

---

---

# ANNALEN DER PHYSIK UND CHEMIE.

---

JAHRGANG 1831, VIERTES STÜCK.

---

I. *Von der Wirkung zwischen Platinchlorid und Alkohol, und von den dabei entstehenden neuen Substanzen;*

*von W. C. Zeise.*

Professor der Chemie an der Universität zu Kopenhagen.

(Aus der vom Verfasser übersandten Abhandlung: *De chlorido platinæ et alcohole vini sese invicem permutantibus nec non de novis substantiis inde oriundis commentatio, qua festo academico mense novembri A. 1830 celebrato prolusit Dr. W. C. Zeise etc.* frei und mit einigen Abkürzungen übersetzt.)

---

**W**enn man erwägt, wie kräftig das Chlor auf den Alkohol wirkt, und wie schwach dessen Verwandtschaft zum Platin ist, so kann es sicher nicht auffallend seyn, daß auch das Chlorplatin gewissermaßen das Chlor hierin nachahmt. Der Grund aber und das Ergebniß dieser Einwirkung ist nicht so leicht zu errathen. Denn es lehren die Versuche, welche ich vortragen werde, daß hierbei fast kein Aether, sondern eine neue Substanz, bestehend aus Platin, Chlor, Kohlenstoff und Wasserstoff gebildet wird.

Die älteren Versuche über die Wirkung zwischen dem Alkohol und den Metallchloriden waren alleinig darauf gerichtet, ob sich Aether gewinnen lasse; es ist daher

möglich, daß wir späterhin auch bei andern Chloriden eine ähnliche Wirkungsweise entdecken.

Schon vor fünf Jahren habe ich einige Versuche angestellt, und in den Schriften der K. Gesellschaft zu Kopenhagen für 1825 und 1826 bekannt gemacht, welche den Weg zu dieser Untersuchung eröffneten \*). Diese Versuche handeln indess fast nur von dem sonderbaren schwarzen Pulver, welches bei Einwirkung des Platinchlorürs auf den Alkohol entsteht. Bei weiterer Verfolgung anderer hieher gehöriger Erscheinungen, besonders bei Anwendung des Chlorids statt des Chlorürs, habe ich später mehrere untersuchenswerthe Thatsachen wahrgenommen, von denen ich einige schon vor langer Zeit der K. Gesellschaft mitgetheilt habe; durch Geschäfte und anderweitige Studien abgehalten, habe ich jedoch erst in neuerer Zeit diese Arbeit einigermaßen vollenden können.

#### Haupterscheinungen bei gegenseitiger Einwirkung von Chlorplatin und Alkohol.

Platinchlorür, das ganz frei ist von Chlorid, verändert in mäßiger Wärme den Alkohol gar nicht oder höchst wenig. Wenn es aber im Destillationsgefäße mit Alkohol von 0,823 specif. Gewicht eingekocht wird, so nimmt das anfangs grüngraue Pulver allmählig eine schwarze Farbe an, und die Flüssigkeit wird sehr sauer und nach Aether riechend. Des Aethers ist jedoch so wenig da, daß weder aus der übergegangenen, noch aus der zurückgebliebenen Flüssigkeit irgend eine Spur von ihm durch Zusatz von Wasser abgeschieden werden kann. Die Flüssigkeit über dem schwarzen Pulver ist fast ganz farblos.

Nimmt man Platinchlorür, dem, wegen unvollkommener Röstung, noch etwas Chlorid beigemischt ist, sind die Erscheinungen anders. Denn kaum ist der Alkohol zugesetzt, so macht sich die Einwirkung durch einen leicht

\*) Eine kurze Anzeige von diesen Versuchen findet sich in diesen Annal. Bd. IX (85) S. 632. P.

wahrnehmbaren Aethergeruch bemerklich, und nach drei oder vier Tagen ist das Chlorid, ohne Anwendung aller Wärme, in ein schwarzes Pulver verwandelt. Die darüberstehende Flüssigkeit hat indess eine braune Farbe angenommen. Wenn dieselbe, nach Absonderung von dem Pulver, zur Hälfte überdestillirt wird, setzt sie noch eine große Menge jenes schwarzen Pulvers ab.

Löst man auf gewöhnliche Weise bereitetes Platinchlorid in der zehnfachen Gewichtsmenge eines Alkohols von angegebener Stärke, zieht die filtrirte Flüssigkeit über gelindem Feuer bis auf ein Sechstel ab, und prüft den stark gefärbten und noch viel Platin enthaltenden Rückstand mit Salmiak; so findet man in ihm keine Spur mehr von Platinchlorid, und obgleich sich bald mehr, bald weniger von dem schwarzen Pulver absetzt, läßt sich doch nur durch den Geruch etwas Aether wahrnehmen. Zu bemerken ist jedoch, daß in der übergegangenen, wie in der zurückgebliebenen Flüssigkeit eine große Menge freier Chlorwasserstoffsäure vorhanden ist.

