch bei gewöhnlicher Temperatur eine labile Modification in spindelförmigen Nadeln; letztere correspondiert mit der bei Methyltriisobutylammoniumhexabromostannat gemessenen.

Die makroskopischen Kryställchen der pseudotetragonalen Modification haben die Ausbildung wie beim Chlorostannat. $c:d = 72^{\circ}43' - 72^{\circ}57'$; $c:q = 72^{\circ}40' - 72^{\circ}48'$. Spaltbarkeit vollkommen nach c . Der Umwandlungspunkt (zur tetragonalen Modification) konnte noch nicht bestimmt werden; auch die Bestimmung der optischen Eigenschaften gelang noch nicht.

Tripropylnormalbutylammoniumhexachlorostannat

1. (cc)-Modification: Monoklin, prismatisch (pseudotetragonal).

Spec. Gewicht 1,362 bei 16° C. Ries.

$$a:b:c = 1,0043:4:2,8208;$$

$$\beta = 94^{\circ}48\frac{1}{2}'.$$

Fig. 34.

Beobachtete Formen: $c\{004\}$, $r\{104\}$, $q\{\bar{1}04\}$, $q\{011\}$.

Die aus schwach salzsaurer wässriger Lösung durch Verdunstung erhaltenen kleinen Kryställchen sind selten ebenmäßig ausgebildet, sondern in der Regel flach tafelförmig nach r , q oder q , oder nach der a -Axe verlängert, s. Fig. 34.

	Berechnet:	Beobachtet:
$c:d = (004):(104) =$	—	*66°44'
$c:r = (004):(\bar{1}04) =$	—	*74 47
$c:q = (004):(011) =$	—	*70 25

Spaltbarkeit vollkommen nach $c\{004\}$.

2. (β)-Modification: Regulär, wahrscheinlich tetraëdrisch-pentagondodekaëdrisch.

Nur aus heißer Lösung in mikroskopischen sternförmigen Aggregaten erhältlich, die bei sinkender Temperatur doppeltbrechend werden.

Methyltriisobutylammoniumhexachloroplatinat

1. (a)-Modification: Rhombisch? (pseudotetragonal).

$$a:b:c = 0,9945:4:0,8772.$$

Spec. Gewicht 1,696 bei 18° C.

Sie scheidet sich regelmäßig aus Wasser durch freiwillige Verdunstung bei ca. 16° C. ab. Die teils pyramidalen, teils nach der a - oder b -Axe kurzprismatisch ausgebildeten Kryställchen sind infolge Zwillingsbildung vielfach geknickt und geben zahlreiche Reflexe. Es konnten daher nur approximative Messungen vorgenommen werden. Deshalb war auch nicht zu entscheiden, ob die Krystalle dem rhombischen oder monoklinen Systeme angehören. Beobachtet: $r\{101\}$ und $q\{011\}$, s. Fig. 32.

	Berechnet:	Beobachtet:
$r : r = (101) : (\bar{1}01) =$	—	$*83^{\circ} 0'$
$q : q = (011) : (0\bar{1}1)$	—	$*82^{\circ} 34'$
$r : q = (101) : (011)$	$55^{\circ} 44'$	$56^{\circ} 20'$

Spaltbarkeit wegen Kleinheit der Kryställchen nicht beobachtet. Anscheinend optisch zweiaxig.

2. (d)-Modification: Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 1,0538 : 1 : 2,5487; \quad \beta = 93^{\circ} 50\frac{1}{2}'.$$

Spec. Gewicht 1,642 bei 18° C.

Diese Modification wurde von mir durch freiwillige Verdunstung einer Lösung des Salzes in concentrirter Chlorwasserstoffsäure bei 17° — 18° C. erhalten. Die mehr oder minder nach $q\{\bar{1}01\}$ dünntafeligen Krystalle besitzen außerdem noch die Flächen $q\{011\}$, $c\{001\}$ und $\tau\{\bar{1}03\}$, siehe Fig. 33. Die Messungen ergaben gut übereinstimmende Werte.

Fig. 33.

	Berechnet:	Beobachtet:
$c : q = (001) : (\bar{1}01) =$	—	$*70^{\circ} 54'$
$c : \tau = (001) : (\bar{1}03)$	—	$*40^{\circ} 22'$
$c : q = (001) : (011)$	—	$*68^{\circ} 32'$
$q : q = (\bar{1}01) : (011)$	$96^{\circ} 54'$	$96^{\circ} 52'$

Spaltbarkeit vollkommen nach $q\{\bar{1}01\}$.

Beim Erhitzen wandelt sich diese Modification in ein doppeltbrechendes Mosaik um.

3. (α)-Modification: Regulär, dyakisdodekaëdrisch.

Sie ist stabil von gewöhnlicher bis höherer Temperatur, konnte aber nur mikroskopisch nachgewiesen werden.

Mikrokrystallisation. Dieselbe ergibt nur gute Resultate, wenn man den Tropfen der wässrigen Lösung durch mehrere Stunden hindurch beobachtet. Ein Tropfen der heißen salzsauren oder wässrigen Lösung

beginnt bei sinkender Temperatur und beginnender Verdunstung sich alsbald zu entmischen, wobei manchmal spontan aus den ölartigen Kugeln des Systems »Wasser in Chloroplatinat« sich fertige Oktaëder ausscheiden unter plötzlichem Verschwinden der Kugel. Auch bei gewöhnlicher Temperatur beginnt die Krystallisation meist mit dem Auftreten der regulären Modification (α), die die gleichen Mikrokrystallisationsformen zeigt, wie Aethyltriisobutylammoniumhexabromostannat, bei welchem makroskopische, nach $\{111\}$ spaltbare Oktaëder erhalten wurden. Die mikroskopischen Formen sind entweder Sechslinge, die allmählich zu Oktaëdern auswachsen, oder blumenkelchähnliche Gebilde, vier- und dreiblättrige Formen, s. Fig. 4, S. 549. Bei mittlerer bis gewöhnlicher Temperatur scheiden sich ohne bestimmte Reihenfolge noch mehrere Modificationen ab; eine kräftig doppeltbrechende in gestrickten Formen, die unter Winkeln von 60° sich schneiden, vielleicht eine rhomboëdrische, da sie salpeterähnliche Formen hat und einaxig ist, dann eine pseudotetragonale (cc) in gestrickten Formen, mit lebhafter Doppelbrechung; jedenfalls correspondiert diese mit der ersten (cc) des Aethyltriisobutylammoniumhexachloroplatinates; ferner spitze Nadeln, die oft strahlig angeordnet sind, oder spindelförmige Gebilde, die der makroskopisch erhaltenen, als 1. (a)-Modification bezeichneten, angehören. Schließlich auch noch linealförmige Krystalle, die nicht makroskopisch erhalten wurden.

Methyltriisobutylammoniumhexabromostannat

1. Modification: Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 1,5631 : 1 : 1,4914; \beta = 116^\circ 53'.$$

Beobachtete Formen: Die aus bromwasserstoffsaurer wässriger Lösung durch Verdunstung über Schwefelsäure bei 12° C. erhaltenen Kryställchen sind tafelig nach $a\{100\}$, und besitzen die Endflächen $o\{111\}$ und $q\{011\}$, sowie die prismatischen Flächen $m\{110\}$. Da sie in sternförmigen Aggregaten mit einer zweiten Modification, die noch nicht untersucht werden konnte, zusammengewachsen waren, konnte das spec. Gewicht nicht bestimmt werden. Die Winkelwerte schwanken ziemlich stark.

	Berechnet:	Beobachtet:
$a : m = (100) : (110) =$	—	$*54^\circ 21'$
$q : q = (011) : (0\bar{1}1) =$	—	$*106 \quad 8$
$a : q = (100) : (011) =$	—	$*74 \quad 14$
$o : o = (111) : (1\bar{1}1) =$	$77^\circ 22'$	$77 \quad 14$
$a : o = (100) : (111) =$	$48 \quad 57$	$48 \quad 43$

Eine optische Untersuchung und Bestimmung der Cohäsionsverhältnisse war noch nicht möglich.

2. (α)-Modification: Regulär, dyakisdodekaëdrisch.

Dieselbe schied sich beim Verdunsten einer bromwasserstoffsäuren Lösung über Schwefelsäure bei 45° C. über einer anderen, nicht näher bestimmbar, in gerundeten Aggregaten sich absondernden Modification aus. Es waren Oktaëder oder Combinationen von {111} mit dem Pentagondodekaëder {201}, oder außerordentlich flächenreiche Kryställchen, deren Indices wegen der Kleinheit derselben nicht bestimmbar waren. Ebenso konnte das spec. Gewicht nicht bestimmt werden, da die Oktaëderchen zu sehr mit der anderen Modification verwachsen waren.

Aethyltriisobutylammoniumhexachloroplatinat

$PtCl_6(N.C_2H_5.iC_4H_9.iC_4H_9.iC_4H_9)_2$. Schmelzpunkt 470° C.

Wegen Entmischung der wässerigen Lösung dieses Salzes ist die Krystallisation sehr erschwert. Es konnte nur die folgende Modification in makroskopischen Krystallen erhalten werden.

1. (cc)-Modification: Mimetisch (pseudotetragonal).

Spec. Gewicht 4,562 bei 47° C.

Beim Eindunsten wässriger Lösungen bildet sich die Modification bei ca. 46° C. in pseudoquadratischen Täfelchen, die aber stark geknickt sind und vielfach durcheinander wachsen; die approximativen Messungen ergaben Winkel, die denen der entsprechenden Modification des Propyltriisobutylammoniumchloroplatinates vollständig ähnlich sind. Kreuzförmige Durchwachsungen kommen besonders häufig vor, wenn man das Salz durch Abkühlung von 20° auf 15° C. zur Krystallisation bringt.

Spaltbarkeit vollkommen nach $c\{001\}$.

Beim Erhitzen auf 36°—37° C. tritt optische Einaxigkeit auf und es entsteht eine tetragonale (c)-Modification.

Mikrokrystallisation. In der Hitze tritt starke Entmischung ein, wobei sich zahlreiche große ölige Kugeln bilden von dem System »Wasser in Chloroplatinat«; im schwedischen Topfe ist deshalb eine Krystallisation bei höherer Temperatur unmöglich. Bei sinkender Temperatur bildet sich eine stark doppeltbrechende Modification in schneesternähnlichen gestreckten Aggregaten, deren Äste entweder unter 60° C. sich schneiden oder — selten — rechtwinkelig stehen. Sie correspondiert mit der gleich ausgebildeten einaxigen, vielleicht rhomboëdrischen des Methyltriisobutylammoniumchloroplatinates.

Gleichzeitig scheidet sich auch die tetragonale Modification (c) ab; bei gewöhnlicher Temperatur geht dieselbe langsam in die pseudotetragonale (cc) über; sie können aber längere Zeit nebeneinander bestehen, ohne daß eine Umwandlung erfolgt. Ferner entsteht neben diesen noch vorüber-

gehend und ziemlich labil eine stark doppelbrechende Modification in langen Nadeln. Sie entspricht der bei Methyltriisobutylammoniumhexachloroplatinat als erste beschriebenen rhombischen Modification (α).

Die eingangs beschriebenen Modificationen, nämlich die pseudotetragonale (cc) und tetragonale (c) scheiden sich auch bei Zimmertemperatur mikrokristallinisch ab, wobei ebenfalls vorübergehend beim Verdunsten des Lösungsmittels eine Entmischung auftritt; schließlich bildet sich noch ein kräftig doppelbrechendes Mosaik, das mit der 2. (d)-Modification von Methyltriisobutylammoniumhexachloroplatinat correspondiert; in makroskopischen Krystallen konnte ich diese Modification noch nicht erhalten; die pseudodyakisdodekaëdrische Modification ($\alpha\alpha$) scheidet sich ebenfalls etwas über gewöhnlicher und bei Zimmertemperatur in vierblättrigen Hexaëdern oder sechsblättrigen Sechslingen ab.

Aethyltriisobutylammoniumhexachlorostannat

1. (α)-Modification: Regulär, dyakisdodekaëdrisch.

Spec. Gewicht 1,327 bei 16° C.

Aus warmem Wasser oder verdünnter warmer Salzsäure erhielt ich bei langsamer Abkühlung einfachbrechende, wasserklare Oktaëder. Diese makroskopische Ausbildung ohne jegliche Combinationsfläche herrscht vor. Umso reichlicher sind die Flächencombinationen bei mikrokristallinischer Ausbildung: zwischen 20° und 11° C. erhielt ich nämlich durch Abkühlung teils reine Hexaëderchen, teils Hexaëder mit schmaler Abstumpfung der Kanten durch ein Pentagondodekaëder; oder es war das letztere die vorherrschende und $\{100\}$ die abstumpfende Form. Öfters erschien, aber immer zurücktretend, an diesen Ausbildungsformen noch $\{111\}$.

Spaltbarkeit ziemlich vollkommen nach $\{111\}$.

2. (cc)-Modification: Mimetisch, pseudotetragonal.

Spec. Gewicht 1,308 bei 17° C.

Aus warmem Wasser erhielt ich diese Modification in dünnen Täfelchen mit schlechten Winkelwerten; doch konnte durch Messung die Zugehörigkeit zu dieser an anderen Körpern untersuchten Modification festgestellt werden.

Spaltbarkeit ziemlich vollkommen nach $c\{001\}$.

Mikrokristallisation. Die wässrige Lösung dieses Salzes entmischt sich sehr stark. Die Krystalle beider obigen Modificationen beginnen, in Wasser erwärmt, schon bei mittlerer Temperatur scheinbar zu schmelzen, indem sie Wasser aufnehmen unter Bildung des Systems »Wasser in Chlorostannat«, wobei sie anfangs trübe, später wasserklare ölige Kugeln

bilden; erst bei längerem Erhitzen auf Siedetemperatur in ziemlich viel überschüssigem Wasser lösen sie sich unter Bildung der zweiten Phase »Chlorostannat in Wasser«. Beim Abkühlen dieser wässrigen Lösung und nach Verdunstung eines Teiles des Wassers kommen wieder die Entmischungsvorgänge zum Vorschein; der Entmischungszustand kann ziemlich lange bestehen bleiben, bis plötzlich das System »Wasser in Chlorostannat« in rechtwinkelig und unter 60° C. gestrickte Formen der zweiten und vielleicht auch einer rhomboëdrischen Modification übergeht; derselbe Vorgang spielt sich auch bei gewöhnlicher Temperatur mit Bildung des gleichen Endproductes ab.

Aethyltriisobutylammoniumhexabromostannat

1. (b)-Modification: Ditetragonal bipyramidal.

$$a : c = 1 : 0,9330.$$

Spec. Gewicht 4,855 bei 18° C.

Diese Modification wurde von mir durch sehr langsame Verdunstung einer bromwasserstoffsäuren wässrigen Lösung in einem verschlossenen Schranke bei ca. 10°–15° C. erhalten. Es waren ziemlich große kurzprismatische Krystalle, an welchen nur $a\{100\}$ und $i\{112\}$ ausgebildet waren, s. Fig. 34. Wegen der Übereinstimmung dieser Modification nach Habitus, Winkeln und Spaltbarkeit mit jener von Methylpropyl-, Methyläthylpropyl- und Aethyl-dipropylammoniumhexachloroplatinat wurden für die Pyramidenflächen die obigen correspondierenden Indices gewählt.

Fig. 34.

	Berechnet:	Beobachtet:
$i : i = (112) : (\bar{1}\bar{1}2) =$	—	*66° 50'
$i : i = (112) : (\bar{1}\bar{1}2)$	45° 50'	45 50

Spaltbarkeit deutlich bis ziemlich vollkommen nach $\{100\}$. Optisch vollkommen einaxig und positiv.

2. (α)-Modification: Regulär, dyakisdodekaëdrisch.

Spec. Gewicht 4,70.

Durch Abkühlung im schwedischen Topfe erhielt ich einfachbrechende, blaß citronengelb gefärbte Oktaëder, an welchen auch $\{100\}$ und $\{101\}$, sowie hier und da das Pentagondodekaëder $\{201\}$ ausgebildet waren. Bei Verdunstung einer wässrigen bromwasserstoffsäuren Lösung mit sehr geringem Überschuß an dem Bromid dieser Base bei ca. 17° C. entstehen sehr reiche Combinationen von vorherrschendem $\{101\}$, mit untergeordnetem $\{100\}$, $\{201\}$ und $\{111\}$, bisweilen auch $\{112\}$; auch reine Penta-

gondodekaëder {201} kommen vor; bisweilen mit schmaler Abstumpfung durch {100}; ebenso Durchkreuzungszwillinge zweier Pentagondodekaëder mit oder ohne {100}.

Spaltbarkeit ziemlich vollkommen nach {111}.

Mikrokrystallisation. Aus einem heißen Tropfen der bromwasserstoffsäuren Lösung scheiden sich zuerst schneesternähnliche, schwach doppeltbrechende Aggregate und gestrickte Formen der beim Chlorostannat sub Nr. 2 beschriebenen pseudotetragonalen (cc)-Modification ab. Ihre Stabilitätsgrenzen müssen also beim Bromstannat etwas höher liegen; bei mittlerer Temperatur erscheint Regulär (α) in kleinen Rhombendodekaëdern, die im weiteren Verlauf sich mit anfänglich kleinem {111} combinieren, welche letztere Form aber schließlich bis zum völligen Verschwinden von {101} überhand nimmt; das Triakisoktaëder ist wahrscheinlich das gleiche wie bei den makroskopischen Krystallisationen, also {121}. Bei gewöhnlicher Temperatur bildet sich schließlich noch die erste Modification. Beim Vermischen der Componenten in wässriger Lösung von gewöhnlicher Temperatur bilden sich zuerst labile Pentagondodekaëder der Modification »Regulär (α)« und dann die erste Modification.