Setzt man der Masse im gehörigen Verhältnisse Chlorkalium hinzu und dampft die Mischung ein, so entsteht das entzündliche Salz, das ich für die Folge *entzündliches Kali-Platin-Salz* nennen werde. Es bildet gelbe, sehr schöne Krystalle. Ein ähnliches Salz erhält man, wenn man statt des Chlorkaliums Chlorammonium nimmt. Die braune Flüssigkeit, für sich abgedampft, hinterläßt eine formlose, gleichfalls braune Masse, in der jedoch gelbe und schwarze Theilchen zu unterscheiden sind. In stärkerer Hitze schwillt diese Masse heftig auf, dabei einen entzündlichen Rauch und Chlorwasserstoffsäure ausstossend; endlich, noch nicht beim Glühen des Gefäßes, fängt die Masse Feuer, und es bleibt schwammiges Platin von silberweisser Farbe zurück. Diese Masse will ich, der Kürze wegen, *rohes entzündliches Chlorid* nennen, die Flüssigkeit aber: *rohe Flüssigkeit*.

Wenn dies rohe entzündliche Chlorid, durch vor-

sichtige Abdampfung bereitet, mit Wasser macerirt wird, so löst sich zwar viel davon auf; allein immer bleibt eine braune schleimige Masse zurück. Dieser Platinabsatz enthält, wie oft man ihn auch waschen mag, viel Chlor, und außerdem Kohlen- und Wasserstoff. Denn, wenn man ihn in einer Glasschale erhitzt, haucht er Chlorwasserstoffsäure aus, und endlich, bei verstärktem Feuer, hinterläßt er Platin. Mit Königswasser erwärmt, löst sich eine große Menge von ihm, während eine andere braune Substanz, die wie geschmolzenes Harz in der Flüssigkeit herumschwimmt, diesem Lösemittel widersteht. Untersucht man, nach vollbrachter Digestion, diese Masse, so zeigt sie sich bröcklich und entzündlich; in einer Glasschale erwärmt, schwillt sie außerordentlich auf, verglüht dann schnell, und hinterläßt sehr schwammiges Platin.

Dieser Rückstand des rohen Platinchlorids entstehen zum Theil ohne Zweifel aus dem durch die Verdampfung zersetztem reinen Chlorid; zum Theil scheinen sie aber durch Chlorwasserstoffsäure gelöst in der rohen Flüssigkeit vorher befindlich gewesen zu seyn.

Wird die gelbbraune Flüssigkeit von der Maceration des rohen Chlorids abermals zur Trockne verdampft, so zeigt der Rückstand eine gelbe oder gelbbraune Farbe, besonders, wenn man sie durch Abwaschen mit etwas Wasser von der beigemengten sehr löslichen braunen Substanz befreit. Durch eine größere Menge Wasser löst sich diese Masse mit gelber Farbe auf, doch bleiben immer braune Theilchen zurück. Dampft man diese Lösung, neben kaustisches Kali gesetzt, im Vacuo abermals ein, so erhält man die Substanz, welche ich weiterhin unter dem Namen: *entzündliches Platinchlorid*, beschreiben werde, so rein als es auf diese Weise möglich ist.

Verdampft man gleich anfangs die rohe Flüssigkeit ohne Erwärmung im Vacuo, so läßt sich daraus eine größere Menge des reineren Chlorids ausziehen, aber

auch hier geht beim Verdampfen viel in jene braune unlösliche Substanz über.

Bevor ich zur weiteren Untersuchung dieser Verbindung übergehe, muß ich noch Einiges von der Wirkung des Chlorids auf den Alkohol sagen. Aus allen Versuchen, die ich hierüber angestellt habe, geht hervor, daß, ehe das Chlorid ganz verschwindet, immer etwas von jenem schwarzen Absatz gebildet wird; allein dennoch halte ich die Erzeugung desselben nicht für wesentlich zur Zersetzung des Chlorids. Denn die Menge desselben ist nach den Umständen verschieden, sehr gering bei einem vom Chlorür ganz freiem Chlorid, größer aber bei einem damit verunreinigten.

Chlorid, das auf gewöhnliche Weise so weit eingedickt ist, bis keine Chlorwasserstoffsäure mehr fortgeht, enthält immer viel Chlorür, das größtentheils, mittelst des Chlorids, nicht bloß vom Wasser, sondern auch vom Alkohol aufgenommen wird. Von einem solchen Chlorid wird, vor seiner gänzlichen Umwandlung, der vierte oder zuweilen der dritte Theil als jenes schwarze Pulver abgesetzt. Wendet man aber Chlorid an, das, zuletzt neben kaustischem Kali, im Vacuo eingedampft worden, so wird noch nicht der hundertste Theil in jenen Absatz verwandelt. Damit aber dieß geschehe, darf man nicht mehr Alkohol als nöthig ist anwenden, und beim Abziehen der Flüssigkeit eine gewisse Concentration nicht überschreiten. Denn selbst das entzündliche Chlorid wird vom Alkohol zerstört, so daß es jenen Absatz fallen läßt.

Hieraus wird also wahrscheinlich, daß jener Absatz entweder aus dem eingemengten Chlorür entsteht oder aus der Zersetzung des entzündlichen Chlorids durch den überschüssigen Alkohol.

Obgleich das vorhin angegebene Verhältniß von Alkohol meistens zu dieser Operation hinreichend ist, so wird doch zuweilen eine größere Menge erforderlich. In

einigen Fällen war das Chlorid so hartnäckig, daß es drei bis vier Mal mit der angegebenen Menge frischen Alkohols gekocht werden mußte. Alsdann wurde zuweilen, doch nicht immer, durch einen Zusatz von Wasser die Zersetzung beschleunigt. Die Ursache dieser Hartnäckigkeit habe ich zwar nicht genügend ermitteln können; doch ist zu bemerken, daß sie weder der Chlorwasserstoffsäure, noch der Salpetersäure, noch der verschiedenen Menge von Wasser allein zugeschrieben werden kann.

#### Verpuffender Platinabsatz.

Wäscht man den schwarzen Absatz, der aus der Einwirkung des Alkohols auf das Platinchlorid entsteht, mit heißem Wasser, dem man auch etwas kaustisches Kali hinzusetzen kann, bis die ablaufende Flüssigkeit kein Chlor mehr enthält, und trocknet ihn darauf im Vacuum, so zeigt er folgende Eigenschaften. Er erscheint theils als Pulver, theils als Flocken, ist völlig schwarz und ohne Geruch. Beim Reiben nehmen einige Theile Metallglanz an, andere bleiben erdig. In einem passenden Gefäß erwärmt, explodirt er bald, wobei er einige Funken wirft, und einen Knall giebt, der zwar immer schwächer ist, als der von einer gleichen Menge Knallgold, ihm aber doch zuweilen ziemlich nahe kommt. Nach der Explosion hat er eine graue Farbe und ein metallisches Ansehen.

Legt man ein Wenig dieser Substanz auf ein mit Alkohol benetztes Papier, so giebt sie bald eine schwache Explosion, wobei der Alkohol meistens entzündet wird. Wasserstoff auf dieselbe geleitet, entzündet sich bald. Wenn aber diese Masse schon verpufft hat, erglüht sie zwar noch mit Alkohol, bringt aber keine Flamme mehr hervor. Die Verpuffungskraft scheint mit der Zeit abzunehmen, das Vermögen den Alkohol zu entzünden bleibt aber.

Auf Veranlassung dessen, was Edmund Davy, Döbereiner und ich über die verschiedenen den Alkohol entzündenden Platinpräparate bekannt machten, hat Liebig \*) einige Versuche angestellt, aus denen hervorzugehen scheint, daß das Platinchlorür, wenn man es in Aetzkali-Lauge löst und mit Alkohol kocht, ein schwarzes Pulver absetzt, das, obgleich metallischem Platin ganz ähnlich, dennoch unter Zutritt der Luft mit Alkohol erglüht, ja mehrere entzündliche Substanzen absorbiert, und selbst im Vacuo zurückhält, weshalb es zuweilen zum Explodiren geeignet gefunden wird.

Hieraus wird es glaublich, daß der in meinen Versuchen gebildete Absatz nichts anderes als metallisches Platin sey, der auf eine besondere Weise mit Alkohol oder einem andern Körper dieser Art verunreinigt ist. Und so mag es sich auch zuweilen verhalten; der Absatz aber, den ich meistens auf die angezeigte Art erhalten habe, zeigte sich sehr ähnlich einer wirklichen chemischen Verbindung aus Platin, Sauerstoff, Kohlen- und Wasserstoff, der metallisches Platin beigemischt ist. Denn mehrere Portionen dieser Substanz sah ich explodiren, obgleich sie vor der Austrocknung mit Wasser gekocht waren, und also den Alkohol oder Aether, wenn er ihnen beigemischt war, verloren haben mußten.

Zuweilen habe ich auch beobachtet, daß jener Absatz zum Theil in concentrirter Chlorwasserstoffsäure löslich ist. Als ich ferner eine geringe Portion dieses Körpers, mit vieler Kieselerde vermischt, in einer Glasröhre verbrannte, so daß die dabei entstehenden flüchtigen Körper gesammelt und untersucht werden konnten, habe ich nicht wenig Gas erhalten, das nur aus Kohlensäure bestand und etwas Wasser, obgleich die Mischung zuvor durch siedendes Wasser in derselben Röhre vorsichtig ausgetrocknet worden war.

Hiezu kommt noch, daß das entzündliche Platinchlor

\*) Diese Annal. Bd. XVII. S. 101.

rid, wenn es mit Kali oder Magnesia digerirt wird, ein schwarzes Pulver absetzt, welches zwar gewöhnlich stärker explodirt, im übrigen aber jenem ersten, durch Alkohol erzeugten Absatz so ähnlich ist, daß es von diesem nur durch das in größerem oder geringerem Verhältniß beigemischte metallische Platin abzuweichen scheint.

Wie mir scheint, ist die Verbindung aus Platinoxid und Kohlenwasserstoff gewissermaßen dem Knallgold, d. h. der Verbindung von Goldoxyd und Stickwasserstoff ähnlich. Denn ohne Zweifel muß das Platinoxid zu den negativen Substanzen gerechnet werden, der Doppelt-Kohlenwasserstoff aber zu den positiven, wie mehrere Chemiker sich bemüht haben zu erweisen, und auch daraus hervorgeht, daß er, nach Serullas's Versuchen \*), sich mit der Schwefelsäure zu einer Art Weinöl verbindet.

Wenn dem aber so ist, sieht man leicht, wie auch durch die Wirkung des schwefelsauren Platinoxids auf den Alkohol dieselbe Substanz entstehen könne. Denn gleichwie zwischen den Metallsalzen und Chlormetallen eine unzweifelhafte Aehnlichkeit vorhanden ist, so findet auch eine solche zwischen dem Weinöl und dem Chloräther statt. Daher ist es auch nicht wunderbar, daß der von Edm. Davy \*\*) entdeckte Körper dieselben Eigenschaften zeigt, wie jener Absatz, von dem ich vorhin gesprochen habe. Denn dieser entsteht durch die Erzeugung oder Zersetzung des Chloräthers, jener durch die des Weinöls.