Normalpropyltriisobutylammoniumhexachloroplatinat

$PtCl_6(N.C_3H_7.iC_4H_9.iC_4H_9.iC_4H_9)_2$. Schmelzpt. $168^\circ C$.

Das Jodid dieser Base wurde von mir durch mehrstündiges Erhitzen von Triisobutylamin und Propyljodid auf ca. $190^\circ C$. erhalten.

1. Modification: Regulär (Symmetriegrad unbekannt) (x).

Spec. Gewicht 1,509 bei $16^\circ C$.

Krystalle dieser Modification, große Oktaëder, öfters mit untergeordnetem Hexaëder, erhält man regelmäßig durch Verdunstung der wässrigen Lösung bei ca. 11° — $12^\circ C$.; bei Zimmertemperatur wandeln sich dieselben innerhalb 24 Stunden in die zweite Modification um, rascher noch bei ganz mäßigem Erwärmen, sodaß ihre obere Stabilitätsgrenze bei ca. 12° — $17^\circ C$. liegen dürfte.

Spaltbarkeit unvollkommen bis deutlich nach {111}.

2. (cc)-Modification: Mimetisch (pseudotetragonal).

Fig. 35.

Ich erhielt die Krystalle derselben regelmäßig durch Abkühlung heißer wässriger Lösungen auf mittlere oder Zimmertemperatur. Es sind flache quadratische Täfelchen mit $c\{001\}$, $r\{101\}$, $q\{101\}$ und $q\{011\}$ als Scheinflächen, s. Fig. 35. Sie bestehen durchwegs aus sich kreuzenden Lamellen nach {100} und {010}.

Beobachtet:

$$\begin{aligned}
 c : q &= (001) : (011) = 73^{\circ}34' \\
 c : q &= (001) : (01\bar{1}) \quad 73 \quad 7 \\
 c : r &= (001) : (101) \quad 73 \quad 5 \\
 c : \rho &= (001) : (10\bar{1}) \quad 73 \quad 32
 \end{aligned}$$

Spaltbarkeit vollkommen nach $c\{001\}$. Diagonale Auslöschung.

3. (c)-Modification: Tetragonal. Bildet sich aus der zweiten durch Erhitzen auf 49° – 50° C.; Rückumwandlung bei 46° C.

Mikrokrystallisation. Aus sehr heißer wässriger Lösung bilden sich eisblumenähnlich gewundene und gestrickte Aggregate; sie gehören der Modification (x) an. Bei sinkender Temperatur erscheinen die oben als dritte und als zweite (pseudotetragonale) beschriebene Modification (c) und (cc) entweder in dünneren quadratischen Blättchen oder rechtwinkligen Dreiecken als Hälften der Quadrate, auch in charakteristischen rechtwinkelig gestrickten Formen, deren Zugehörigkeit zur zweiten und dritten Modification an den rechten Winkeln der Individuen zu erkennen ist. Die reguläre Modification wird beim allmählichen Sinken der Temperatur vom Rande her von der pseudotetragonalen entweder aufgezehrt, oder es werden ihre gestrickten Formen doppeltbrechend unter Umwandlung in die pseudotetragonale Modification.

Mikrokrystallisationen bei 46° C. scheiden die reguläre Modification (x) in labilem Zustande aus; es sind spießförmige Nadeln, die wieder verschwinden, während die pseudotetragonale 2. (cc)-Modification an ihre Stelle tritt; sehr labil erscheint auch bisweilen die bei Methyltriisobutylaminchloroplatinat als erste (rhombische) beschriebene Modification (a) in langen stark doppeltbrechenden, an beiden Enden spindelförmig zugespitzten Nadeln; auch die bei Aethyltriisobutylammoniumbromostannat als erste beschriebene ditetragonale Modification schied sich beim Abkühlen der Lösung von ca. 25° auf 46° C. aus; beide in so dünnen Nadeln, daß eine Untersuchung nicht möglich war.

Entmischungsvorgänge wie bei den nächsten niedrigeren und höheren Homologen habe ich hier nicht beobachtet.

Normalpropyltriisobutylammoniumhexachlorostannat

1. (α ?)-Modification: Regulär, vielleicht pentagonikositetraëdrisch.

Spec. Gewicht 1,322 bei 49° C.

Ich erhielt die Modification aus Wasser durch Abkühlung auf Zimmertemperatur in großen Oktaëdern. Leider waren selbst durch die mannigfaltigsten Krystallisationsversuche keine Combinationsflächen zu erzielen.

Spaltbarkeit vollkommen nach $\{111\}$.

2. (cc)-Modification: Mimetisch (pseudotetragonal).

Spec. Gewicht 1,318 bei 17° C.

Aus Wasser erhielt ich durch Abkühlung von ca. 40° auf 15° C. diese Modification in Pseudobipyramiden mit Abstumpfungen nach $c\{001\}$. Dieselben waren immer Vierlinge nach $\{100\}$ und $\{010\}$. Jedes Vierlingsindividuum besitzt zahlreiche Lamellen nach eben diesen beiden Flächen, s. Fig. 36. Die Winkelmessungen stimmen infolge der zahlreichen Knickungen schlecht untereinander überein.

Fig. 36.

Beobachtet:

$$c : r = (001) : (101) = 73^\circ 24'$$

$$d : q = (101) : (011) \quad 85 \quad 2 \text{ ca.}$$

Spaltbarkeit vollkommen nach $c\{001\}$; Axenebene diagonal.

Beim Erhitzen auf 46° C. werden die Krystalle optisch einaxig und tetragonal (c), und wandeln sich beim Abkühlen auf 41° C. wieder in die zweite Modification um, und zwar unter Zerfall in zwei sich kreuzende Lamellensysteme wie das entsprechende Chloroplatinat.

Tetraisobutylammoniumhexachloroplatinat

Das Jodid dieser Base wurde von mir aus Triisobutylamin und Iso-butyljodid durch ca. sechsstündiges Erhitzen auf ca. 190° C. im zugeschmolzenen Rohre erhalten.

4. (d)-Modification: Monoklin prismatisch, pseudotetragonal.

$$a : b : c = 1,0479 : 1 : 2,5287; \quad \beta = 93^\circ 38\frac{1}{2}'.$$

Fig. 37.

Das Salz ist in Wasser ziemlich leicht löslich; die wässrige oder salzsaure Lösung entmischt sich beim Eindunsten. Erst nach Tage langem Stehen scheiden sich dann die Kryställchen dieser Modification aus. Die Krystalle wurden aus stark salzsaurer Lösung bei Zimmertemperatur erhalten.

Beobachtete Formen: $q\{\bar{1}01\}$, $q\{011\}$, $c\{001\}$, $r\{101\}$, s. Fig. 37. Die Krystalle sind immer dicktafelig nach $q\{\bar{1}01\}$; $c\{001\}$ ist oft stark ausgebildet; bisweilen kommen auch Verzerrungen nach einer Kante $[\bar{1}01 : 011]$ vor. Die Flächen sind häufig geknickt.

Berechnet:

Beobachtet:

$$c : q = (001) : (\bar{1}01) = \text{---}$$

$$*71^\circ 14'$$

$$c : r = (001) : (101) \quad \text{---}$$

$$*64 \quad 58$$

$$c : q = (001) : (011) \quad \text{---}$$

$$*68 \quad 23$$

$$q : q = (\bar{1}01) : (011) \quad 83^\circ 44\frac{1}{2}'$$

$$82 \quad 50$$

Spaltbarkeit vollkommen nach $\rho\{\bar{1}01\}$. Auslöschung auf $r\{101\}$ parallel der Diagonalen des von $q\{011\}$ und $\rho\{\bar{1}01\}$ gebildeten Rhombus. Beim Erhitzen beobachtete ich keine Umwandlung in eine andere Modification, sondern lediglich schwache Abnahme der Doppelbrechung.

2. Modification: Rhombisch oder monoklin.

$$a : b : c = 1,5204 : 1 : 0,9439.$$

Diese Modification schied sich neben der vorigen bei 11° C. aus; sie scheint aber, nach den Mikrokristallisationserscheinungen zu schließen, bei etwas höherer Temperatur, etwa 20° C., stabiler zu sein.

Die Krystalle sind entweder länglich lineal (s. Fig. 38), oder tafelig von quadratischem Umrisse und pseudooktaëdrischem Habitus, s. Fig. 39. Die Flächenbeschaffenheit ließ manches zu wünschen übrig, sodaß die Winkel stark schwankten und das Krystallsystem

nicht mit Sicherheit festgestellt werden konnte. Die Berechnung erfolgte unter Annahme rhombischer Symmetrie. Auch das spezifische Gewicht konnte nicht bestimmt werden, da die Kryställchen immer mit solchen der vorigen Modification verwachsen waren.

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $r\{101\}$, $m\{110\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:
$a : m = (100) : (110) =$	—	$*56^{\circ}40'$
$a : r = (100) : (101) =$	—	$*58 \quad 10$
$m : r = (110) : (101) =$	$73^{\circ}9'$	$73 \quad 11$

Spaltbarkeit konnte wegen zu geringer Größe nicht untersucht werden. Beim Erhitzen konnte ich an der ersten Modification keine Umwandlung beobachten.

Mikrokristallisation. Aus heißer wässriger Lösung scheiden sich zuerst zahlreiche stengelige Kryställchen aus, die, dem Anschein nach, tetragonal sind und mit der bei Aethyltriisobutylammoniumbromostannat beschriebenen ersten (b) ditetragonalen Modification correspondieren; kurze Zeit nach ihrer Abscheidung siedeln sich auf den Enden dieser Kryställchen zahlreiche haarpinselähnliche büschelförmige Krystallaggregate an, die wahrscheinlich der gleichen Modification angehören; daneben erscheinen sehr labile reguläre Oktaëder, wahrscheinlich der Modification (x), die wieder aufgezehrt werden; bei gewöhnlicher Temperatur bilden sich dann noch die beiden oben beschriebenen Modificationen 1 und 2.

Auch Entmischungsvorgänge können an der wässrigen Lösung dieses Salzes regelmäßig beobachtet werden.

Fig. 38.

Fig. 39.

II. Allgemeiner Teil.

In den nun folgenden Abschnitten soll die complicierte Architektur der vorliegenden polymorphen Gruppe von Homologen klargelegt werden. Es wird diese Aufgabe am besten gelöst werden können, wenn zuerst die gesetzmäßigen Beziehungen, die sich bei der Untersuchung der Schmelzpunkte, sowie der Umwandlungspunkte ergeben haben, dargestellt werden. Denn diese beiden bilden den leitenden Faden durch die Wirrnis so vieler verschiedener Modificationen, die von mir bei diesen Salzen aufgefunden werden konnten. Zwei Capitel über isomorphe Mischungsversuche und die topischen Axen, sowie das Verhältniß der alkylsubstituierten Salze zu den Natriumsalzen sollen den Schluß dieser Arbeit bilden.

Die Schmelzpunkte der Chloroplatinate.

Die Glieder mit niedrigstem Molekulargewicht (Tetramethyl bis etwa Triäthylnormalpropylammoniumchloroplatinat) besitzen keine eigentlichen Schmelzpunkte, sondern zersetzen sich beim Erhitzen auf höhere Temperatur unter teilweisem Schmelzen. Daher ist bei diesen Salzen der Zersetzungspunkt angegeben. Wenn auch derselbe nicht mit so wünschenswerter Genauigkeit bestimmt werden könnte, wie die Schmelzpunkte der höheren Glieder, so ergibt dennoch die Vergleichung beider in beiliegender Schmelzpunktstabelle folgendes:

Mit steigendem Molekulargewicht fallen im allgemeinen die Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte. Das Absinken derselben ist aber ein sehr unregelmäßiges, da manchmal die Differenzen zwischen zwei benachbarten höheren Gliedern, wie z. B. Äthyltripropyl- und Tetrapropylsalz, größere sind als wie zwischen zwei niedrigen Salzen, z. B. Trimethylnormalpropyl- und Triäthylmethylammoniumchloroplatinat. Auch sonst treten öfters Schmelzpunktsanomalien auf. Bemerkenswert sind in dieser Hinsicht besonders Trimethylnormalbutyl- und Dimethyldiäthylpropylammoniumchloroplatinat. Während das mit ihnen metamere Triäthylmethylammoniumsalz einen wenn auch nur wenig niedrigeren Schmelzpunkt besitzt als das nächst niedrigere Homologe, steigt der Schmelzpunkt beider vorher genannter Salze wieder so stark an, daß z. B. Trimethylnormalbutylammoniumchloroplatinat den gleichen Schmelzpunkt hat wie das bedeutend niedrigere homologe Dimethyldiäthylammoniumchloroplatinat. Trimethylisobutyl- und Trimethylamylsalze haben ferner den gleichen Schmelzpunkt (220°) und bilden so ebenfalls eine Ausnahme.

Diese Anomalien sind jedenfalls auf die Bildung verschiedener Modificationen vor dem Schmelzen zurückzuführen, die zueinander im Verhältniß der Monotropie stehen.

Tabelle der Schmelzpunkte der Chloroplatinate der quaternären Ammoniumbasen.

Normal-Alkylrest	Zusammensetzung	Schmelzpunkt	Isoalkylrest	Zusammensetzung	Schmelzpunkt
Tetramethyl	(N. CH_3 , CH_3 , CH_3 , CH_3 , CH_3) ₂	2780	—	—	—
Trimethyläthyl	(N. CH_3 , CH_3 , CH_3 , CH_3 , C_2H_5) ₂	2660	—	—	—
Dimethyldiäthyl	(N. CH_3 , CH_3 , CH_3 , C_2H_5 , C_2H_5) ₂	2590	—	—	2370
Trimethylnormalpropyl	(N. CH_3 , CH_3 , CH_3 , CH_3 , C_3H_7) ₂	2520	Trimethylnormalpropyl	(N. CH_3 , CH_3 , CH_3 , CH_3 , C_3H_7) ₂	—
Triäthylmethyl	(N. CH_3 , C_2H_5 , C_2H_5 , C_2H_5 , C_2H_5) ₂	2510	—	—	—
Trimethylnormalbutyl	(N. CH_3 , CH_3 , CH_3 , CH_3 , C_4H_9) ₂	2590	Trimethylnormalbutyl	(N. CH_3 , CH_3 , CH_3 , CH_3 , C_4H_9) ₂	2200
Dimethyldiäthylpropyl	(N. CH_3 , CH_3 , C_2H_5 , C_2H_5 , C_3H_7) ₂	2560	—	—	2200
Tetraäthyl	(N. C_2H_5 , C_2H_5 , C_2H_5 , C_2H_5 , C_2H_5) ₂	2500	Trimethyläthylmethyl	(N. CH_3 , CH_3 , CH_3 , CH_3 , C_3H_7) ₂	—
Methyldiäthylpropyl	(N. CH_3 , C_2H_5 , C_2H_5 , C_3H_7 , C_3H_7) ₂	2500	Trimethyläthylmethyl	(N. CH_3 , CH_3 , CH_3 , CH_3 , C_3H_7) ₂	—
Dimethyldipropyl	(N. CH_3 , C_2H_5 , C_2H_5 , C_3H_7 , C_3H_7) ₂	2350	—	—	—
Triäthylnormalpropyl	(N. C_2H_5 , C_2H_5 , C_2H_5 , C_3H_7 , C_3H_7) ₂	2280	—	—	—
Methyldiäthylpropyl	(N. CH_3 , C_2H_5 , C_2H_5 , C_3H_7 , C_3H_7) ₂	2200	—	—	—
Triäthyltripropyl	(N. C_2H_5 , C_2H_5 , C_2H_5 , C_3H_7 , C_3H_7) ₂	2200	—	—	—
Diäthyltripropyl	(N. C_2H_5 , C_2H_5 , C_3H_7 , C_3H_7 , C_3H_7) ₂	2200	—	—	—
Triäthylnormalbutyl	(N. C_2H_5 , C_2H_5 , C_3H_7 , C_3H_7 , C_4H_9) ₂	2120	—	—	—
Aethyltripropyl	(N. C_2H_5 , C_3H_7 , C_3H_7 , C_3H_7 , C_3H_7) ₂	1980—1990	—	—	—
Tetrapropyl	(N. C_3H_7 , C_3H_7 , C_3H_7 , C_3H_7 , C_3H_7) ₂	—	Methyltriäthylpropyl	(N. CH_3 , C_2H_5 , C_2H_5 , C_3H_7 , C_3H_7) ₂	2120—2130
—	—	—	Triäthylisobutyl	(N. C_2H_5 , C_2H_5 , C_3H_7 , C_3H_7 , C_3H_7) ₂	2150
—	—	—	—	—	—
—	—	—	Methyltriisobutyl	(N. CH_3 , C_3H_7 , C_3H_7 , C_4H_9 , C_4H_9) ₂	1740
—	—	—	Aethyltriisobutyl	(N. C_2H_5 , C_3H_7 , C_3H_7 , C_4H_9 , C_4H_9) ₂	1700
—	—	—	Propyltriisobutyl	(N. C_3H_7 , C_3H_7 , C_3H_7 , C_4H_9 , C_4H_9) ₂	1680
—	—	—	Tetraisobutyl	(N. C_4H_9 , C_4H_9 , C_4H_9 , C_4H_9 , C_4H_9) ₂	1620

Die im Verhältnis der Metamerie stehenden Salze haben teils gleiche Schmelzpunkte wie z. B. Methyltripropylammoniumchloroplatinat und seine Isomeren, oder das Tetraäthylsalz und seine Isomeren, teils sind die Schmelzpunkte verschieden, wie bei der isomeren Gruppe der Triäthylmethylverbindung, eine Anomalie, die im vorausgehenden schon besprochen wurde.