Was die Wirkung dieser Präparate auf den Alkohol und Wasserstoff betrifft, so zweifle ich nicht, daß hierbei dieselbe Kraft wirke, wie beim reinen Platin, so daß, hinsichtlich dieser Eigenschaft, der ganze Unterschied

\*) *Ann. de chim. et de phys. T. XXX. p. 152.* (Eigentlich ist es wohl Hennel, der diese Entdeckung machte; Serullas hat die Verbindung nur genauer untersucht. Man sehe diese *Ann. Bd. IX. (85.) S. 12. P.*)

\*\*) *Schweigger's Journ Bd. XXXI. S. 340.*



zwischen dem von Liebig dargestellten Platinpulver und dem nach meiner Methode bereiteten Absatz vielleicht darauf zurückkommt, daß dieses, wenn es gehörig bereitet ist, mit Alkohol nicht bloß zum Erglühen kommt, sondern diesen auch entzündet.

Soll es aber diese Eigenschaft zeigen, so muß es von allem Chlor befreit seyn. Es bleiben aber immer Spuren von Chlor zurück, wenn man zu der Bereitung weniger als die gehörige Menge Alkohols anwendet, oder die Digestion nicht lange genug fortsetzt, oder endlich die Aussüßung nachlässig betreibt. Davon scheint es auch herzurühren, daß Liebig in dem bloß mit Alkohol bereiteten Absatz, bei Erhitzung in einem Strom von Wasserstoffgas, Spuren von Chlor wahrgenommen hat. Hat man den Absatz, von dem die Rede ist, gehörig bereitet, so leidet er, wegen seiner Eigenschaft zu verpuffen, gar nicht einmal den angeführten Versuch; es sey denn, man wendete ihn schon verbrannt an.

Wegen der Unbeständigkeit dieser Substanz habe ich eine genauere Analyse derselben unterlassen. Denn immer führt sie, wie schon gesagt, metallisches Platin mit sich, und zwar in veränderlicher Menge; auch scheint sie sogar beim Waschen eine Veränderung zu erleiden, da sie beständig Luftblasen ausstößt, auch wenn das Wasser zuvor gekocht worden war. Zuweilen habe ich beobachtet, daß das Verpuffungsvermögen mit der Zeit verschwindet, die Fähigkeit den Alkohol zu entzünden aber bleibt. Zuweilen verpufft der frisch bereitete Absatz nicht einmal, sondern verknistert nur, und dennoch war er häufig mehr geeignet den Alkohol zu entzünden \*).

\*) Zur Entzündung des Alkohols habe ich ihn oft auf folgende Weise am besten erhalten. Ein Theil Platinchlorür, das durch mäßiges Glühen bereitet, also nicht ganz frei von Chlorid war, wurde mit etwa 8 Th. Alkohol von 0,819 spec. Gewicht wohl geschüttelt, die Mischung in eine Retorte gethan, und, nach Hinzufügung von noch 4 Th. desselben Alkohols, erstlich der Di-

## Entzündliches Platinchlorid.

Zur Bereitung dieser Substanz habe ich vorhin eine Methode angegeben, deren Anführung ich für nöthig hielt, um die Umwandlung des Chlorids zu erläutern. Wünscht man indess diesen Körper von allem Fremdartigen zu befreien, so dafs er zu einer genaueren Untersuchung geeignet wird, so mufs man einen andern Weg einschlagen. Am besten ist es, denselben aus dem *entzündlichen Platin-Ammoniak-Salz* (einer weiterhin beschriebenen Verbindung des entzündlichen Platinchlorids mit Chlorammonium) abzuscheiden, was auf folgende Weise geschieht. Der gesättigten Lösung dieses Salzes in Wasser setze man eine gleichfalls concentrirte Lösung von Platinchlorid hinzu, so lange als noch gewöhnliches Chlorplatin-Ammoniak niederfällt. Den entstandenen Niederschlag sondere man schnell ab, und verdampfe die abfiltrirte Flüssigkeit langsam im Vacuo, anfangs über Schwefelsäure allein, später auch gemeinschaftlich über dieser und kaustischem Kali. Es bleibt eine Masse zurück, die theils wie eingetrocknetes Gummi aussieht, theils aus kleinen Krümchen besteht, aber eine und dieselbe Substanz darstellt. Das entzündliche Platin-Ammoniak-Salz ziehe ich bei dieser

gestion und dann der Destillation unterworfen, bis die anfangs braune Flüssigkeit, unter heftigem Aufschäumen und Ablagern eines schweren Pulvers (wobei sie heftig aufstößt), erstlich grün und dann gelb geworden und meistens der dritte Theil der Flüssigkeit in die Vorlage übergegangen war. Hierauf wurde die Flüssigkeit abgossen, und das Pulver sorgfältig abgewaschen und im Vacuo getrocknet. Beim Gebrauche mufs dieser Körper trocken, auch bei Benetzung mit dem Alkohol von der Luft nicht ausgeschlossen seyn.

Wegen der oben angegebenen Hindernisse ist es sehr schwierig, eine Methode anzugeben, wodurch man ihn immer mit der Fähigkeit zu explodiren begabt erhalten könne; jedoch verfehlt man seinen Zweck selten, wenn man ihn aus dem entzündlichen Chlorid oder aus dem entzündlichen Platin-Kali-Salz durch Digestion mit einem Ueberschufs von kaustischem Kali zu bereiten versucht.