Alle untersuchten Verbindungen mit Isoradicalen besitzen einen niedrigeren Schmelzpunkt als wie die normalen Glieder. Je kleiner das Molekulargewicht ist, in welches der Isoalkylrest eingeführt wird, umso beträchtlicher ist die Schmelzpunktserniedrigung gegenüber dem normalen Salz. Die Differenz der Schmelzpunkte von Trimethylnormalbutylammoniumchloroplatinat und der Isoverbindung beträgt z. B. 39°C. , während in dem größeren Molekül von Triäthylnormalbutylammoniumchloroplatinat die Ersetzung des Butylalkyls durch Isobutyl nur noch eine Erniedrigung um 5°C. bewirkt.

Die Umwandlungspunkte der Chloroplatinate.

Untersuchungen über gesetzmäßige Verschiebungen des Umwandlungspunktes zwischen zwei bestimmten Modificationen sind bisher in homologen Reihen organischer Salze nicht angestellt worden oder haben wenigstens kein exactes, durch Zahlen genau ausdrückbares Ergebnis geliefert. Der Grund davon ist ein doppelter: Einmal ist es mit Schwierigkeiten verbunden, in einer längeren Reihe von Homologen zwei bestimmte, im Verhältnis der Mono- oder Enantiotropie stehenden krystallographischen Modificationen bei allen Gliedern der Reihe als correspondierende zu erkennen. Zweitens werden die Temperaturgrenzen 0° — 100°C. , innerhalb welcher durch Krystallisation die eine oder andere der beiden ineinander überführbaren Modificationen durch die gewöhnlichen Krystallisationsmethoden aus Lösungen isoliert werden können, mit Erhöhung des Molekulargewichts zu rasch durchlaufen, oder es liegt der Umwandlungspunkt bei einzelnen Gliedern über dem Schmelzpunkte. Ebenso ist eine genaue Constatierung des Umwandlungspunktes erschwert oder ausgeschlossen, wenn dieselbe mehr oder minder tief unter 0°C. gelegen ist.

Sämtliche untersuchten, in nebenstehender Tabelle aufgeführten Chloroplatinate besitzen sechs reguläre Modificationen und ebenso viele pseudo-reguläre, aus denen die ersteren bei steigender Temperatur enantiotrop entstehen. Die bei jedem Salz der relativ niedrigsten Temperatur entsprechende ist Regulär (α) ohne deutliche Spaltbarkeit. Es folgen dann Pseudoregulär ($\alpha\alpha$) und Regulär (α) mit dyakisdodekaëdrischer Symmetrie, Pseudoregulär ($\beta\beta$) und Regulär (β) der tetraëdrisch-pentagondodekaëdrischen Klasse, weiter Pseudoregulär ($\gamma\gamma$) und Regulär (γ) = dyakisdodekaëdrisch, dann Pseudoregulär ($\delta\delta$) und Regulär (δ) = hexakistetraëdrisch und schließ-

Tabelle der Umwandlungspunkte
der verschiedenen regulären und pseudoregulären
Modificationen.

Chloroplatinate von	Reguläre Modification	Untere Grenze derselben (Umwandlungspunkt)
1. Tetramethylammonium	ε	— 580 C.
2. Trimethyläthylammonium	ε	+ 20 C.
3. Trimethylnormalpropylammonium	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon \dots\dots \\ \delta \dots\dots \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \dots\dots + 170 \text{ C. ca.} \\ \dots\dots \text{ bei tieferen Temperaturen} \end{array} \right.$
4. Trimethylisopropylammonium	γ	+ 110 C. (obere Grenze)
5. Dimethyldiäthylammonium	δ	+ 760 C.
6. Methyltriäthylammonium	ε	+ 320 C.
7. Trimethylnormalbutylammonium	$\left\{ \begin{array}{l} \delta \dots\dots \\ \gamma \dots\dots \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \dots\dots \text{ ca. } 600 \text{ C.} \\ \dots\dots \text{ unter } 0^0 \text{ C.} \end{array} \right.$
8. Trimethylisobutylammonium	$\left\{ \begin{array}{l} \delta \dots\dots \\ \gamma \dots\dots \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \dots\dots 1670 \text{ C.} \\ \dots\dots \text{ bei mittlerer Temperatur} \end{array} \right.$
9. Dimethyläthylnormalpropylammonium	ε	+ 1030 C.
10. Tetraäthylammonium	δ	+ 950 C.
11. Trimethylisoamylammonium	—	—
12. Trimethylactivamylammonium	—	—
13. Methyläthylnormalpropylammonium	γ	780—790 C.
14. Dimethyldipropylammonium	δ	+ 2240 C.
15. Triäthylnormalpropylammonium	δ	+ 1040 C.
16. Methyläthylidipropylammonium	δ	+ 1080 C.
17. Methylnormaltripropylammonium	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon \dots\dots \\ \delta \dots\dots \\ \gamma \dots\dots \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \dots\dots 1970 \text{ C.} \\ \dots\dots 1120—1150 \text{ C.} \\ \dots\dots \text{ ca. } 500—600 \text{ C.} \end{array} \right.$
18. Triäthylnormalbutylammonium	$\left\{ \begin{array}{l} \gamma \dots\dots \\ \beta \dots\dots \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \dots\dots \text{ bei ca. } 600 \text{ C.} \\ \dots\dots \text{ etwas unter } 0^0 \text{ C.} \end{array} \right.$
19. Triäthylisobutylammonium	β	bei mittlerer Temperatur
20. Diäthylidipropylammonium	γ	+ 1040 C.
21. Methyläthylnormalpropylisobutylammonium	$\left\{ \begin{array}{l} \delta \dots\dots \\ \gamma \dots\dots \\ \beta \dots\dots \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \dots\dots + 1730 \text{ C.} \\ \dots\dots \text{ ca. } 750 \text{ C.} \\ \dots\dots + 290 \text{ C.} \end{array} \right.$
22. Aethyltripropylammonium	$\left\{ \begin{array}{l} \gamma \dots\dots \\ \beta \dots\dots \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \dots\dots 600—700 \text{ C.} \\ \dots\dots \text{ unter } 0^0 \text{ C.} \end{array} \right.$
23. Tetrapropylammonium	β	ca. 850 C.
24. Tripropylnormalbutylammonium	β	ca. 800—900 C.
25. Methyltriisobutylammonium	α	ca. 150 C.
26. Aethyltriisobutylammonium	α	ca. 150 C.
27. Normalpropyltriisobutylammonium	$\left\{ \begin{array}{l} \alpha \dots\dots \\ x \dots\dots \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \dots\dots \text{ bei mittler. bis höher.} \\ \dots\dots \text{ Temperatur} \end{array} \right.$
28. Tetraisobutylammonium	x	stabil von unter 0° C. bis ca. 120 C. bei mittlerer Temperatur

lich, der relativ höchsten Temperaturlage entsprechend, Pseudoregulär (ε) und Regulär (ε) = hexakisoktaëdrisch. Diese letzten fünf regulären Modificationen besitzen durchweg vollkommene Spaltbarkeit nach {111}; es kommt ihnen also das gleiche oktaëdrische Raumgitter zu, während die Punktsysteme verschieden sind, wie die verschiedene Symmetrie beweist. Bei den fünf Pseudoregulären sind die Strukturen analog.

Die Tabelle zeigt nun ohne weiteres, daß mit Zunahme des Molekulargewichtes eine Erhöhung der Umwandlungspunkte dieser Modificationen erfolgt und deren Stabilitätsgebiete nach immer höheren Temperaturen verlagert werden.

Fig. 40.

Curve der unteren Umwandlungspunkte der hexakisoktaëdrischen (I) und hexakis tetraëdrischen Modification (II) bei den Chloroplatinaten.

ner Modificationen (gleichgültig ob regulär oder nicht regulär) sich erhöhen.

Die Correlation zwischen Schmelz- und Umwandlungspunkten tritt noch deutlicher hervor bei einer Vergleichung der isomeren Salze mit ihren normalen Homologen, wobei sich als allgemeine Regel ergab, daß die Umwandlungspunkte correspondierender Modificationen bei den isomeren Salzen mit Isoalkylen durchgängig bedeutend höher liegen als bei denjenigen mit durchweg normalen Alkylen. Selbst der Eintritt von nur je einem Isoalkyl statt des normalen bewirkt schon starke Erhöhungen. (Vergl. die Salzpaare 3 und 4 oder 7 und 8.)

Es läßt sich diese Tatsache folgendermaßen formulieren: Bei zwei isomeren Salzen hat dasjenige mit einem oder mehreren Isoalkylen niedrigere Schmelz- und höhere Umwandlungspunkte correspondierender Modificationen als das Salz mit normalen Alkylen. Bei den Homologen mit niedrigstem Molekulargewicht sind die Differenzen sehr bedeutende, bei den Gliedern mit hohem Molekulargewicht zwar etwas geringer, immerhin aber noch sehr merkliche.

Die Umwandlungspunkte correspondierender Modificationen liegen bei

Deutlicher ergibt sich dieses noch für die regulären Modificationen ϵ und δ aus der Curve Fig. 40, in welche die Umwandlungspunkte derselben gegen $\epsilon\epsilon$ und $\delta\delta$ bei den Salzen 1, 2, 3, 6, 7, 10, 15, 17, 22, 23 eingetragen sind. Aus der Curve ergibt sich ferner, daß die Differenzen der Umwandlungspunkte zwischen zwei benachbarten Gliedern mit niedrigstem Molekulargewichte am größten, zwischen den höheren Gliedern dagegen bedeutend geringer sind.

Es läßt sich nun auf Grund der Bestimmungen folgender Satz aufstellen: Die Umwandlungspunkte der Chloroplatinate des tetraalkylierten Ammoniums verhalten sich umgekehrt wie ihre Schmelzpunkte. Mit Zunahme des Molekulargewichtes sinken die Schmelzpunkte, während die Umwandlungspunkte sämtlicher aufgefunden-

den im Verhältnis der Metamerie stehenden Gliedern, selbst wenn sie durchgängig nur normale Alkyle enthalten, dennoch verschieden hoch. Die Differenzen können sehr groß sein, sogar bei Gliedern mit höherem Molekulargewicht. Um diese Verhältnisse zu klären und zugleich die zugrunde liegende Ursache aufzufinden, war es vor allem notwendig, Punktsystem und Raumgitter der bei diesen Salzen makroskopisch nur in Oktaëdern bzw. Pseudooktaëdern erhältlichen Krystallisationen genau und zuverlässig zu bestimmen, um sie mit Sicherheit den Modificationen α , β zuteilen zu können, was keine kleine Aufgabe war, aber mit Hilfe der Mikrokrystallisationsmethode zuverlässig erreicht wurde.

Es ergab sich nun bei diesen langwierigen Untersuchungen folgendes, und zwar ausnahmslos bei sämtlichen Metameren. Die metameren Glieder, in deren Ammoniumgruppen je drei gleiche Alkyle sitzen, während das vierte nur wenig höher ist, als diese drei, haben je nach Größe des Moleküls einen mehr oder minder höheren Umwandlungspunkt als das nächst niedrigere Homologe mit je vier gleichen Alkylen. (Vergl. z. B. Salz 4—3, 10 und 15.) Salze mit drei gleichen Alkylen, deren viertes an Masse bedeutend größer ist als die drei gleichen, z. B. im Triäthylnormalbutylammoniumchloroplatinat, haben höhere Umwandlungspunkte als metamere mit ebenfalls drei gleichen Alkylen, deren viertes kleiner oder nur sehr wenig größer ist als die drei gleichen Alkyle. (Vgl. 17 und 18 oder 6 und 7.) Die Salze, in deren zwei Ammoniumgruppen nur je ein Paar gleicher Alkyle sitzt, während die beiden übrigen verschieden sind oder wieder ein Paar bilden, haben ausnahmslos höhere, meist sogar bedeutend höhere Umwandlungspunkte, als die metameren Salze mit annähernd gleich großen Alkylen, wobei drei gleiche in das Ammonium substituiert sind. (Vergl. z. B. Salz 3 und 5, 6 und 9, 15 und 16, 17 und 20.) Ist das eine Alkylpaar an Masse bedeutend geringer oder größer als das zweite Alkylpaar oder als die beiden übrigen verschiedenen Alkyle zusammen, so treten wie bei den Salzen mit drei gleichen Alkylen, deren viertes an Masse den drei gleichen mehr oder minder gleich oder überlegen ist, noch weitere Erhöhungen auf. (Vergl. z. B. Salz 5, 10 und 14.)

Der Grund für dieses auffällige Verhalten der Metameren ist durchgängig in dem größeren oder geringeren Symmetriegrade der Moleküle dieser Salze zu suchen. Das größt mögliche Maß von Symmetrie besitzen die Salze mit vier gleichen Alkylen, z. B. Tetramethylammoniumchloroplatinat. Etwas geringer wird die Symmetrie sein bei dem nächst höheren Homologen, dem Trimethyläthylammoniumsalz; größeres Molekulargewicht und verringerte Symmetrie des Moleküles wirken zusammen hier auf die Umwandlungspunkte erhöhend ein. Ist nun das vierte Radical sehr groß, wie z. B. im Trimethylnormalbutylammoniumchloroplatinat, wo das Molekulargewicht des Butylradicals dasjenige der drei Methylalkyle zusammen

noch überwiegt, so muß neben der Steigerung der Umwandlungspunkte durch die Vergrößerung des Molekulargewichtes auch noch eine Erhöhung eintreten infolge der verringerten Symmetrie des Moleküles, das offenbar viel weniger symmetrischer ist, als dasjenige des metameren Methyltriäthylammoniumsalzes, weshalb wir auch bei letzterem die Stabilitätsgebiete tiefer gelagert finden als beim ersteren.

Noch geringer wird nun die Symmetrie des Moleküles werden müssen, wenn nur zwei Alkyle gleich sind, oder wenn zwar zwei gleiche Alkylpaare vorhanden, aber an Masse sehr verschieden sind, wie z. B. im Dimethyldipropylammoniumchloroplatinat, wo wir deshalb auch den Umwandlungspunkt sehr stark erhöht finden (224° C.) gegenüber demjenigen der correspondierenden Modification des Dimethyldiäthylammoniumchloroplatinates ($+76^{\circ}$ C.).

Es wird nun ohne weiteres klar, warum die Isomeren mit Isoalkylen höhere Umwandlungspunkte haben, als die normalen Salze. Denn der Eintritt eines Alkyls mit verzweigter Kette neben drei Alkylen mit unverzweigter oder gerader Kette muß ohne weiteres die Symmetrie solcher Moleküle verringern. Mag auch bei den Isoradicalen die Symmetrie derselben noch bis zu einem gewissen Grade geblieben sein, so wird sie bei den secundären, tertiären und folgenden Isoradicalen immer geringer; deshalb auch die Erscheinung, daß hier ganz fremde Modificationen auftreten, die infolge der starken Erhöhung der Umwandlungspunkte in das Krystallisationsgebiet zwischen 0° und 100° C. heraufgerückt sind, während sie bei den normalen Salzen ihr Stabilitätsgebiet weit unter 0° C. besitzen.

Es lassen sich nun auf Grund der genauestens beobachteten Verhältnisse folgende zwei allgemeine Sätze aufstellen: 1) Die correspondierenden Punktsysteme zweier oder mehrerer iso- und metamerer Salze haben einen umso höheren Umwandlungspunkt, bei welchem sie in das höher symmetrische analoge Punktsystem übergehen, je geringer die Symmetrie des dem Punktsystem entsprechenden Moleküles ist. Mit anderen Worten: Von zwei oder mehreren correspondierenden Punktsystemen iso- und metamerer Salze erfordert dasjenige die größte Wärme = Energiezufuhr behufs Überführung in das höher symmetrische analoge System, welches die geringste Symmetrie des Moleküles besitzt. 2) Die Temperaturlage der verschiedenen Modificationen ist abhängig von zwei Factoren, nämlich dem Molekulargewicht und der Symmetrie des Moleküles, wobei bald der eine, bald der andere Factor Dominante oder lediglich Componente sein kann, je nach der Zusammensetzung des Moleküls. Im folgenden Capitel werden diese Sätze ausnahmslos bei allen untersuchten Salzen sich als zu Recht bestehend erweisen.

hat, die andere $\frac{n+1}{2}$ C-Atome. Dabei kann noch ganz abgesehen werden

davon, daß die beiden Teilketten an und für sich schon ungleich sind wegen des Auftretens der Carboxylgruppe am einen Ende und der Methylgruppe am anderen. Denn diese sind constante Bestandteile der beiden Teilketten. Vielleicht erstreckt sich die an den Chloroplatinaten nachgewiesene Correlation zwischen Schmelzpunkten und Umwandlungspunkten auch auf andere homologe Reihen, z. B. die Salze der Fettsäuren, sodaß auch hier dieses Oscillieren der Umwandlungspunkte zu beobachten ist.

Es wird nach den obigen Resultaten nun auch klar, daß man bei Substitutionen des Wasserstoffes des Ammoniums durch ein Phenylradical neben drei niedrigeren Alkylen wie Methyl und Äthyl keine mit den übrigen Metameren correspondierenden Modificationen erwarten darf, da starke Erhöhung des Molekulargewichtes durch Einführung eines Phenylradicales und sehr starke Verringerung der Symmetrie des Moleküles zusammenwirken müssen, um die Stabilitätsgebiete der Modificationen eines solchen Salzes außerordentlich zu erhöhen. Substituiert man dagegen ein Phenyl neben drei Butyl- oder Amylalkylen, so hat man begünstigte Aussicht, correspondierende Modificationen aus der Reihe zu bekommen. Bei unseren Salzen wird es indessen wegen der Enmischungsvorgänge, die bei den höher molekularen Chloroplatinaten einsetzen, voraussichtlich Schwierigkeiten in der Kristallisation geben.

Übersicht über den polymorphen Aufbau der Tetraalkylammoniumchloroplatinate usw.