Operation dem entzündlichen Platin-Kali-Salz vor, weil das gemeine Platin-Kali-Salz löslicher ist in Wasser als das gemeine Platin-Ammoniak-Salz.

So bereitet enthält es immer etwas von dem gemeinen Platin-Ammoniak-Salz (der Verbindung von Chlorammonium und Platinchlorid), weil dieses nicht ganz unlöslich ist; auch vermeidet man nicht leicht einen Ueberschufs entweder vom hinzugefügten Chlorid, oder vom entzündlichen Platin-Ammoniak-Salz, das zersetzt werden soll. Wenn man indess die Lösungen gehörig concentrirt anwendet, und beim Eintröpfeln möglichst genau verfährt, so ist dieser Umstand von keinem Belange. Auch kann man nöthigenfalls den Ueberschufs des Chlorids oder des entzündlichen Platin-Ammoniak-Salzes durch Waschen mit kleinen Mengen Wassers fortschaffen. Und wenn man dann die Masse mit neuen Portionen Wasser digerirt, kann man das reine entzündliche Chlorid ausziehen, während das gemeine Platin-Ammoniak-Salz zurückbleibt. Zu bemerken ist, dafs das entzündliche Chlorid, welches man auf diese Weise auszieht, weniger durch die Verdampfung zerstört wird, als das, welches man unmittelbar aus der rohen Flüssigkeit bereitet hat, so dafs man es unversehrt abermals im Vacuo abdampfen kann. Diese Verschiedenheit scheint davon herzurühren, dafs das entzündliche Chlorid durch seine Verbindung mit einem andern Chlorid von den Körpern befreit wird, die in der rohen Flüssigkeit seine Zersetzung bewirken.

Das reine entzündliche Chlorid ist sehr blaß citrongelb, wird aber, besonders im Lichte, braun und dann schwarz. An der Luft wird es nicht feucht, löst sich selbst im Wasser ziemlich schwer. Auch in Alkohol scheint es sich nur schwierig zu lösen, wenn nicht etwa freie Säure vorhanden ist, wie in der rohen Flüssigkeit in der es in weit größerer Menge gelöst enthalten ist als es im Alkohol allein möglich wäre. Die Lösungen in diesen Flüssigkeiten haben übrigens eine gelbe Farbe.

Der trocknen Destillation unterworfen, giebt es, unter mäsigem Aufbrausen, viel Gas, bestehend aus Chlorwasserstoffsäure und Kohlenwasserstoff. Die zurückbleibende schwarze Masse verwandelt sich, beim Verbrennen an der Luft, in metallisches Platin, wobei sie wie Kohle verglimmt. Bringt man die unzersetzte Masse über offenes Feuer, so entflammt sie sich leicht.

Die wässrige Lösung wird beim Erhitzen, wenigstens wenn sie zu sieden anfängt, schnell trübe und setzt metallisches Platin ab, so dafs nach kurzer Zeit des Kochens nur wenig Metall gelöst bleibt. Wenn man diese Zersetzung in einem pneumatischen Apparate vornimmt, bemerkt man, dafs sich eine grofse Menge entzündlicher Luft, vermuthlich Kohlenwasserstoff, entwickelt. Die Flüssigkeit in der Vorlage enthält weder Aether noch Alkohol, riecht aber stark nach Chlorwasserstoffsäure.

Auch freiwillig oder in mäsigter Wärme zersetzt sich diese Flüssigkeit, so dafs sie nach einigen Tagen, durch Ablagerung einer braunen schleimigen Materie, fast farblos wird; Zutritt von Licht scheint diese Zersetzung zu beschleunigen.

Wenn die Lösung viel Chlorwasserstoffsäure enthält, wird sie nicht einmal durch's Sieden zerstört, was aus der Entstehungsart des entzündlichen Chlorids leicht begreiflich ist.

Vermischt man die Lösung des entzündlichen Chlorids mit Magnesia und schüttelt die Mischung gelinde, so erhält man anfangs einen schleimigen braungrauen Absatz, der späterhin schwarz und pulverförmig wird. Wird dieser Platinabsatz, nachdem er durch verdünnte Salpetersäure von der beigemengten Magnesia befreit, darauf gut ausgewaschen und unter der Luftpumpe getrocknet worden ist, erhitzt, so giebt er eine starke Explosion.

Mit kaustischem Kali vermischt, setzt die Lösung des entzündlichen Chlorids nach einigen Tagen eine braungraue, gleichfalls schleimige Masse ab; es bleibt aber ein

grofser Theil des Metalls gelöst, der nur mittelst Erwärmung gefällt werden kann.

Setzt man das kaustische Kali in Ueberschufs hinzu und erwärmt darauf die Flüssigkeit, so erscheint ein schwarzer pulverförmiger Niederschlag, dem jedoch meistens einige metallische Schüppchen beigemischt sind. Leicht zu beobachten ist, dafs auch bei dieser Zersetzung Gas aus der Flüssigkeit entweicht, jedoch in geringerer Menge, als bei der blofs durch Wärme bewirkten Zerstörung. Das schwarze Pulver, gehörig gewaschen und getrocknet, ist gröfstentheils erdig, explodirt über Feuer heftig und entzündet Alkohol.