Diese Salze, die sich vom Platinsalmiak durch Substitution der Wasserstoffe des Ammoniums mittels Alkyl ableiten, spiegeln die Polymorphie der selben wieder. Ammoniumchloroplatinat existiert, soweit es bis jetzt untersucht ist, in drei Modificationen: nämlich von wenigen Graden unter 0° C. bis zu hohen Temperaturen erstreckt sich das Stabilitätsgebiet der hexakisoktaëdrischen Modification (ϵ), die unter 0° C. sich in eine pseudoreguläre ($\epsilon\epsilon$) enantiotrop umwandelt, welche letztere selbst wieder bei sehr tiefen Temperaturen enantiotrop in die hexakis-tetraëdrische (δ) überführt werden kann. Jedenfalls würde es durch sehr starke Abkühlung von (δ) gelingen auch noch die pseudoreguläre ($\delta\delta$) nachzuweisen. Die noch tieferen Temperaturen entsprechenden dyakis- bzw. pseudodiyakisodoktaëdrischen Modificationen (γ) und ($\gamma\gamma$), sowie (β) und (α) und ($\alpha\alpha$), werden sich kaum durch Abkühlung gewinnen lassen, da sie nach meinen an den Chloroplatinaten gemachten Erfahrungen zu ($\delta\delta$), (δ), ($\epsilon\epsilon$) und (ϵ) nicht im Verhältnis der Enantiotropie stehen. Die Modificationen (δ) und (ϵ) besitzen nun, da sie vollkommen nach {111} spalten, dasselbe Raumgitter, nur ihre Punktsysteme sind verschieden.

Es drängt sich nun als Konsequenz des ersten Satzes die Frage auf, ob nicht von correspondierenden Modificationen zweier oder mehrerer Meta- bzw. Isomeren diejenige des weniger symmetrischen Moleküles auch geringere kristallographische Symmetrie oder wenigstens größere Abweichungen in den Winkeln besitzt. Diesbezügliche Versuche sind schon angestellt worden, aber mit widersprechenden Resultaten, was seinen Grund darin hat, daß zum Teil nicht correspondierende Modificationen bezw. Punkt-systeme verglichen wurden, und zum Teil correspondierende Modificationen nicht bei analogen Temperaturen nachgewiesene Tatsache der starken Verlagerung und Verschiebung der Stabilitätsgebiete je nach dem Grade der Symmetrie des Moleküles fordert aber bei metameren Salzen unbedingt eine Vergleichung der correspondierenden Modificationen auf ihren Symmetriegrad, die bei analogen Temperaturen, also z. B. bei gleichen Temperaturpunkten vom Umwandlungspunkt abwärts gerechnet, zu erfolgen hat. Wenn eine solche Vergleichung hier unterlieben ist, so hat das zwei Gründe, nämlich den Mangel eines Goniometers mit Heizvorrichtung und zweitens die große Mühe, welche die Durchmessung mehrerer Modificationen durch ein großes Temperaturintervall erfordert und so den Rahmen dieser ohnehin außerordentlich viel Arbeit und Zeit erfordernden Untersuchung überschreiten hätte. Es möge aber hier bemerkt sein, daß bei der Erhitzung und Abkühlung der untersuchten nicht regulären Modificationen zwecks Bestimmung ihrer Umwandlungspunkte wie die Specialbeschreibung ausweist, fast regelmäßig Symmetrieveränderungen mittels Zwillingssammlungen constatiert werden konnten, sodaß die Vergleichung bei analogen Temperaturen dringend geboten erscheint.

Bisweilen findet ein Oszillieren der Umwandlungspunkte correspondierender Modificationen innerhalb der ganzen Reihe statt. Es ist nämlich zu beobachten, daß der Umwandlungspunkt eines Salzes mit niedrigerem Molekulargewicht höher liegt, als beim nächst höheren Homologen mit höherem Molekulargewicht. In diesem Falle hat immer das Salz mit niedrigerem Molekulargewicht ein weniger symmetrisches Molekül, entsprechend den vorher aufgeführten Sätzen (vergl. z. B. Satz 14 und 15). Da ein solches Oszillieren, z. B. der Schmelzpunkte, auch in anderen homologen Reihen, z. B. bei den einbasischen Fettsäuren beobachtet wird, möge es erlaubt sein, die Vermutung auszusprechen, daß vielleicht auch hier die abwechselnde höhere und geringere Symmetrie des Moleküles die zu Grunde liegende Ursache sein kann. Ist die Zahl n , welche die Anzahl der C-Atome in der Kette bezeichnet, eine gerade Zahl, so läßt sich die Kette in die zwei Teilketten mit je $\frac{n}{2}$ C-Atomen teilen; ist dagegen die Zahl der C-Atome ungerade, so zerfällt sie in zwei Teilketten, von denen die eine $\frac{n-1}{2}$ C-Atome

Nach dem auf den vorigen Seiten entwickelten Gesetze der Erhöhung der Umwandlungspunkte und der Verschiebung der Stabilitätsgebiete nach oben, die bei fortschreitender Substitution durch höhere Alkyle erfolgt, werden nun alle diese Modificationen des Platinsalmiaks an den ersten Homologen nach und nach in das Temperaturgebiet von 0° C. bis höhere Temperatur heraufrücken, wo sie durch Krystallisation aus wässriger Lösung gewonnen werden können; am einzelnen Salze aber werden wir jeweils immer nur einen Ausschnitt aus der ganzen Reihe beobachten können, nämlich diejenigen Modificationen, deren Stabilitätsgebiet gerade in die Grenzen von ca. 0° — 100° — 200° C. fällt.

Das niedrigste Glied der ganzen Reihe Tetramethylammoniumhexachloroplatinat besitzt wie Platinsalmiak bei gewöhnlicher Temperatur eine hexakisoktaëdrische, nach {111} vollkommen spaltbare Modification. Sehr wichtig ist die Tatsache, daß die Ersetzung der acht H -Atome durch acht CH_3 -Gruppen das Stabilitätsgebiet dieser Modification nach unten verschoben hat. Denn während die untere Grenze dieser regulären Modification (ϵ) gegen Pseudoregulär ($\epsilon\epsilon$) beim Platinsalmiak nur wenig unter 0° C. gelegen ist, liegt sie beim Tetramethylammoniumsalz bei -58° C., sodaß die Verschiebung nach unten hier mindestens 50° C. beträgt. Tetramethylammoniumhexachlorostannat, -bromoplatinat und -stannat sind mit dem Chloroplatinat isomorph und krystallisieren ebenfalls in Oktaëdern der gleichen Modification, die sich bei tieferen Temperaturen in die pseudoreguläre ($\epsilon\epsilon$) enantiotrop umwandelt; der Umwandlungspunkt wurde von mir noch nicht bestimmt.

Trimethyläthylammoniumhexachloroplatinat und -stannat besitzen ebenfalls zwei im Verhältnis der Enantiotropie stehende Modificationen wie die Tetramethylammoniumsalze, nämlich Pseudoregulär ($\epsilon\epsilon$) und Regulär (ϵ); der Umwandlungspunkt ist aber entsprechend dem höheren Molekulargewicht erhöht und liegt bei beiden Salzen bei $+2^{\circ}$ C. Beim Bromoplatinat und -stannat ist der Umwandlungspunkt noch nicht bestimmt.

Das nächst höhere homologe Trimethylnormalpropylammoniumhexachloroplatinat krystallisiert bei ca. 12° C. aus Wasser bereits in mimetischen Pseudooktaëdern der Modification ($\epsilon\epsilon$), die sich bei ca. 17° C. in reguläre Oktaëder mit vollkommener Spaltbarkeit nach {111} umwandeln, weshalb diese Modification durch Abkühlung aus heißem Wasser leicht erhalten wird. Entsprechend der Erhöhung der Umwandlungspunkte von ($\epsilon\epsilon$) in (ϵ) sind auch die Umwandlungspunkte der tiefer gelegenen Modificationen nach oben gerückt, sodaß ich durch Abkühlung in flüssiger Luft eine Umwandlung von Pseudoregulär ($\epsilon\epsilon$) in die hexakistetraëdrische Modification (δ) und bei noch stärkerer Abkühlung eine solche von (δ) in die tiefer gelegene pseudoreguläre Modification ($\delta\delta$) erzielen konnte, sodaß es möglich sein wird, diese Umwandlungspunkte später genau zu bestimmen.

Eine genaue Bestimmung der Lage dieser Umwandlungspunkte bei den Trimethyläthyl- und Trimethylnormalpropylammoniumsalzen, sowie des Platinsalmiaks wäre interessant, weil dabei der Temperaturumfang der hexakistetraëdrischen Modification (δ) und der pseudoregulären Modification ($\epsilon\epsilon$) ermittelt würde, und da die Umwandlungspunkte dieser Salze nur sehr wenig höher als die entsprechenden des Platinsalmiaks liegen, zugleich ein Vergleich derselben ermöglicht würde. — Bei dem Trimethylnormalpropylammoniumhexachlorostannat liegt die Grenze zwischen Pseudoregulär ($\epsilon\epsilon$) und Regulär (ϵ) etwas höher als bei dem Chloroplatinat, nämlich bei 20° — 22° C.

Die krystallographischen Verhältnisse des isomeren Trimethylisopropylammoniumhexachloroplatinates lassen, aber nur scheinbar, keine näheren Beziehungen zu denen der normalen Verbindung erkennen. Sie werden aber sofort verständlich, wenn man die auf S. 588 von mir bewiesene Tatsache berücksichtigt, daß in dieser homologen Reihe der Erniedrigung des Schmelzpunktes bei den Isomeren eine Erhöhung der Umwandlungspunkte, bezw. Verschiebung der Stabilitätsgebiete der Modificationen nach oben entspricht. Der Schmelzpunkt der normalen Verbindung liegt bei 252° C., derjenige der isomeren bei 237° C. Dieser sehr beträchtlichen Schmelzpunktsdifferenz ist es zuzuschreiben, daß Regulär (ϵ) und (δ) bei diesem Isomeren bereits mit ihrem Gebiete über 100° C. hinaufgerückt sind, während die tiefer gelegene Modification Regulär (γ) mit dem oberen Ende ihres Gebietes über 0° C. erscheint. Denn ich erhielt dieselbe bei 11° C. aus Wasser; sie wandelt sich aber beim Erwärmen über diese Temperatur sofort in eine zweite rhombisch-pseudohexagonale um, welche bei Zimmertemperatur und darüber die stabile Form darstellt, und deren Elemente bestimmt werden konnten.

Metamer mit den zuletzt genannten ist das Dimethyldiäthylammoniumhexachloroplatinat und seine Isomorphen. Diese Verbindung ist das niedrigste Homologe, welches im Ammonium zwei gleiche Alkylpaare besitzt; die Symmetrie des Moleküls wird also niedriger sein als im metameren Trimethylnormalpropylammoniumsalz. Die Wirkung der geringeren Symmetrie äußert sich in Verschiebung der Stabilitätsbezirke nach höheren Temperaturlagen insofern, als die beim Trimethylnormalpropylammoniumchloroplatinat unter 0° C. gelegenen Gebiete der hexakistetraëdrischen Modification (δ) und Pseudoregulär ($\delta\delta$) über 0° C. heraufgerückt sind; und zwar liegt die untere Grenze von (δ) bei 76° C., von wo abwärts sich der Stabilitätsbereich von ($\delta\delta$) ausdehnt. Bei starker Abkühlung der letzteren erhielt ich die Modification Regulär (γ) nicht, ein Beweis, daß ($\delta\delta$) und Regulär (γ) nicht im Verhältnis der Enantiotropie stehen. Daß ($\delta\delta$), welches beim Chloroplatinat tetragonal-skalenoëdrisch bei gewöhnlicher Temperatur krystallisiert, bei tieferen Temperaturen niedrigere Symmetrie besitzt und mimetisch ist, ergibt sich einerseits aus dem Verhalten bei starker Abkühlung,

wobei Spuren von Zwillingslamellen auftreten, andererseits aus dem Verhalten des isomorphen Chlorostannates, -bromoplatinates und -bromostannates, bei denen die Gebiete des mimetischen Zustandes von ($\delta\delta$) etwas höher liegen als beim Chloroplatinat.

Bei Dimethyldiäthylammoniumhexabromoplatinat und -stannat konnte überdies noch eine weitere, monoklin-sphenoïdische Modification in meßbaren Krystallen aus warmer Lösung erhalten werden, die wie ($\delta\delta$) beim Bromostannat sich bei 66° C. in die hexakistetraëdrische (δ) umwandelt; beim Bromoplatinat erfolgt die Umwandlung der monoklin-sphenoïdischen bei 76° C., während die pseudoreguläre ($\delta\delta$) schon bei 73° C. regulär wird.

Methyltriäthylammoniumhexachloroplatinat ist symmetrischer als die vorigen Salze der Base Dimethyldiäthylammonium, da in ihm sechs gleiche Radicale enthalten sind. Die Steigerung des Umwandlungspunktes ist daher, trotzdem es ein höheres Molekulargewicht hat als die Dimethyldiäthylammoniumsalze, eine bedeutend geringere. Es krystallisiert aus Wasser bei gewöhnlicher Temperatur in pseudoregulären mimetischen Oktaëdern mit nahezu kubischen Winkeln der Modification ($\epsilon\epsilon$) und wandelt sich in Regulär (ϵ) bei 32° C. um. Die gleichen Modificationen erscheinen am Chlorostannat (Umwandlungspunkt 36° C.), Bromoplatinat (Umwandlungspunkt 32° C.) und Bromostannat (Umwandlungspunkt 22° C.).

Isomer bzw. metamer mit den Methyltriäthylammoniumsalzen sind die Trimethyliso- und Trimethylnormalbutylammoniumchloroplatinate. Dieselben bieten ein hochinteressantes Beispiel für die symmetrieverringende und den Umwandlungspunkt erhöhende Wirkung einer langen Seitenkette neben drei kleinen Radicalen im Ammonium. Durch diese Symmetrierniedrigungen werden die Stabilitätsgebiete so stark nach oben verschoben, daß beim Trimethylnormalbutylammoniumhexachloroplatinat schon die gleiche Modification Regulär (γ) über 0° C. heraufrückt, die erst bei dem symmetrischeren und höher molekularen Methyltripropylammoniumchloroplatinat über 0° C. erscheint. Trimethylnormalbutylammoniumhexachloroplatinat krystallisiert nämlich von ca. 50° C. abwärts in regulären Oktaëdern der dyakisidodekaëdrischen Modification (γ), aus heißem Wasser dagegen in Tetraëdern der Modification (δ). Trimethylnormalbutylammoniumhexachlorostannat zeigt die gleichen Modificationen. Regulär (γ), das hier zum Teil anormale Doppelbrechung hat, wird bei 490° C. einfachbrechend; wahrscheinlich bildet sich hierbei Regulär (ϵ), also die hexakisoktaëdrische Modification, sodaß also die Erhöhung des Umwandlungspunktes dieser Modification (ϵ) gegenüber dem correspondierenden bei Methyltriäthylammoniumchlorostannat (Umwandlungspunkt 36° C.) ca. 454° C. betragen dürfte. Eine noch stärkere Steigerung zeigt sich beim isomeren Trimethylisobutylammoniumhexachloroplatinat, da hier die umwandlungspunktserhöhende Wirkung eines Isoradicales sich mit der Wirkung

der langen Butylkette summiert. Dementsprechend ist Regulär (γ) nur noch aus ganz heißer wässriger Lösung zu erhalten, während bei gewöhnlicher Temperatur bereits die zugehörige pseudoreguläre Modification ($\gamma\gamma$), die bis 66° C. stabil ist, auftritt. Regulär (δ) ist noch höher hinaufgeschoben, da es erst von 167° C. an stabil ist. Von mittlerer bis zu gewöhnlicher Temperatur scheidet sich bei dieser Verbindung eine triklone, stark nach mehreren Flächen verzwilligte Modification ab, deren Elemente nicht zu ermitteln waren. Sie geht bei 167° C. in die reguläre Modification (δ) über.

Bei dem ebenfalls metameren Dimethyläthylnormalpropylammoniumhexachloroplatinat ist zwar die Differenz in der Größe der verschiedenen Radicale des Ammoniums nicht so stark, wie bei den Trimethylbutylsalzen, immerhin ist die Symmetrie des Moleküls geringer als bei den metameren Methyltriäthylverbindungen, da im Ammonium nur zwei gleiche Radicale enthalten sind. Dementsprechend ist die Erhöhung der Umwandlungspunkte zwar stärker als bei den Methyltriäthylverbindungen, aber schwächer als bei den Trimethylbutylsalzen. Denn die Verbindung krystallisiert aus Wasser in mimetischen Kryställchen der Modification »Pseudoregulär (ϵ)«, der Umwandlungspunkt liegt aber höher, als bei dem Methyltriäthylammoniumchloroplatinat (Umwandlungspunkt 32° C.), nämlich bei 103° C. (Rückumwandlung bei 90° C.). Bei Dimethyläthylnormalpropylammoniumhexachlorostannat liegt derselbe bei 104° C. (Rückumwandlung infolge Unterkühlung bei 70° C. unter Lamellenbildung).

Das nächste höhere Homologe ist Tetraäthylammoniumhexachloroplatinat, zwischen 0° und 100° C. in mimetischen pseudoregulären Kubooktaëdern und Kubotetraëdern krystallisierend, die der Modification »Pseudoregulär ($\delta\delta$)« angehören. Bei 95° C. gehen sie in die entsprechenden regulären Formen der Modification (δ) über. Mit steigendem Molekulargewicht hat also hier wieder gegenüber dem vorausgehenden Methyltriäthylammoniumsalz eine Verschiebung der Stabilitätsgebiete nach oben stattgefunden, die sich darin kundgibt, daß die pseudohexakistetraëdrische Modification ($\delta\delta$), deren Gebiet noch beim Methyltriäthylammoniumchloroplatinat und den noch niedrigeren Homologen unter 0° C. liegt, in die Temperaturlage von 95° C. abwärts eingerückt ist, während Regulär (ϵ), dessen untere Stabilitätsgrenze bei diesem Salz nach der Curve auf S. 588 bei ca. 50° bis 60° C. gelegen sein muß, nur noch in labilem Zustande bei mittlerer Temperatur von mir beobachtet wurde. Neben der Hauptmasse von doppeltbrechenden Kryställchen der Modification ($\delta\delta$) schieden sich bisweilen einfachbrechende sehr labile Oktaëder ab, die rasch wieder verschwanden oder doppeltbrechend wurden. Tetraäthylammoniumhexachlorostannat hat den Umwandlungspunkt der gleichen Modificationen ($\delta\delta$) und (δ) bei 108° C. Die Pseudokubooktaëder des Tetraäthylammoniumhexabromoplatinates besitzen fast reguläre Winkel und werden bei 124° C.

regulär, während die gleichen Modificationen des Tetraäthylammoniumhexabromostannates den Umwandlungspunkt 112° C. haben.

Sehr lehrreich ist nun das Verhalten der hierher gehörigen Metameren: Dimethyldipropylammoniumhexachloroplatinat und -stannat, Methyläthylnormalpropylammoniumhexachloroplatinat, sowie Trimethylisoamylammonium- und -activamylammoniumhexachloroplatinat. Dimethyldipropylammoniumhexachloroplatinat hat ein Molekül, dessen Symmetrie aus zwei Gründen bedeutend geringer ist als jenes des Tetraäthylammoniumsalzes, in welchem acht gleiche Aethylradicale stehen. Einmal sind im ersteren Salz-molekül nur je vier Radicale gleich groß, nämlich vier Methyl- und vier Propylalkyle und zum zweiten differieren diese Alkyle beträchtlich hinsichtlich ihrer Größe. Man wird also bei diesem Salze eine sehr starke Steigerung des Umwandlungspunktes von vornherein erwarten müssen. Das Salz krystallisiert aus Wasser zwischen 0° und 100° C. in tetragonal-skalenoëdrischen Krystallen, die hinsichtlich der Flächenverteilung starke Anklänge an monoklin-domatische Symmetrie zeigen, sodaß, wie auch beim Chlorostannat, bei tieferer Temperatur wahrscheinlich ein solcher Zustand der Krystalle existiert. Diese skalenoëdrisch-tetragonale Modification (= pseudohexakistetraëdrisch) ($\delta\delta$) geht nun tatsächlich beim Chloroplatinat erst bei 224° C. in die analoge reguläre Modification (δ) über, sodaß die Erhöhung des Umwandlungspunktes der correspondierenden Modification des Tetraäthylammoniumchloroplatinates gegenüber 129° C. beträgt, ein frappantes Beispiel neben so vielen anderen für die morphotrope Wirkung der Raumerfüllung bei Metameren, vgl. hierzu S. 590. Beim Chlorostannat liegt der Umwandlungspunkt zwar etwas tiefer, nämlich bei 175° C., doch zeigt sich auch noch hier eine sehr starke Steigerung.

Bei Methyläthylnormalpropylammoniumhexachloroplatinat ist die Symmetrieverringerung in der Ammoniumgruppe noch einen Schritt weiter gediehen, da nur ein Paar gleiche Radicale vorhanden ist, während die beiden anderen verschieden sind. Die Erhöhung des Stabilitätsgebietes von Pseudoregulär ($\delta\delta$) äußert sich bei diesem Salze deutlich darin, daß ($\delta\delta$) nur noch mit dem unteren Teile seines Gebietes und zwar wenig unter 100° C. herunterreicht, während der übrige größere Teil von Pseudoregulär ($\gamma\gamma$), das entsprechend nachgerückt ist, eingenommen wird. Letzteres wandelt sich bei 78° C. in die dyakisdodekaëdrische Modification »Regulär (γ)« um, während bei ($\delta\delta$) der Umwandlungspunkt, der jedenfalls hoch liegt, noch nicht bestimmt werden konnte.

Von den ebenfalls als Meta- bzw. Isomere hierher gehörigen acht möglichen Trimethylamylammoniumverbindungen sind im vorausgehenden nur zwei beschrieben, die beide den Schmelzpunkt 220° C. besitzen: nämlich Trimethylisoamyl- und Trimethylactivamylammoniumhexachloroplatinat. Da in diesen Salzen wegen der großen Differenz in der Größe der drei

Methylgruppen und der Amylgruppe des Ammoniums ohnehin schon eine starke Asymmetrie auftritt, die noch erhöht wird durch die Isonatur der Amylalkyle, muß eine sehr starke Erhöhung der Umwandlungspunkte eintreten, sodaß die hier auftretenden und gemessenen Verbindungen scheinbar ganz isoliert stehen. Vor allem wäre hier die wegen der großen Kosten bei dieser Arbeit unterbliebene Darstellung des normalen Amylsalzes wichtig, um gegenüber der Trimethylnormalbutylverbindung die Steigerung vergleichen zu können.

Triäthylnormalpropylammoniumhexachloroplatinat ist dem Molekulargewichte nach nur wenig verschieden vom Tetraäthylammoniumsalz; ebenso ist die Symmetrieverringerung die geringste, die bei Erhöhung des Molekulargewichtes überhaupt möglich ist, da statt einer Aethylgruppe eine Normalpropylgruppe eingetreten ist. Dementsprechend hat auch nur eine mäßige Erhöhung des Umwandlungspunktes stattgefunden. Das Salz kristallisiert nämlich aus heißem und kaltem Wasser in pseudooktaëdrischen, monoklinen Krystallen der Modification ($\delta\delta$), die zwischen 98° und 104° C. in die hexakistetraëdrische Modification »Regulär (δ)« übergeht. Beim Chlorostannat liegt der Umwandlungspunkt höher, nämlich bei 131° C.; beim Bromoplatinat bei 134° C. Beide letzteren Salze besitzen im übrigen die analogen Modificationen wie das Chloroplatinat.

Bei dem isomeren Triäthylisopropylammoniumhexachloroplatinat, das noch unvollständig untersucht ist, hat nach meinen Beobachtungen, wie bei allen Isoverbindungen eine ziemlich starke Verschiebung der Stabilitätsgebiete der Modificationen nach oben stattgefunden; denn Pseudoregulär ($\delta\delta$) liegt hier vollständig über 400° C., dafür ist Regulär (γ) entsprechend gehoben, denn das Salz existiert nach meinen Beobachtungen zwischen 0° und 100° C. nur in regulären Oktaëdern der dyakisdodekaëdrischen Modification (γ).

Bei dem metameren, noch weniger symmetrischen Methyläthylnormaldipropylammoniumhexachloroplatinat erscheint bereits Pseudoregulär ($\gamma\gamma$) mit dem oberen Ende seines Gebietes zwischen 0° und 20° C., aber in labilem Zustande; eine Bestimmung des Umwandlungspunktes in Regulär (γ) gelang deshalb nicht; dagegen wurde, wie bei Triäthylnormalpropylammoniumhexachloroplatinat, Pseudoregulär ($\delta\delta$) zwischen 45° und 100° C. als stabile Modification in pseudooktaëdrischen (bei Mikrokrystallisation pseudotetraëdrischen) Kryställchen mit dem spec. Gewicht 1,712, entsprechend 1,710 bei der Triäthylnormalpropylverbindung, sowohl aus heißer wässriger Lösung als bei Zimmertemperatur erhalten. Der Umwandlungspunkt (108° C.) liegt, da es ein Salz mit nur zwei gleichen Alkylen ist, höher, als bei der Triäthylnormalpropylammoniumverbindung (Umwandlungspunkt 104° C.).

Von den Salzen mit nächst höherem Molekulargewicht habe ich eine große Anzahl von Iso- bzw. Metameren untersucht, nämlich: Methyltri-

propylammoniumhexachloroplatinat vollständig; das isomorphe Chlorostannat und Bromoplatinat nur unvollständig, da sie große Schwierigkeiten bereiten; ferner Triäthylnormalbutyl- und Isobutylammoniumhexachloroplatinat, zum Teil auch die isomorphen Chlorostannate und Bromoplatinate, ferner Diäthyl-dipropylammoniumhexachloroplatinat, sowie Methyläthylpropylisobutylammoniumhexachloroplatinat. Die Polymorphieverhältnisse werden hier sehr verwickelt und erfordern nun eine genauere Besprechung: Methyltripropylammoniumhexachloroplatinat krystallisiert aus Wasser von mittlerer und gewöhnlicher Temperatur in Pseudokubooktaëdern oder meist Pseudooktaëdern vom spec. Gewicht 1,647. Wie das Vorhandensein von Pentagondodekaëdern einmal ergab, sind die Krystalle von pseudodyakisidodekaëdrischer Symmetrie und wurden von mir mit »Pseudoregulär ($\gamma\gamma$)« bezeichnet. Bei gewöhnlicher Temperatur metastabil und erst bei höherer Temperatur beständig ist die zweite Modification, spec. Gewicht 1,642, die der dyakisidodekaëdrischen Klasse angehört und bei diesen Salzen mit Regulär (γ) bezeichnet ist. Neben dieser in der Hitze stabilen erhielt ich noch eine labile von pseudoheksistetraëdrischer Symmetrie, spec. Gewicht 1,635, die sich bei 112°—115° C. in die reguläre hexakisidodekaëdrische Modification (δ) umwandelt. Oberhalb 197° C. existiert noch eine weitere, jedenfalls die hexakisoktaëdrische Modification (ϵ). Es hat also bei diesem Salze gegenüber dem nächst niedrigeren Homologen, das ebenfalls drei gleiche Radicale im Ammonium enthält, nämlich dem Triäthylnormalpropylammoniumchloroplatinat eine mäßige Erhöhung des Umwandlungspunktes von ($\delta\delta$) in (δ) stattgefunden, die ca. 11°—14° C. beträgt. Regulär (γ) und Pseudoregulär ($\gamma\gamma$) sind emporgerückt und stellen innerhalb der Grenzen 0° bis 100° C. die stabilen Formen dar, ähnlich wie beim Triäthylisopropylammoniumsalz. Ganz analoges hat beim Methyltripropylammoniumhexachlorostannat stattgefunden; beim Bromoplatinat ist die untere Grenze von Regulär (δ) noch höher hinaufgerückt, nämlich bis 130° C.; ob die hier als erste bezeichnete und beschriebene monoklin prismatische Modification die correspondierende zur ersten des Chloroplatinates darstellt, konnte ich nicht entscheiden. Jedenfalls ist Methyltripropylammoniumhexachloroplatinat sehr wichtig für das Verständnis des polymorphen Aufbaues der ganzen Gruppe, da an ihm die gleichzeitige Existenz der drei oberen regulären Modificationen und ihrer Pseudoregulären nachgewiesen werden konnte. Es ergab sich auch wie bei anderen Homologen, daß Pseudoregulär ($\delta\delta$) einerseits und Regulär (γ) bzw. Pseudoregulär ($\gamma\gamma$) auf der anderen Seite nicht im Verhältnis der Enantiotropie stehen; denn es bilden sich aus heißer Lösung ($\delta\delta$) und (γ) nebeneinander, wobei das labile ($\delta\delta$) wieder aufgezehrt wird, ohne sich in (γ) umzuwandeln; auch gelingt die Umwandlung von ($\delta\delta$) in (γ) auf trockenem Wege durch Abkühlung des ersteren nicht.

Durch Erhitzen von ($\gamma\gamma$) kann aber auf trockenem Wege monotrop Regulär (δ) erzeugt werden.

Sehr bemerkenswert ist das Verhalten der metameren Triäthylnormalbutylammoniumhexachloroplatinates, in welchem auch dreigleiche Alkyle stehen. Während aber im Methyltripropylammoniumsalz das Molekulargewicht des vierten Alkyles (Methyl) nur einen verschwindenden Bruchteil desjenigen der übrigen drei Propylradicale ausmacht, ist hier das Molekulargewicht des Butylradicales gleich demjenigen von zweien der drei vorhandenen Äthylradicale, sodaß sein Eintritt in das Salz von bedeutendem Einfluß auf die Erhöhung der Umwandlungspunkte sein muß. Es hat sich denn auch ergeben, daß neben der bei höherer Temperatur existierenden Modification Regulär (γ) bei mittlerer und gewöhnlicher Temperatur nicht mehr Pseudoregulär ($\gamma\gamma$) die stabilste Form ist, sondern Regulär (β), dessen Stabilitätsbereich emporgerückt ist. Beim Chlorostannat konnte neben diesen zwei Modificationen auch noch Pseudoregulär ($\beta\beta$) von 20° C. abwärts erhalten werden, sodaß hier noch eine weitere Steigerung der Umwandlungspunkte erfolgt sein muß. Beim Bromoplatinat und -stannat existiert neben den beiden regulären Modificationen bei höherer Temperatur noch eine dritte. Sie konnte aber nicht in meßbaren Krystallen erhalten werden.

Eine noch stärkere Steigerung der Umwandlungspunkte ergibt sich wie bei allen Isomeren bei Triäthylisobutylammoniumhexachloroplatinat. Regulär (β) ist hier nur noch von mittlerer Temperatur aufwärts stabil, während Pseudoregulär ($\beta\beta$) bei gewöhnlicher Temperatur labil auftritt neben einer stabileren monoklinen pseudoregulären Modification (3).

Beim isomorphen Triäthylisobutylammoniumhexachlorostannat erhielt ich bei 44° C. durch Verdunstung der wässrigen Lösung die tetraëdrisch-pentagondodekaëdrische Modification (β) in Oktaëdern mit untergeordnetem Pentagondodekaëder {201}, wahrscheinlich in labilem Zustande. Das spec. Gewicht 1,428 ist gleich dem der pseudoregulären Modification ($\gamma\gamma$) beim Triäthylnormalbutylammoniumchlorostannat, und differiert von demjenigen der gleichen Modification (γ) des Methyltripropylammoniumchlorostannates nur um — 0,002.

Als weiteres Metamerer gehört hierher das Diäthylpropylammoniumhexachloroplatinat. Es ist sehr bemerkenswert, wie auch hier die geringere Symmetrie des Ammoniums, in welchem nur je zwei gleiche Radicale sitzen, erhöhend auf den Umwandlungspunkt der gleichen Modificationen Pseudoregulär ($\gamma\gamma$) und Regulär (γ) einwirkt. Denn das erstere wandelt sich erst bei 404° C. in die reguläre Modification (γ) um; die beiden metameren Chloroplatinate von Triäthylnormalbutylammonium und Methyltripropylammonium müssen die untere Grenze der Stabilität von Regulär (γ)

ebenfalls bei mittlerer Temperatur von ca. 50° — 60° C. haben, da sie sich beim Abkühlen bis auf diese Temperaturen aus heißer Lösung bilden, ja sogar noch bei Zimmertemperatur metastabil sind, also jedenfalls tiefere Grenzen für Regulär (γ) haben als wie das Diäthylidipropylammoniumsalz. Ebenso liegt der Stabilitätsbezirk des Diäthylidipropylammoniumchloroplatinates bei Regulär (δ) höher, da sogar Pseudoregulär ($\delta\delta$) nur noch mit der unteren Grenze aus heißem Wasser erscheint. Die geringste Symmetrie besitzt unter allen Metameren dieser Gruppe das Methyläthylpropylisobutylammoniumhexachloroplatinat, da alle Radicale verschieden sind. Wir dürfen daher auch die stärkste Erhöhung der Umwandlungspunkte hier erwarten, umso mehr, da auch ein Isoradical vorhanden ist. Tatsächlich ist die untere Grenze von Regulär (δ) bis auf 173° C. hinaufgerückt; Regulär (γ) erstreckt sich nur noch ganz wenig mit seinem Stabilitätsbezirk unterhalb 100° C., während derjenige von Regulär (β) schon soweit emporgehoben ist, daß seine untere Grenze bei 29° C. liegt; abwärts von diesem Punkte herrscht Pseudoregulär ($\beta\beta$). Während beim metameren Methyltripropylammoniumsalz die drei obersten regulären Modificationen ϵ , δ und γ in stufenweiser Reihenfolge nachgewiesen werden konnten, gelingt es bei diesem Salze nicht mehr, da die oberste (ϵ) jedenfalls erst über dem Schmelzpunkte existenzfähig wäre, dagegen erscheinen die drei nächst niedrigeren δ , γ und β .