Wendet man hierzu einen pneumatischen Destillationsapparat an, so bemerkt man an der übergegangenen Flüssigkeit einen Geruch, der einigermaßen an den des Talgs erinnert. Denselben Geruch habe ich auch bei einigen andern, mit dem entzündlichen Chlorid angestellten Operationen wahrgenommen. Wahrscheinlich rührt dieser Geruch von derselben Ursache her, wie der, welchen Liebig an der kaustischen Kalilauge wahrnahm, welche in einem leicht verschlossenen Gefäfs neben einer kleinen Menge mit Alkohol benetztem Platins einige Tage lang gestanden hatte \*). Bei der trocknen Destillation des entzündlichen Chlorids habe ich, durch Reagenzien, nichts bemerkenswerthes auffinden können, weder in der übergegangenen Flüssigkeit, noch in der zurückgebliebenen Masse.

Tröpfelt man salpetersaures Silberoxyd in die Lösung des entzündlichen Chlorids, so entsteht ein reichlicher Niederschlag, der zwar weifs ist wie Chlorsilber, aber etwas in's Gelbe fällt, und mehr pulverförmig als flockenförmig ist. Nach genau angestellter Fällung läfst sich die Flüssigkeit leicht klar abfiltriren; hat man aber vom salpetersauren Silberoxyd zu viel oder zu wenig hinzugesetzt, so läuft sie trübe durch. Nach der Fällung hat die Flüssigkeit fast dieselbe Farbe wie zuvor. Einige

\*) Diese Ann. Bd. XVII. S. 106.

Minuten sich selbst überlassen, wird die Flüssigkeit abermals trübe und in kurzer Zeit setzt sie eine große Menge eines schwarzen Pulvers ab. Sondert man daher den vom salpetersauren Silberoxyd erzeugten Niederschlag nicht schnell ab, so enthält er viel von dem Platinabsatz, welcher indess zurückbleibt, wenn man den Niederschlag mit Ammoniakflüssigkeit digerirt. Die Färbung und das pulverförmige Ansehen des Chlorsilbers scheint davon herzurühren, daß mit ihm gleich vom Anfange etwas von diesem Platinabsatz niederfällt.

Wenn man, nach rascher Fällung und Filtration, die klare Flüssigkeit erwärmt, so zeigen sich ganz die Erscheinungen, welche bereits erwähnt wurden, nur daß die Zersetzung noch schneller vor sich geht. Schüttet man, nachdem hiedurch alles Platin entfernt ist, abermals salpetersaures Silberoxyd hinein, so fällt aufs Neue eine Portion Chlorsilber nieder. Hieraus erbellt, *daß in dieser Verbindung ein Theil des Chlors auf eben die Weise wie in den Chlormetallen vorhanden ist, ein anderer Theil aber auf die Art wie in dem Chloräther und Chlorwasserstoffäther, Verbindungen, in denen erst nach ihrer Zerstörung der Chlorgehalt zu entdecken ist.* Darnach wird es sehr wahrscheinlich, *daß das entzündliche Chlorid eine Verbindung ist von Platinchlorid und Kohlenwasserstoff.*

In wiefern diese Theorie mit der Analyse des entzündlichen Platin-Kali-Salzes übereinstimmt, sobald man außer dem Chlorür und dem Chlorid noch ein drittes Chlorplatin annehmen will, wird man in dem Folgenden sehen.

Ich habe viele Versuche angestellt, in der Absicht das vorausgesetzte Kohlenwasserstoffchlorid vom Platinchlorid ganz zu trennen. Diefes scheint jedoch nicht anzugehen, was ein Versuch mit Schwefelwasserstoff hinlänglich beweisen wird.

Denn, wenn man Schwefelwasserstoffgas durch eine

Lösung des entzündlichen Chlorids \*) leitet, tritt bald eine Erscheinung auf, welche auf die Zersetzung der ausgeschiedenen Substanz deutet. Denn so wie der Schwefelwasserstoff in die Lösung einströmt, entsteht ein reichlicher Niederschlag von gelber Farbe, und man bemerkt ein Gas in der Flüssigkeit. Nach vollbrachter Fällung ist die Flüssigkeit ganz entfärbt. Der Niederschlag fängt schon in der Flüssigkeit an seine gelbe Farbe zu ändern, und, wenn er auf ein Filtrum gebracht und gewaschen wird, nimmt er eine schwarze Farbe an. Trocknet man diesen Körper schnell im Vacuo und erhitzt ihn dann, so verprasselt er unter Funkenwerfen. Diefs muß unzweifelhaft einer aus der Zersetzung des Chlorkohlenwasserstoffs entstandenen Substanz zugeschrieben werden. Erwärmt man ihn in einer retortenähnlichen Röhre, so bemerkt man, vor seiner Verpuffung, eine Entwicklung von Schwefel und schwefeliger Säure.

Die vom gelben Niederschlag abgesonderte Flüssigkeit habe ich der Destillation unterworfen; allein dabei nichts anderes auffinden können, als Chlorwasserstoffsäure, die etwas Chlorplatin enthielt.

Ich habe auch Schwefelwasserstoff-Kali angewandt, in der Absicht, den Chlorkohlenwasserstoff dadurch in Chlorkalium zu verwandeln. Ich gewahrte aber bald, daß das entzündliche Chlorid nur wenn viel freie Säure vorhanden war ziemlich bald vom Schwefelwasserstoff-Kali gefällt wurde, weshalb ich mir von diesem Versuch nichts versprach, und nicht länger bei ihm verweilte. Zu bemerken ist jedoch, daß der hiebei entstehende Niederschlag braun war, bald schwarz wurde, und erwärmt auch verprasselte. Die abgesonderte Flüssigkeit schien, außer Chlorkalium und freier Chlorwasserstoffsäure, etwas essigsaures Kali zu enthalten.