Wie im Methyltripropylammoniumchloroplatinat der erhöhende Einfluß der Methylgruppe nur ein mäßiger war, so wirkt auch die Ersetzung dieses Methylradicales durch ein Aethylalkyl ebenfalls nur sehr wenig ein auf die Erhöhung des Umwandlungspunktes. Bei Aethyltripropylammoniumhexachloroplatinat hat sich nämlich der Umwandlungspunkt 116° C. der Modification Regulär (δ) nur um 1° — 4° C. erhöht gegenüber demjenigen des Methyltripropylammoniumsalzes (112° — 115° C.). Die untere Grenze von Regulär (γ) reicht fast ebenso weit unter 100° C. bei beiden Salzen. Immerhin ist eine Steigerung nicht zu verkennen, da beim Aethylsalz die obere Grenze von Pseudoregulär ($\beta\beta$) bereits bis ca. $+10^{\circ}$ C. emporgeht und das Stabilitätsbereich von Regulär (β) bereits von gewöhnlicher bis mittlerer Temperatur sich ausdehnt, während beim Methylsalz letztere zwei Modificationen noch nicht über 0° C. erscheinen. Die Änderungen infolge der Erhöhung des Molekulargewichtes äußern sich ferner in dem Auftreten neuer stabiler Modificationen beim Aethyltripropylammoniumsalz, sowie in dem erstmaligen, wenn auch noch schwachen Erscheinen der Entmischungsvorgänge. Die stabilste Modification ist hier bei gewöhnlicher Temperatur die als zweite bezeichnete triklin, die pseudohexagonalen Charakter besitzt. Aus warmer Lösung erscheint eine pseudokubische, mimetische Modification (3) und von 78° C. an existiert eine weitere pseudotetragonale, bezw. von 85° C. an tetragonale, die aus der zweiten triklinen

durch Erhitzen erhalten werden. Aethyltripropylammoniumhexachlorostannat krystallisiert bei höherer Temperatur ebenfalls in Oktaëdern der Modification Regulär (γ); von mittlerer Temperatur abwärts scheiden sich große Oktaëder der Modification Regulär (β) ab, die sich aber rasch umwandeln und trübe werden. Das Aethyltripropylammoniumhexabromoplatinat ist sehr schwierig zu krystallisieren. Bei gewöhnlicher Temperatur erhielt ich die triklone pseudohexagonale Modification wie beim Chloroplatinat, die ich nicht näher untersuchte, da die Winkel keine guten Messungen erlaubten; das Bromostannat wurde nicht weiter verfolgt, da hier überhaupt nur warzenförmige Aggregate sich abscheiden.

Tetrapropylammoniumhexachloroplatinat ist von mir schon früher krystallographisch untersucht worden; nachdem die niedrigeren und höheren Homologen jetzt bekannt sind, können die krystallographischen Verhältnisse gedeutet werden. Regulär (β) hat eine Erhöhung seines Stabilitätsgebietes erfahren, da es nur noch bei diesem Salze¹⁾ aus heißer Lösung sich abscheidet, und beim Sinken der Temperatur in die pseudoreguläre Modification ($\beta\beta$) sich umwandelt; bei mittlerer Temperatur ist aber die rhombische (3.) Modification, die ich schon früher beschrieb, stabiler, und scheidet sich aus warmer Lösung ab, wandelt sich aber ebenfalls bei gewöhnlicher Temperatur rasch um. Bei gewöhnlicher Temperatur ist die triklone (1.) Modification, die zum Teil sehr oktaëderähnliche Winkel hat, die stabilste. Aus ihr erhält man bei 108° C. eine weitere doppelbrechende Modification, über deren Eigenschaften und Beziehungen nichts weiteres zu eruieren ist. Eine monoklin-domatische Modification, die beim Bromoplatinat untersucht werden konnte, ist beim Chloroplatinat bei gewöhnlicher Temperatur labil und wurde nicht in meßbaren Krystallen erhalten. Tetrapropylammoniumhexabromoplatinat und -stannat besitzen bei höherer Temperatur ebenfalls die Modification Regulär (β) bzw. Pseudoregulär ($\beta\beta$); betreffs der übrigen Modificationen muß, um nicht zu weit-schweifig zu werden, auf die Specialbeschreibung im ersten Teil verwiesen werden.

Auch bei Tripropylnormalbutylammoniumhexachloroplatinat und -stannat ist die reguläre Modification (β) in sehr heißer wässriger Lösung noch nachzuweisen; jedenfalls ist die Erhöhung der unteren Grenze ihres Stabilitätsbezirkes nur gering gegenüber jener des Tetrapropylammoniumsalzes. Von mittlerer Temperatur abwärts krystallisiert aus wässrigen Lösungen immer eine pseudotetragonale (cc)-Modification, deren Winkel beim Chloroplatinat sich ziemlich stark tetragonaler Symmetrie nähern, während beim Chlorostannat die monoklinen Kryställchen dieser Modifi-

1) Aber nicht mehr bei den nächst höheren Homologen außer Tripropylnormalbutylammoniumhexachloroplatinat.

cation wenigstens teilweise gemessen werden konnten. Die Umwandlungspunkte konnte ich noch nicht bestimmen.

Nun folgt als Schluß noch eine geschlossene Gruppe von Verbindungen des Triisobutylamins mit den vier niedrigsten Radicalen von Methyl angefangen bis Isobutylalkyl. Dagegen fehlen für die Vergleichung die normalen Verbindungen, nämlich Methylnormaltributylammoniumchloroplatinat usw. Jedenfalls dürfte bei diesen großen Molekülen der Unterschied in der Lage der Umwandlungspunkte nicht mehr so stark sein, was schon daraus hervorgeht, daß die vorhin erwähnte pseudotetragonale Modification (cc) des Normaltripropylbutylammoniumchloroplatinates bei den folgenden jetzt zu beschreibenden Salzen mit Isoalkylen wiederkehrt.

Methyltriisobutylammoniumhexachloroplatinat ist schwierig zu krystallisieren, teils wegen der Entmischungsvorgänge, teils wegen der großen Zahl von Modificationen, die innerhalb enger Grenzen auftreten. Bei gewöhnlicher Temperatur sind die stabilsten eine rhombische (pseudotetragonale) Modification mit den Axenverhältnissen $a:b:c = 0,9915:1:0,8772$, die noch bei Aethyl- und Normalpropyltriisobutylammoniumchloroplatinat mikroskopisch in spindelförmigen Nadeln nachgewiesen werden konnte. Die als zweite beschriebene monoklin-prismatische Modification besitzt die Axenverhältnisse $a:b:c = 1,0538:1:2,5487$; $\beta = 93^{\circ}50\frac{1}{2}'$. Sie ist pseudotetragonal und deswegen von großer Wichtigkeit, weil sie, in Habitus, Spaltbarkeit und Axenverhältnis sich sehr constant erhaltend, auch bei den Chloroplatinaten von primären, secundären und tertiären Aminen auftritt und so gewissermaßen eine Leitmodification darstellt, welche gestattet die relative Höhe des Umwandlungspunktes der gleichen correspondierenden Modification bei diesen vier Klassen von Ammoniumsalzen zu bestimmen. Die hier zwischen höherer und gewöhnlicher Temperatur auftretende reguläre Modification (α) hat ein dyakisdodekaëdrisches Punktsystem und spaltet ebenfalls ziemlich vollkommen nach {111}. Außerdem konnte noch mikroskopisch nachgewiesen werden eine rhomboëdrische mit salpeterähnlichen gestrickten Formen, die bei mittlerer Temperatur entstehen, und eine dritte pseudotetragonale, mit rechtwinkelig gestrickten Formen, die hier nicht in meßbaren Krystallen erhalten, dagegen bei den folgenden Verbindungen untersucht wurde.

Bei Methyltriisobutylammoniumhexabromostannat konnte zwar durch Verdunstung bei 45° C. die dyakisdodekaëdrische Modification in makroskopischen kleinen Oktaëderchen, oder sehr flächenreichen Combinationen erhalten werden, die Kryställchen aber waren zu sehr mit Nadeln der ersten Modification, die bei gewöhnlicher Temperatur die stabilste ist, verwachsen; deshalb war eine Bestimmung des spec. Gewichtes unmöglich. Diese letztere erste Modification wurde bei den übrigen Homologen nicht erhalten.

Bei Aethyltriisobutylammoniumhexachloroplatinat wurde trotz vieler Bemühungen nur eine Modification makroskopisch erhalten. Es waren pseudoquadratische Täfelchen; rechtwinkelige Durchkreuzungen der Modification (cc), die bei 36° — 37° C. tetragonal werden. Bei Methyltriisobutylammoniumchloroplatinat wurde diese Modification nur mikroskopisch erhalten, ein Beweis, daß ihr Stabilitätsgebiet dort noch etwas tiefer gelegen ist. Ferner ergab sich mikroskopisch noch die Existenz einer labilen, beim Methyltriisobutylammoniumsalz ebenfalls labilen rhomboëdrischen Modification, sowie der rhombischen (a) (pseudotetragonalen) beim vorigen Salz stabilen. Labil erscheint auch bei gewöhnlicher Temperatur die pseudodyakisdodekaëdrische Modification ($\alpha\alpha$).

Bei Aethyltriisobutylammoniumhexachlorostannat gelang es dagegen Regulär (α) aus warmem Wasser in größeren Oktaëdern zu erhalten und das spec. Gewicht zu 4,327 zu bestimmen. Bei etwas höherer Temperatur ist die pseudotetragonale (cc) und bei noch höherer die tetragonale (c) stabil.

Eine weitere tetragonale (b)-Modification existiert bei Aethyltriisobutylammoniumhexabromostannat bei gewöhnlicher Temperatur mit dem Axenverhältnis $a:c = 1:0,9330$. Dieselbe findet sich auch bei den Chloroplatinaten tertiärer Amine, z. B. Methylpropylammoniumhexachloroplatinat mit ganz ähnlichem Axenverhältnis (dort $a:c = 1:0,9490$) und analoger Spaltbarkeit und Habitus. Bei mittlerer Temperatur ist die dyakisdodekaëdrische Modification (α) stabil, bei höherer dagegen die pseudotetragonale (cc). Es scheinen demnach die Stabilitätsgebiete hier etwas höher zu liegen als beim Chloroplatinat und -stannat.

Bei Normalpropyltriisobutylammoniumhexachloroplatinat ist wieder eine deutliche Steigerung der Umwandlungspunkte nach oben zu constatieren. Denn von gewöhnlicher Temperatur abwärts ist eine neue sechste reguläre Modification (x) mit nur deutlicher Spaltbarkeit, also einem Raumgitter, das von den fünf bisherigen regulären Modificationen verschieden ist, stabil. Die oberen Stabilitätsgrenzen derselben, die in großen Oktaëdern sich abscheidet, liegen bei ca. 42° — 47° C.; oberhalb dieser Temperatur bis 50° C. ist die zweite pseudotetragonale (cc)-Modification stabil, die bei 49° — 50° C. optisch einaxig und tetragonal wird. Die Steigerung des Umwandlungspunktes beträgt also hier gegenüber demjenigen der entsprechenden pseudo- und tetragonalen (cc)-Modification des Aethyltriisobutylammoniumchloroplatinates (36° — 37°) trotz des verhältnismäßig großen Moleküls immer noch 13° . Die reguläre Modification (α) von pentagonikositetraëdrischer Symmetrie ist nur aus heißester wässriger Lösung labil in schneesternähnlichen oder gestrickten Aggregaten zu erhalten. Die pseudotetragonale (a) rhombische Modification, welche beim Methyltriisobutylammoniumchloroplatinat bei gewöhnlicher Temperatur stabil ist, ist bei Normal-

propyltriisobutylammoniumchloroplatinat emporgeschoben und erscheint bei gewöhnlicher Temperatur nur noch labil in den gleichen Formen; ebenso ist die ditetragonale (b)-Modification zwischen 28° und 46° C. stabil, während sie beim Bromostannat des nächst niedrigeren Salzes bei gewöhnlicher Temperatur sich abscheidet.

Diese letztere (b)-Modification von ditetragonaler Symmetrie ist noch höher gehoben beim nächsten Homologen Tetraisobutylammoniumhexachloroplatinat, wo sie in der Hitze sich entwickelt; auch die Modification Regulär (x) ist mit ihrem Stabilitätsgebiet bis zu mittlerer Temperatur emporgerückt; sie konnte leider nicht makroskopisch erhalten werden. Etwas über Zimmertemperatur ist bei ca. 20° C. eine pseudoreguläre Modification stabil, die in Combinationen des Pseudooktaäders mit dem Pseudohexaäder erscheint und das Axenverhältnis $a : b : c = 4,5204 : 4 : 0,9439$ besitzt. Spaltbarkeit unbekannt; ich glaube nicht, daß es die zu Regulär (x) gehörige pseudoreguläre Form ist, sondern halte dafür, daß sie eine selbständige Modification darstellt. Die bei Zimmertemperatur erhaltene pseudotetragonale (d)-Modification von monoklin-prismatischer Symmetrie und den Axenverhältnissen $a : b : c = 4,0179 : 4 : 2,5287$; $\beta = 93^\circ 38\frac{1}{2}'$ wurde beim Methyltriisobutylammoniumsalz an dem oberen Ende ihres Stabilitätsbezirkes erhalten, hier dagegen wahrscheinlich am unteren, was daraus hervorgeht, daß sie sich hier beim Erwärmen nicht in ein doppeltbrechendes Mosaik umwandelt wie beim Methyltriisobutylammoniumchloroplatinat.

Zum Schlusse sei noch erwähnt das Aethylnormalpropylisobutylsoamylammoniumhexachloroplatinat, das ich aus einem von Herrn Dr. J. A. Le Bel mir übersandten Mercurichloridsalz dieser Base herstellte und welches isomer mit Aethyltriisobutylammoniumhexachloroplatinat ist. Das in Wasser leicht lösliche Salz entmischt sich zwischen gewöhnlicher Temperatur und 400° C. sehr stark; aus dem System »Wasser in Chloroplatinat« scheiden sich nach mehrwöchentlicher Dauer schließlich sehr schwach doppeltbrechende Pseudooktaäderchen ab, nachdem vorher eine oberflächliche Abflachung der öligen Kugeln dieses Systems zu beobachten ist. Die Pseudooktaäder scheinen eine radial-strahlige Structur nach Sectoren zu besitzen, da beim Drehen des Objectes Auslöschungszonen sichtbar werden und wandern. Über die Symmetrie dieser Modification und ihrer zugehörigen regulären, die beim Erwärmen sich bildet, läßt sich leider zur Zeit noch gar nichts aussagen, da wahrscheinlich noch viel Zeit und Geduld für Krystallisation dieser Verbindung aufgewendet werden muß.

Normaltripropylisopropylammoniumhexachloroplatinat, das von mir ebenfalls dargestellt wurde, ist ein polymorphes Salz, bei dem von gewöhnlicher Temperatur aufwärts eine pseudoreguläre, höchst wahrscheinlich pseudodyakisdodekaëdrische Modification aus wässriger Lösung sich bildet; wenigstens stimmt die mikrokrySTALLINISCHE Ausbildung ganz mit

der bei Regulär (α) beobachteten überein. Es wäre demnach wiederum eine Erhöhung der Stabilitätsgrenzen gegenüber dem normalen Tetrapropylammoniumsalz, wo noch Pseudoregulär ($\beta\beta$) bei gewöhnlicher bis mittlerer Temperatur liegt, eingetreten.

Die Salze der Verbindungen des normalen Tributylradicales mit den Radicalen Methyl — Butyl konnten leider wegen der großen Kosten, die mit Herstellung derselben verbunden sind, nicht untersucht werden.

Indessen können diese kleinen Lücken das Gesamtbild, das aus den vorherigen Erörterungen sich ergibt, in keiner Weise beeinflussen; als solches hat sich ergeben: durchgängige Erhöhung der Umwandlungspunkte und Verlagerung der Stabilitätsgebiete correspondierender Modificationen mit Zunahme des Molekulargewichtes, sowie sehr deutliche und kräftige Beeinflussung des Grades der Erhöhung seitens der Symmetrie des jeweiligen Moleküles und zwar bei all den außerordentlich zahlreichen Modificationen, die nun vor uns Revue passiert haben.

Angesichts des erstaunlichen Reichtums an polymorphen Modificationen, der in dieser Gruppe herrscht, drängt sich von selber die Frage auf, ob diese vielen Modificationen, die eine gesetzmäßige Schichtung nach der Temperatur aufweisen, und von denen immer nur ein Teil bei einem Salze durch Krystallisation in die Erscheinung tritt, wenn nämlich ihr Stabilitätsgebiet gerade beim jeweiligen Salz innerhalb der Temperaturgrenzen der Krystallisationsmöglichkeit aus wässrigen Lösungen fällt, auch wirklich jedem Salze angehören oder ob nicht einzelne dieser Modificationen nur bestimmten Salzen specifisch eigentümlich seien, weil die chemische Zusammensetzung aus bestimmten Alkylen gerade eine solche Krystallstructur begünstige. Die letztere mögliche Annahme kann ich nicht als berechtigt anerkennen, da durchgängig mit Zunahme des Molekulargewichtes die Erhöhung bei allen Modificationen beobachtet wird, solange bis sie eben aus dem Bereich der Untersuchungsmöglichkeit verschwinden. Daß die wichtigsten Modificationen der ganzen Gruppe, nämlich die sechs regulären und die zugehörigen pseudo-regulären Krystallstructuren, die in so ausgezeichnete Weise nach der Temperatur geschichtet sind, allen Salzen zukommen, kann gar nicht bezweifelt werden. Bei Trimethylnormalpropylammoniumchloroplatinat konnte ich die Existenz der Modificationen ε , $\varepsilon\varepsilon$, δ und $\delta\delta$ beobachten; die übrigen liegen zu tief, und können auch aus dem Grunde nicht erreicht werden, weil $\delta\delta$ und γ nicht enantiotrop umwandelbar sind. Bei dem höher molekularen Methylnormaltripropylammoniumsalz gelang mir die Beobachtung von ε , das nun schon sehr hoch liegt, sowie δ , $\delta\delta$, γ und ($\gamma\gamma$). Abkühlung dieser letzteren Modification führt zu negativem Erfolg, weil ($\gamma\gamma$) zu den nächst niedrigeren β usw. nicht im Verhältnis der Enantiotropie steht, dagegen bilden sie sich nebeneinander aus wässriger Lösung, z. B. beim Triäthylnormalbutylammoniumsalz. Bei Äthylnormaltripropylammoniumchloroplati-

nat wurde sodann δ , γ , β und $\beta\beta$ beobachtet, während das Bereich von ϵ jenseits des Schmelzpunktes fällt; ähnlich ist es beim Methyläthylnormalpropylisobutylammoniumchloroplatinat, wo ich die Existenz von δ , $\delta\delta$, γ , β und $\beta\beta$ beobachtete. An Normalpropyltriisobutylammoniumchloroplatinat ist schließlich noch die Bildung von α und x constatirt. Es unterliegt deshalb keinem Zweifel, daß jedem dieser Salze sechs reguläre und ebenso viele pseudoreguläre Modificationen zukommen und eigentümlich sind, wenn auch die physikalischen Bedingungen es verhindern, daß alle bei einem bestimmten Salze existent werden.