\*) Bemerken muß ich, daß ich zu den folgenden Versuchen nicht immer ganz reines entzündliches Chlorid anwandte; indess würde reines sich ohne Zweifel ganz eben so verhalten haben.

Ich habe auch meine Zuflucht zu den Metallen genommen, die auf nassem Wege das Platin fällen, in der Hoffnung, daß das dabei entstehende entzündliche Chlorid des angewandten Metalls ein neues Licht über die Natur der vorausgesetzten Verbindung werfen würde.

Als ich aber z. B. Kupfer in die Lösung des entzündlichen Chlorids stellte, bemerkte ich, aufser der Fällung einer schwarzen Substanz, zugleich ein gelindes Aufbrausen in der Flüssigkeit, so daß ich argwöhnen mußte, der abgeschiedene Körper sey auch hier zersetzt worden. Als ich hernach den schwarzen Niederschlag erhitze, verpuffte er ebenfalls. In der Flüssigkeit war nichts als Kupferchlorid zugegen.

Bringt man statt des Kupfers Quecksilber in die Lösung, so erhält man dieselben Erscheinungen, nur daß ein Theil des Quecksilbers in Amalgam übergeht.

Nicht bloß bei dieser Fällung, sondern auch bei andern Versuchen, bei denen ich die Abscheidung des Chlorkohlenwasserstoffs beabsichtigte, habe ich oft einen Geruch nach Aether wahrgenommen, jedoch nicht immer, auch nicht in solcher Menge, daß eine weitere Untersuchung möglich gewesen wäre.

Obgleich aus diesen Versuchen nicht unmittelbar hervorgeht, daß das Platin das einzige zur Bildung dieser neuen Verbindung geeignete Metall sey, so scheint doch so viel gewiß, daß es hiebei auf eine eigenthümliche Weise wirkt.

#### Entzündliches Platin-Kali-Salz.

Es ist bekannt, daß das Chlorkalium, wie das Chlorammonium, mit dem Platinchlorür eine in Wasser lösliche Verbindung giebt. Beide Verbindungen, welche vor einigen Jahren von G. Magnus \*) sorgfältig untersucht wurden, bilden rothe Krystalle, die von Alkohol gar nicht  
oder

\*) Diese Annal. Bd. XIV. (90.) S. 239.



oder sehr schwer gelöst werden. Als sich daher in den, S. 499., genannten Versuchen gelbe in Alkohol sehr lösliche Krystalle erzeugten, war es leicht einzusehen, daß das entzündliche Chlorplatin sich unverändert mit dem Chlorkalium verbunden habe \*).

Das entzündliche Platin-Kali-Salz bildet unter geeigneten Umständen sehr schöne Krystalle \*\*), oft von der Länge eines halben Zolls und darüber. Sie sind citronfarbig, fast ganz durchsichtig. Mit der Zeit aber, besonders unter dem Zutritt von Luft und Licht, überziehen sie sich nach und nach mit einer schwarzen undurchsichtigen Kruste. In sehr trockner Luft verlieren sie auch etwas Wasser. Im Vacuo über Schwefelsäure werden sie bald opak; doch verlieren sie erst nach Zerreibung ihr Krystallwasser gänzlich.

Nahe bei der Siedhitze des Wassers verlieren sie an der Luft dieselbe Wassermenge, wie bei langer Aufbewahrung im Vacuo.

Der Geschmack dieses Salzes ist metallisch, zusammenziehend und lange anhaltend. Es röthet Lackmuspapier. Seine Lösungen sind gelb. In mäßiger Wärme erfordert es zu seiner Lösung das fünffache Gewicht Wasser, vom Alkohol etwas mehr.

In offenem Gefäße erhitzt, wird es (vermuthlich bei nicht mehr als 200°) bald schwarz; bei stärkerem Feuer erscheint Chlorwasserstoffgas, vermischt mit entzündlichem Gase (wie beim entzündlichen Chlorplatin für sich); und endlich, nach geschehener Verbrennung wird das Ganze

\*) Man vergleiche Jahresbericht von J. Berzelius, Jahrg. No. 9., deutsche Uebersetzung, S. 162. (oder diese Annalen, Bd. XVI. (92.) S. 82.).

\*\*) Professor G. Forchhammer, der auf meine Bitte die Krystallform untersuchte, fand sie hemiprismatisch. Die Neigung zwischen den Säulenflächen betrug  $103^{\circ} 58'$ , die zwischen den Säulenflächen und der Endfläche  $112^{\circ} 5'$ . Die größte Abweichung bei der ersten Messung betrug  $10'$ .

in eine graue Masse verwandelt. Wendet man hierbei das Salz wasserfrei an, so bemerkt man kein Aufbrausen. Aus dem grauen Rückstand zieht Wasser nicht blofs Chlorkalium aus, sondern auch, selbst wenn man sehr starkes Feuer gegeben hat, etwas Platin-Kali-Salz, so dafs die Zersetzung durch blofses Glühen keinen Nutzen für die Analyse dieses Salzes hat.