Es sind nun dem Gesagten zufolge die Chloroplatinate des tetraalkylierten Ammoniums in krystallographischer Beziehung außerordentlich interessante Substanzen wegen ihrer oktaëdrischen und pseudooktaëdrischen Krystallstructuren, die in fünf verschiedenen Punktsystemen eines und desselben Raumgitters an allen Körpern teils auftreten, teils möglich sind. Die Neigung zu oktaëdrischer Structur tritt auch noch hervor in der Bildung anderer selbständiger pseudooktaëdrischer Modificationen mit Spaltbarkeit nach $\{441\}$, die zu den vorigen Structuren in keiner Beziehung stehen. Weniger begünstigt erscheint die Bildung pseudohexaëdrischer Structuren, die nur bei den höheren Gliedern auftreten, z. B. bei der dritten Modification des Tetrapropylammoniumbromoplatinates, oder bei der ersten Modification des Aethyltriisobutylammoniumhexabromostannates; letztere Modification ist deswegen bemerkenswert, weil ihre Structur auch bei den Chloroplatinaten der tertiären Amine sich findet. Auch sonst sind bei den höheren Gliedern vielfach noch pseudoreguläre, selbständige Modificationen von pseudooktaëdrischem Habitus beobachtet worden. Wenn auch über die Structur der letzteren mangels beobachtbarer Spaltbarkeit nichts bestimmtes ausgesagt werden kann, so geht trotzdem aus allem hervor, daß allen Salzen eine besondere Neigung zur Ausbildung oktaëdrischer und pseudooktaëdrischer Krystallstructuren innewohnt, genau wie der Muttersubstanz, dem Platinsalmiak, und daß, wie in letzterem die acht Wasserstoffatome sich in einer den Normalen der Oktaëder und Pseudooktaëder analogen Anordnung befinden, so auch bei Substitution derselben durch Alkyle diese Anordnung gewahrt bleibt, aber ein Auseinanderrücken in diesen acht normalen und pseudonormalen Richtungen statthat.

Es ist sehr bemerkenswert, daß die Substitution der acht Wassertoffe durch die heterogensten Alkyle, welche gleichzeitig in dasselbe Molekül verpflanzt werden, keine Deformationen der Krystallstructur im gewöhnlichen Sinne der Morphotropie erzeugt, sondern daß eine bestimmte Modification sich in Habitus, Spaltbarkeit usw. sehr zähe erhält, allerdings mit der Folge, daß ihre physikalischen Existenzbedingungen sich bedeutend verändern, nämlich das Stabilitätsgebiet nach höheren Temperaturen verschoben wird. Das gilt nicht nur für die regulären und pseudoregulären

Structuren, die mikrokrystallinisch sich vollkommen gleich bleiben, trotz der stärksten chemischen Deformationen infolge Substitution durch sehr heterogene Alkyle, sondern auch für andere Krystallstructuren. Als typisches Beispiel hierfür nenne ich die monokline, pseudotetragonale (d)-Modification mit den ungefähren Axenverhältnissen $4,1 : 1 : 2,5$, $\beta = 93^\circ$. Sie erscheint zum ersten Male bei Tertiäramylammoniumchloroplatinat (noch nicht beschrieben), dann bei Dipropylammoniumchloroplatinat und einer Reihe von höheren secundären Ammoniumsalzen, z. B. Propylisobutyl-, Aethylactivamylammonium und -diinactivamylammoniumchloroplatinat; endlich auch bei Methyltriisobutylammonium und Tetraisobutylammoniumchloroplatinat. Trotz der großen Verschiedenheit der Substitution sind die Verschiedenheiten im Axenverhältnis verhältnismäßig sehr geringe bei gleicher oder analoger Spaltbarkeit und außerordentlichem Conservatismus in Habitus und Combinationsflächen. Eine Änderung in der Weise, daß in einer oder mehreren Zonen die Wirkungen nur geringe, in anderen dagegen sehr starke seien, konnte ich nicht constatieren. Ähnlich ist es bei der 1. (b)-Modification des Aethyltriisobutylammoniumhexabromostannates, die ditetragonal mit dem Axenverhältnis $a : c = 1 : 0,9330$ krystallisiert, und auch bei Methyläthylpropylammoniumchloroplatinat ($a : c = 1 : 0,9449$), sowie bei dem entsprechenden Methylpropylammonium ($a : c = 1 : 0,9490$) und Aethyldipropylammonium ($a : c = 1 : 0,9094$) auftritt. Auch hier sind die Änderungen der Hauptaxe trotz starker chemischer Differenzen verhältnismäßig sehr geringe, der Habitus, Spaltbarkeit, Charakter der Doppelbrechung unverändert, stark dagegen sind die Verlagerungen der Stabilitätsgebiete. Um letzteres jedoch deutlicher hervortreten zu lassen, ist es notwendig, vorher auch noch die Temperaturlagen correspondierender Modificationen, auch bei Chloroplatinaten primärer, secundärer und tertiärer Ammoniumbasen mit denen quaternärer Salze zu vergleichen, was ich einer eigenen Untersuchung vorbehalten muß.

Vielleicht haben wir in der Tatsache, daß bei den höheren Homologen die morphotrope Wirkung der Substitution der acht Wasserstoffatome durch größere Alkyle sich in einer starken Erhöhung der Stabilitätsgebiete gegenüber den niedrigeren Temperaturlagen derselben Modification von niedrigeren Homologen äußert, ein Analogon zu den Erscheinungen bei metameren Salzen zu erblicken. Die Structuren der symmetrischeren Moleküle sind bei letzteren Körpern bei niedrigeren Temperaturen stabil, während sie bei den weniger symmetrischen erst bei höherer Temperatur stabil werden, also zur Herbeiführung der Stabilität einer größeren Energiemenge bedürfen. In ähnlicher Weise mögen überhaupt die Krystallstructuren, in welche größere Radicale eingetreten sind, zur Stabilisierung einer höheren Temperatur bedürfen als die analogen Structuren, an deren Aufbau sich nur niedrigere Alkyle beteiligen. Wenn aber bei successiver Substitution durch immer größer

werdende Alkyle ein allmähliches Auseinanderrücken der Elemente des Punktsystems stattfindet, so wäre auch begreiflich, daß bei den höheren Homologen die Cohäsion zwischen den Massenpunkten des Systems vermindert wird und infolgedessen umgekehrt die Schmelzpunkte sinken müssen.

Die topischen Axen; Versuche über isomorphe Mischungen.

Berechnet man die topischen Axen ohne weiteres nach dem jetzigen Verfahren, wonach man behufs Vergleichung der Äquivalentvolumina zweier oder mehrerer Substanzen den Quotienten = Molekulargewicht durch die Dichte zu Grunde legt, so wird im allgemeinen zwar die Qualität der Änderung der Kanten des Elementarparallelepipeds ersichtlich werden, die wahre Größe der Änderung wird aber verzerrt erscheinen, wenn nicht, was wohl selten vorkommen wird, der Ausdehnungscoefficient außerordentlich gering bzw. die Änderungen der specifischen Gewichte dieser zu vergleichenden Substanzen über große Temperaturintervalle nur unmerklich sind und deshalb vernachlässigt werden können. Gerade die Chloroplatinate mit ihrer Verschiebung der Stabilitätsgebiete machen die Vergleichung der specifischen Gewichte und der topischen Axen bei correspondierenden Temperaturen zu unabweisbarer Notwendigkeit, wenn brauchbare Resultate mit der Methode der Bestimmung der topischen Axen erzielt werden sollen. Ein concretes Beispiel möge dieses veranschaulichen: Tetramethyl- und Trimethyläthylammoniumhexachloroplatinat krystallisieren bei gewöhnlicher und höherer Temperatur in regulären Oktaedern eines hexakisoktaëdrischen Punktsystems mit oktaëdrischem Raumgitter. Die Grenzen dieser Modification nach oben sind zur Zeit nicht feststellbar, während die untere Grenze beim Tetramethylammoniumsalz bei -58° C. und beim Trimethyläthylammoniumsalz bei $+2^{\circ}$ C. liegt. Da, wie bei Bestimmung der specifischen Gewichte der Chloroplatinate von mir beobachtet wurde, die Temperatur merklichen Einfluß auf die Gewichtsbestimmung ausübt, müssen beide Elementarparallelepipede bei gewöhnlicher Temperatur sich in verschiedenen Zuständen der Dilatation befinden und die Benutzung der bei gewöhnlicher Temperatur an beiden Salzen ermittelten specifischen Gewichte ist deshalb nicht ohne weiteres angängig. Sollen brauchbare Werte sich ergeben, so muß offenbar, falls das Elementarparallelepiped des Tetramethylammoniumsalzes bei 17° C. als Vergleichsbasis gewählt wird, dasjenige des Trimethyläthylammoniumsalzes im correspondierenden vergleichbaren Zustande bei $+77^{\circ}$ C. sich befinden, und es ist deshalb notwendig, das specifische Gewicht des Salzes bei dieser Temperatur zu bestimmen. Analoges gilt für Trimethylnormalpropylammonium- und Methyltriäthylammoniumchloroplatinat, die ebenfalls in der gleichen regulären Modification auftreten, deren untere Grenze beim ersteren Salz bei ca. $+17^{\circ}$ C. liegt, beim letzteren bei $+32^{\circ}$ C., weshalb bei diesem letzteren Salze behufs Vergleichung

das spezifische Gewicht bei $+107^{\circ}$ C. bestimmt werden müßte. Es werden daher bei dieser ganzen Gruppe noch viele und mühevoll dilatometrische Bestimmungen an den verschiedenen Salzen und deren Modificationen notwendig sein, um für morphotropische Vergleichen brauchbare Werte zu erzielen, weshalb im Rahmen dieser Arbeit von Berechnung der topischen Axen abgesehen werden mußte. Das Gleiche wird aber wohl von den meisten übrigen Verbindungen gelten. Aber selbst bei Anwendung der hier entwickelten Principien sind Täuschungen nicht ausgeschlossen, wenn nämlich die Modificationen stark überhitzbar und über ihre unteren wirklichen Stabilitätsgrenzen hinaus stark unterkühlbar sind, weshalb zu diesen Untersuchungen am Besten nach einer Seite sich enantiotrop verhaltende Modificationen gewählt werden dürften.

Versuche über isomorphe Mischbarkeit wurden nach zwei Richtungen hin angestellt; es wurde nämlich untersucht die Mischbarkeit von Chloroplatinaten und -stannaten, sowie Chloro- und Bromoplatinaten der nämlichen Basen, ferner die Mischbarkeit von Chloroplatinaten benachbarter homologer Glieder. Es ergab sich dabei folgendes:

Die Chloroplatinate und Chlorostannate sind lückenlos isomorph mischbar. Zu Versuchen wurden gewählt Tetramethylammoniumhexachloroplatinat und -chlorostannat.

Spec. Gewicht 1,811 bei 16° C.: Chloroplatinat; Oktaëder oder Kubooktaëder; Farbe rot.

- - 1,78—1,76 bei 17° C.; aus wässriger Lösung mit überwiegendem Chloroplatinat; gelbrote Oktaëder.
- - 1,655—1,645 bei 18° C.; aus Lösungen mit noch überwiegendem Chloroplatinat; gelbe Oktaëder.
- - 1,608—1,576. Aus Lösungen von annähernden molekularen Mengen; gelbe Oktaëder mit schmalen {101}.
- - 1,547 bei 17° C.; aus Lösungen mit überwiegendem Chlorostannat; gelbe Oktaëder.
- - 1,520 bei 17° C.; aus Lösungen mit stark überwiegendem Chlorostannat; hellgelbe Oktaëder.
- - 1,508 bei 17° C.; reines Chlorostannat; farblose Oktaëder.

Bei den Mischungsversuchen des Tetraäthylammoniumhexachloroplatinates und -chlorostannates ergab sich das gleiche Bild.

Spec. Gewicht 1,712—1,716; reines Tetraäthylammoniumchloroplatinat; rotgelbe Pseudokubotetraëder.

- - 1,702 bei 16° C.; aus heißer wässriger Lösung mit großem Überschuß von Chloroplatinat; rötl. Pseudokubotetraëder.
- - 1,67 bei 17° C.; aus heißer Lösung mit Überschuß an Chloroplatinat; rotgelbe Pseudokubotetraëder.

- Spec. Gewicht 1,565—1,557 bei 18° C.; aus heißen Lösungen von annähernd molekularen Mengen; gelbl. Pseudokubotetraëder.
- - 1,514 bei 17° C.; aus heißen Lösungen mit Überschuß von Stannat; gelbliche Pseudooktaëder oder Pseudokubotetraëder.
 - - 1,504—1,491; aus heißen Lösungen mit starkem Überschuß des Chlorostannates; citronengelbe Pseudooktaëder ohne Lamellen; schlechte Reflexe.
 - - 1,477 bei 18° C.; reines Chlorostannat; farblose Pseudokubotetraëder.

Auch die Chloro- und Bromoplatinate derselben Base bilden isomorphe Mischungen in allen Verhältnissen. Verwendet wurden zu Versuchen Tetramethylammoniumhexachloro- und -bromoplatinat. Jedenfalls wären, wenn hier und bei den vorigen Salzen genügend viel Material zur Verfügung gestanden hätte, noch zahlreiche weitere Zwischenglieder darstellbar gewesen.

- Spec. Gewicht 1,844 bei 16° C.; reines Tetramethylammoniumchloroplatinat; rote Oktaëder.
- - 1,873 bei 17° C.; aus heißer Lösung mit größerem Überschuß von Chloroplatinat; entweder nur {100}, oder {100} mit {111}.
 - - 1,964—1,950; aus heißen Lösungen mit 3 Tln. Chloro- und 1 Tl. Bromoplatinat; zinnoberrote {111}, selten mit {100}.
 - - 2,048 bei 16° C.; aus heißer Lösung mit etwas überschüssigem Bromoplatinat; blutrote {111}, auch {100}.
 - - 2,281 bei 17° C.; aus heißer Lösung mit großem Überschuß von Bromoplatinat; kirsch- bis braunrote Krystalle meist nur {111} oder noch schwach {100}.
 - - 2,402 bei 18° C.; reines Bromoplatinat; große Oktaëder; schwarzrot.

Während Tetramethylammoniumchloroplatinat (Mol.-Vol. = 306,99) und Tetramethylammoniumchlorostannat (Mol.-Vol. = 348,28) eine verhältnismäßig noch geringere Differenz in den Molekularvolumina haben, die hier direct vergleichbar sind, weil beide den gleichen Umwandlungspunkt besitzen, sind die Differenzen zwischen dem Chloroplatinat und dem Tetramethylammoniumbromoplatinat (Mol.-Vol. 342,54) schon sehr bedeutende Diff. = (35,52); auch hier ist directe Vergleichung angängig, da auch der Umwandlungspunkt des letzteren Salzes jedenfalls sehr nahe dem der zwei anderen liegt. Trotz dieser großen Differenz der Molekularvolumina besteht aber vollkommene Mischbarkeit der beiden Salze.

Um so auffälliger ist es, daß benachbarte homologe Chloroplatinate,

deren Differenz der Molekularvolumina kleiner ist als die obige, keine isomorphe Mischbarkeit correspondierender Modificationen besitzen, wie z. B. die Chloroplatinate von Tetramethylammonium (Mol.-Vol. 306,99) und Trimethyläthylammonium (Mol.-Vol. 330,44). Es schieden sich nämlich aus Lösungen der beiden Salze große Oktaëder ab, spaltbar nach {111}; spec. Gewicht 1,782 bei 16° C.; dasselbe ist fast genau das arithmetische Mittel der spec. Gewichte der beiden reinen Salze, die im stöchiometrischen Verhältnisse 1:1 eintreten. Überhaupt bilden alle diese Chloroplatinate solche Molekülverbindungen vom Verhältnis 1:1; auch die entfernteren Homologen; z. B. erhielt ich aus einer wässerigen Lösung von Tetramethylammoniumchloroplatinat (ϵ) und Methyltriäthylammoniumchloroplatinat ($\epsilon\epsilon$) große reguläre Kubooktaëder, mit teilweise anomaler Doppelbrechung auf {100}; die diagonalen Partien gaben schwache Aufhellung (Pt ber. für 1:1 = 31,8%, gef. 31,42%). Spec. Gewicht 1,782. Spaltbarkeit vollkommen nach {111}.

Trimethyläthylammonium- (ϵ) und Dimethyldiäthylammoniumchloroplatinat ($\delta\delta$) schieden große reguläre Oktaëder sowohl aus heißer als kalter wässriger Lösung ab vom spec. Gewicht 1,751 (Pt = 32,58 ber. für 1:1 und 32,44 % gef.). Spaltbarkeit vollkommen nach {111}.

Es scheint, daß bei diesen Salzen diese stöchiometrischen Mischungen von dem einfachsten Verhältnis der Componenten 1:1 die größte Stabilität besitzen, vielleicht schon aus dem Grunde, weil die Stabilitätsgebiete der beiden Componenten zu weit auseinanderliegen.

Da sich bei den vorausgehenden Untersuchungen die Tatsache der gesetzmäßigen Verschiebung der Stabilitätsgebiete polymorpher Modificationen homologer Reihen nach höheren Temperaturen unzweideutig ergeben hat, dürfte es wohl gerechtfertigt erscheinen, wenn im Anschlusse an diese Arbeit hier die Frage aufgeworfen wird, ob dieses Gesetz auch gelte für alle Salze der verschiedenen Verticalreihen des periodischen Systems und zwar nicht nur für die Elemente, die im eigentlichen Sinne als isomorphe Salze bildende gelten, sondern auch für die Anfangsglieder der Verticalreihen, also z. B. von *Li* bis *Cs* in der Alkalireihe. Daß das fragliche Gesetz für die Salze der isomorphen Elemente gilt, erhellt deutlich aus dem Verhalten der Halogenide des Quecksilbers, deren drei Modificationen α , β und γ (siehe Groth, Chem. Krystallographie I, 210) gesetzmäßige Erhöhungen ihrer Umwandlungspunkte vom Chlorid bis Jodid besitzen. Das Gleiche gilt für die rhombische und trigonal-skalenoëdrische Modification der Carbonate von Magnesium bis Baryum. Während die Aragonitmodification bei Magnesiumcarbonat noch tief unter 0° C. liegt, und die Calcitmodification hier und beim Kalkspat die bei gewöhnlicher bis höherer Temperatur stabile Modification darstellt, ist die erstere Modification beim Calciumcarbonat bereits soweit emporgehoben, daß sie über 0° C. metastabil erscheint; bei

dem nächst höheren Homologen, dem Strontiumcarbonat, sind die rhombische und trigonale Modification noch höher gelegen, sodaß erstere schon von gewöhnlicher Temperatur bis ca. 700° C. stabil ist, und von dieser Temperatur an erst das Stabilitätsgebiet der trigonalen beginnt; dasselbe muß also für die trigonale Modification beim Baryumcarbonat noch höher liegen, während die rhombische auch hier noch von gewöhnlicher Temperatur aufwärts stabil ist. Aber auch bei den isomorphen Alkalisalzen liegen derartige regelmäßige Steigerungen der Umwandlungspunkte vor, welche der Steigerung des Atomgewichtes parallel gehen. Es sei hier vor allem hingewiesen auf die Nitate des Kaliums, Rubidiums und Cäsiums, die eine trigonale, stark doppelbrechende, optisch negative Modification besitzen, deren unterer Umwandlungspunkt beim Kalisalpeter bei ca. 130° C. liegt, bei Rubidiumnitrat bei 219° C. und beim Cäsiumnitrat über dem Schmelzpunkte, wie sich aus dem Verhalten der Mischungen dieses Salzes mit Rubidiumnitrat ergibt. Man sieht also, daß in diesen kleinen Molekülen, in welchen schon das Atomgewicht der niedrigsten Substituenten den Hälftebetrag des Gesamtmolekulargewichtes überschreitet, die Änderungen der Umwandlungspunkte mit Änderung der Substituenten sehr große sind, was nicht Wunder nehmen kann, da in den großen Molekülen der Chloroplatinate, z. B. von Tetramethylammonium, schon die Ersetzung eines Methyls durch Aethyl in der Ammoniumgruppe Verschiebungen der Stabilitätsgrenzen von unten nach oben im Betrage von 60° C. bewirkt. Würde bei kristallographischen Untersuchungen isopolymorpher Gruppen auf die Feststellung der Umwandlungspunkte mehr Gewicht gelegt als dies bisher vielfach geschehen ist, so würde jedenfalls diese Gesetzmäßigkeit in der Erhöhung derselben noch an vielen Salzen nachgewiesen werden. Freilich ergibt sich dann auch die Notwendigkeit, die topischen Parameter, optischen Eigenschaften usw. nur bei correspondierenden Temperaturen zu vergleichen, wie dies von mir für die alkylsubstituierten Chloroplatinate auf S. 609 ausinandergesetzt wurde, besonders dann, wenn die Änderungen der optischen Eigenschaften, der specifischen Gewichte usw. bei Temperaturänderungen nicht ganz minimale sind und deshalb vernachlässigt werden können, was jedenfalls nur selten der Fall sein wird.

Die Modificationen der Salze der Anfangsglieder stehen nun in der Regel scheinbar ganz isoliert, bilden keine isomorphen Mischungen mit denen der höheren Glieder und des Ammoniums, sodaß es den Eindruck macht, als ob diese Salze eigene polymorphe Gruppen bilden, die mit den isopolymorphen der höheren Glieder in keiner polymorphen Beziehung stehen. Ich behaupte nun folgendes: Sämtliche Elemente einer Verticalreihe des periodischen Systems bilden in ihren Salzen einheitliche polymorphe Gruppen, in denen mit Zunahme des Atomgewichtes die Umwandlungspunkte eine gesetzmäßige Erhöhung erfahren. Die relativ niedrigste

Temperaturlage für ihre polymorphen Modificationen besitzen die Salze des Anfangsgliedes einer Reihe, welches das niedrigste Atomgewicht hat; die relativ höchste Temperaturlage für die correspondierenden Modificationen kommt dem Endglied einer Verticalreihe mit dem höchsten Atomgewichte zu, während die übrigen Glieder eine intermediäre Lagerung haben, je nach der Größe des Atomgewichtes. Es werden also, dieses Princip auf ein concretes Beispiel angewendet, nämlich auf die Reihe der Monohalogenide der Alkalien, bei welchen die Atomgewichte der Alkalimetalle gegenüber dem Chloratome sehr stark ins Gewicht fallen, der hexakisoktaëdrischen Modification des Chlornatriums eine correspondierende ebenfalls hexakisoktaëdrische beim Chlorkalium usw. entsprechen, die aber erst bei höheren Temperaturen stabil ist, während die pentagonikositetraëdrische des Chlorkaliums bei dem Chlornatrium tiefer unter 0° C. und beim Lithiumchlorid noch tiefer gelegen sein muß.

Es sprechen mehrere Gründe für die Berechtigung der Annahme von einheitlichem Polymorphismus für sämtliche Glieder innerhalb einer Verticalreihe und einer gesetzmäßigen Erhöhung der Umwandlungspunkte ihrer polymorphen Modificationen. Bei den Nitraten der Alkalien ist dieses direct an der trigonalen Modification zu beobachten. Dieselbe erscheint bei allen Salzen von Lithiumnitrat bis Rubidiumnitrat in außerordentlich ähnlichen Winkeln und übereinstimmenden optischen Eigenschaften.

$$\begin{array}{ccc} \text{NO}_3\text{Li} & \text{NO}_3\text{Na} & \text{NO}_3\text{K} \\ (100) : (010) = 74^\circ 20' & 73^\circ 37' & 73^\circ 24' \end{array}$$

Die Umwandlungspunkte dieser Modification gegen die rhombische des Kalisalpeters sind beim Lithium- und Natriumnitrat nicht bekannt, wären aber beim Natriumnitrat vielleicht durch sehr starke Abkühlung bestimmbar, da sie nach obiger Auffassung tiefer unter 0° C. liegen müssen. Beim Kalisalpeter liegt der correspondierende Umwandlungspunkt höher, nämlich bei 120° C., beim Rubidiumnitrat noch höher, bei 219° C., und beim Cäsiumnitrat über dem Schmelzpunkte.

Ist die obige Auffassung richtig, dann müssen auch in großen Salz-molekülen, in denen das Atomgewicht, z. B. der Alkalisubstituenten, nicht so vorwiegt, als in dem kleinen Molekül der Nitate, die Umwandlungspunkte näher zusammenrücken, sodaß hier die gleiche correspondierende Modification an den Salzen aller Elemente einer Verticalreihe innerhalb des Temperaturintervalles ca. 0°—100° C. stabil wird, wie dieses z. B. bei den Metaperjodaten der Alkalien der Fall ist. Sowohl Lithium- als Rubidiummetaperjodat und die intermediären wie $\text{Na}_2\text{J}_2\text{O}_8$ und $\text{K}_2\text{J}_2\text{O}_8$ existieren in einer bei gewöhnlicher Temperatur stabilen tetragonalen Modification mit gleichem Habitus und sehr ähnlichen Winkeln. Einen analogen Fall stellen die alkylsubstituierten Chloromercuriate mit dem Verhältnisse 4 : 6 dar vom

Typus des Salzes $Hg_6Cl_{13}N(CH_3)_4$, sowie die Sulfinchloromercuriate, in welchen der Einfluß des schweren Restes Hg_6Cl_{13} so stark überwiegt, daß die Einführung verschiedener Alkyle und die Substitution von N durch S keine nennenswerten Verschiebungen der Stabilitätsgrenzen hervorzubringen vermögen, weshalb alle diese Salze bei gleicher Temperatur in derselben Modification auftreten. (S. Groth, Chem. Krystallographie, I, 383.)

Einen schwerwiegenden Beweis für die Richtigkeit meiner Auffassung dürfte das Verhalten der alkylsubstituierten Ammoniumsalze gegenüber demjenigen der unsubstituierten Salze bilden. Bei der Ersetzung der Wasserstoffe des Ammoniums durch Alkyle erfolgt nämlich eine mehr oder minder bedeutende Verschiebung der Stabilitätsgrenzen, sodaß, wenn z. B. eine Erhöhung der Umwandlungspunkte eintritt, die substituierten Ammoniumsalze bei gewöhnlicher Temperatur in den Modificationen der Natriumsalze erscheinen müssen. Bei Tetramethylammoniumchloroplatinat z. B., das ein verhältnismäßig großes Molekül hat, beträgt z. B. die Verschiebung (nach abwärts) der hexakisoktaëdrischen Modificationsgrenze ca. $58^{\circ}C.$, bei kleinmolekuligen Salzen, z. B. den Nitraten, dürfen daher noch stärkere Verschiebungen erwartet werden. Bei den Nitraten liegen nun solche Verschiebungen tatsächlich vor. Tetramethylammoniumnitrat besitzt bei gewöhnlicher Temperatur eine (nach meiner Beobachtung) bei Zimmertemperatur metastabile ¹⁾ trigonale Modification, deren $(100):(111) = 44\frac{1}{3}^{\circ} - 47\frac{1}{3}^{\circ}$ stark an die trigonale Modification des Natrium- und Kaliumnitrates erinnert; ebenso herrscht Übereinstimmung in den optischen Eigenschaften. Da nach meinen Beobachtungen an den Chloroplatinaten (die später veröffentlicht werden), diejenigen der tertiären Amine relativ höhere Umwandlungspunkte haben, als die der quaternären Ammoniumbasen, ist es sicherlich auch kein Zufall, daß das Triäthylammoniumnitrat eine bei gewöhnlicher Temperatur stabile Modification besitzt, die in Winkeln und Habitus der rhombischen des Kaliumnitrates außerordentlich nahe steht, sodaß sie schon fälschlich als isomorph damit bezeichnet wurde. Wie beim Kaliumnitrat eine Erhöhung der Umwandlungspunkte gegenüber dem Natriumnitrat stattgefunden hat, so auch bei diesen zwei substituierten Nitraten. Der Beweis wird noch verstärkt durch das Verhalten des Tetramethylammoniumchromates, bei welchem durch die Substitution wieder eine so starke Erhöhung eintrat, daß die Stabilitätsgrenze der Modification des Natriumsulfates erreicht wurde, und deshalb beide Salze bei gewöhnlicher Temperatur in übereinstimmender Modification auftreten. Wenn nun diese substituierten Ammoniumsalze, die ihrerseits correspondierende Modification mit den Ammoniumsalzen selber nur bei anderer Temperaturlage besitzen, in Modificationen der correspon-

1) Die bei gewöhnlicher Temperatur stabile Form ist tetragonal. Es sind kurze Prismen, an denen nur noch die Basis ausgebildet ist. Optisch negativ.

dierenden Natriumsalze auftreten können, so müssen die Modificationen dieser Natriumsalze auch dem betreffenden unsubstituierten Ammoniumsalze und damit auch den mit den letzteren isomorphen Kalium-, Rubidium- und Cäsiumsalzen zukommen und eigentümlich sein; und der Unterschied kann sich nur auf die allerdings sehr verschiedenen Temperaturlagen ihrer Stabilität beziehen.

Dadurch gewinnen aber die substituierten Ammoniumsalze, die wegen ihrer reichen, gesetzmäßigen polymorphen Beziehungen und Verschiebungen der Umwandlungspunkte ohnehin schon von großem Interesse sind, eine noch erhöhte Bedeutung für die chemische Krystallographie. Es dürfte sich nach meinen Erfahrungen empfehlen, vor allem die quaternären Salze verschiedener anorganischer Säuren, wie SO_4H_2 , CrO_4H_2 , NO_3H , vom Tetramethyl bis Tetraäthyl mit allen zwischenliegenden gemischten Basen zu untersuchen, sowie die tertiären von den Trimethyl- bis Triäthylsalzen, von secundären und primären Salzen dagegen besonders diejenigen mit höheren Alkylen.

Die Gruppe der Chlorate, mit welcher ich selber zur Zeit beschäftigt bin, dürfte an Reichhaltigkeit vielleicht noch von den Nitraten übertroffen werden; aber auch die Sulfate, deren Polymorphie etwas einfacher sich zu gestalten scheint, dürften die Erwartungen, die Groth in seinem Werke, Chem. Krystallogr. II, 71, ausspricht, vollauf rechtfertigen. Da aber die meisten Sulfate, Nitrate und Chlorate mit Ausnahme der Tetramethylverbindungen in Wasser sehr leicht löslich und besonders die Salze der tertiären Amine etwas zerfließlich sind, so werden diesbezügliche Untersuchungen mit ziemlich großen Schwierigkeiten verbunden sein.

Ob nun die Anfangsglieder der Verticalreihen mit den höheren isomorphe Salzmischungen eingehen können oder nicht, dürfte nach den im Vorausgehenden entwickelten Gedanken davon abhängen, ob die Grenzen der Stabilitätsgebiete ihrer isopolymorphen Modification sich annähernd decken oder nur teilweise oder gar nicht. Ersterer Fall wird nur bei größeren Molekülen zu erwarten sein, in denen der Gewichtsanteil des sich gleich bleibenden Radicals denjenigen der Substituenten bedeutend überwiegt, wie z. B. bei den Metaperjodaten der Alkalien, bei welchen nach einer allerdings noch näher zu prüfenden Angabe Eakle's das Natriumperjodat isomorphe Mischungen mit Kaliummetaperjodat bilden soll.

Im Falle vollständiger oder annähernd vollständiger Congruenz der Grenzen — besonders auch wenn die infolge der Temperaturverschiedenheit auftretende verschiedene Ausdehnung der Punktsysteme keine bedeutende ist — muß lückenlose Mischbarkeit entstehen.

Wenn dagegen, z. B. bei isodimorphen Salzen, nur noch der untere Teil des Stabilitäts- bzw. Metastabilitätsgebietes der relativ höherer Temperaturlage entsprechenden Modification mit dem oberen Teilstücke des-

jenigen der relativ niedrigerer Temperaturlage entsprechenden Modification sich decken, dann muß begrenzte Mischbarkeit, die überdies noch mit der Temperatur sich ändert, bestehen, sodaß bei bestimmten Temperaturlagen, wo nämlich die Deckungsgrenzen überschritten werden, überhaupt keine Mischbarkeit mehr möglich ist.

Wenn, wie in kleineren Molekülen, etwa bei Sulfaten oder Nitraten der Alkalien, die Grenzen der Modificationen durch große Temperaturintervalle getrennt sind, infolge der außerordentlich starken Verlagerung derselben mit Erhöhung des Molekulargewichtes, dann kann überhaupt keine Mischbarkeit mehr möglich sein. Bei den verhältnismäßig großen Molekülen der Chloroplatinate zeigte sich ja schon infolge der Verschiedenheit der Temperaturlage derselben correspondierenden Modification der Mangel an isomorpher Mischbarkeit und das Bestreben, stabilere Systeme in den sogenannten Molekülverbindungen zu bilden.

Berichtigungen.

Seite 534 Zeile 19 bis 16 v. u. lies: $a : \underline{a} = (100) : (100) = 90^{\circ} 27'$

$b : \underline{b} = (0\bar{1}0) : (010) \quad 89 \ 30 \text{ (nicht } 89^{\circ} 40')$

$a : \underline{b} = (100) : (0\bar{1}0) \quad 90 \ 3$

$\underline{a} : \underline{b} = (100) : (010) \quad 89 \ 59$

- 534 - 13 bis 8 v. u. - $\underline{b} : \underline{c} = (010) : (001) \quad 89 \ 37$

$\underline{b} : \underline{c}_1 = (010) : (00\bar{1}) \quad 89 \ 56$

$\underline{b} : \underline{c} = (0\bar{1}0) : (001) \quad 89 \ 57$

$b : \underline{c}_1 = (0\bar{1}0) : (00\bar{1}) \quad 89 \ 55$

$\underline{a} : \underline{c} = (100) : (001) \quad 90 \ 3$

$\underline{a} : \underline{c}_1 = (100) : (00\bar{1}) \quad 90 \ 6$

- 534 - 4 v. u. lies: $\underline{a} : \underline{c} = (\underline{100}) : (\underline{1\bar{1}1}) \quad 54 \ 37$

- 534 - 2 v. u. - $a : o_5 = (\bar{1}00) : (\bar{1}\bar{1}1) \quad 54 \ 39$

- 535 - 1 v. o. - $\underline{a} : o_3 = (100) : (1\bar{1}\bar{1}) \quad 54 \ 29$

- 535 - 3 v. o. - $\underline{b} : o_5 = (010) : (\bar{1}\bar{1}1) \quad 54 \ 56$

- 535 - 6 v. o. - $\underline{c} : o_5 = (1\bar{1}1) : (1\bar{1}\bar{1}) \quad 70 \ 45$

- 540 sind in der Tabelle folgende Symbole einzusetzen:

$(\bar{1}\bar{1}1)$ für o	$(1\bar{1}1)$ für o_4
$(\bar{1}11)$ » o_1	(111) » o_5
$(\bar{1}1\bar{1})$ » o_2	$(1\bar{1}\bar{1})$ » o_6
$(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ » o_3	$(11\bar{1})$ » o_7 .