Als ich das Salz in einem pneumatischen Destillationsapparate der Siedhitze des Wassers aussetzte, so lange als noch Wasser fortging, konnte ich hernach bei stärkerem Feuer keine Spur von Feuchtigkeit mehr wahrnehmen. Aber es ist sehr schwer, das Salz in einer Retorte so auszutrocknen. Ja öfters, wenn ich den Versuch mit verschiedenen Portionen des Salzes anstellte, welche ich für gut getrocknet hielt, erschien eine grofse Menge Feuchtigkeit gerade in demselben Momente, als, bei steigender Wärme, die chemische Zersetzung der Masse anging, so dafs ich nicht zweifle, dafs eine gewisse Portion des Wassers auf solche Art dem Salze innewohnt, dafs es nur erst bei anfangender Zersetzung ausgetrieben werden kann. Denn, wenn man nicht das zuvor getrocknete Salz schnell in eine Retorte schüttet, lange Zeit der Siedhitze des Wassers aussetzt, und den dabei sich zeigenden Beschlag zu wiederholten Malen fortnimmt, kommt immer, wenn stärkere Hitze angewandt wird, wodurch die Masse schwarz wird, endlich Feuchtigkeit zum Vorschein. Diefs scheint mir, wenn ich nicht irre, eine auffallende Anziehungskraft des trocknen Salzes zum Wasser zu beweisen. Hiebei ist noch zu bemerken, dafs unter den Producten der Zersetzung des Salzes keine beträchtliche Spur von Aether zum Vorschein kommt, wenn man das Feuer erst nach gänzlicher Vertreibung des Wassers verstärkt, sonst aber wird der Geruch nach Aether merklich.

Vielleicht ist es nicht überflüssig hinzuzusetzen, dafs die Masse, wenn sie bei Ausschlufs der Luft zersetzt

wird, sich nicht entzündet, und mit der Gasentwicklung (Chlorwasserstoffsäure und Kohlenwasserstoff) immer aufhört, bevor die Temperatur die Rothglühhitze erreicht hat.

In Wasser gelöst, erleidet das entzündliche Platin-Kali-Salz dieselbe Veränderung wie das entzündliche Chlorplatin für sich, nur dafs es, bei mäfsiger Wärme, weniger rasch zerstört wird. Auffallend ist es, dafs dieses Salz, obgleich es in fester Gestalt eine Temperatur von  $100^{\circ}$  erleidet und dabei nur Wasser ausgiebt, dennoch in Wasser gelöst schon bei ungefähr  $90^{\circ}$  in seine Bestandtheile zerfällt. Es bleibt jedoch immer etwas Platin gelöst.

Recht bemerkenswerth ist hier vor Allem die Wirkung der Chlorwasserstoffsäure. Denn, wenn man eine gewisse Portion dieser Säure zu der Lösung des entzündlichen Salzes setzt, ist selbst nach langem Kochen kein Zeichen von Zersetzung sichtbar. Dadurch geschieht es auch, dafs die Krystalle dieses Salzes Farbe und Glanz lange behalten, sobald sie mit Chlorwasserstoffsäure unreinigt sind.

Schwefelsäure oder Salpetersäure üben fast dieselbe Wirkung auf die Lösung aus; doch ist zu bemerken, dafs bei Anwendung von Salpetersäure kein gemeines Platin-Kali-Salz ( $\text{PtCl}^{\dagger} + \text{KCl}^2$ ) gebildet wird.

Ein reichlicher Zusatz von Chlorkalium scheint bisweilen die Zersetzung zu verzögern.

Kaustisches Kali, der Lösung des entzündlichen Platin-Kali-Salzes zugemischt, scheint anfangs keine Veränderung zu bewirken. Nach etwa 20 Minuten scheidet sich aber jene braune schleimige Masse (S. 508.) ab, und die Flüssigkeit wird fast ganz entfärbt. Wenn man die Flüssigkeit nach dem Zusatz des Kali's sogleich erwärmt, so bemerkt man ganz dieselben Erscheinungen, wie beim entzündlichen Chlorplatin (S. 509.), so dafs man auch auf diesem Wege jenen explodirenden Niederschlag bereiten kann.

Ammoniakflüssigkeit übt hier eine sonderbare Wirkung aus. Denn so wie man etwas von derselben in die Lösung des entzündlichen Platin-Kali-Salzes schüttet, entsteht bald ein voluminöser gelber Niederschlag. Wegen Mangel an Zeit und einer hinlänglichen Menge von dieser Substanz habe ich sie noch nicht gehörig untersucht. Ich habe mich jedoch überzeugt, dafs sie in Wasser etwas löslich ist, weit mehr in heifsem als in kaltem, dafs sie über dem Feuer zersetzt wird, und, nach hinlänglicher Erbitzung in einem offenen Gefäfse, viel Platin zurückläfst \*).

Mit salpetersaurem Silberoxyd habe ich die Natur dieses Salzes auf dieselbe Weise untersucht, welche, S. 509., beim entzündlichen Chlorplatin aus einander gesetzt worden ist, und ich habe dabei dieselben Erscheinungen und dasselbe merkwürdige Resultat wahrgenommen.

Von Wasserstoffgas wird das Salz, sogar in gewöhnlicher Wärme, sowohl auf nassem als auf trocknen Wege angegriffen. Leitet man dies Gas durch eine Lösung des entzündlichen Platin-Kali-Salzes, so fällt bald Platin nieder, und setzt man die Operation eine Zeit lang fort, wird der größte Theil dieses Metalls niedergeschlagen; doch bleibt immer etwas davon zurück. Leitet man das Gas über das Salz, nachdem es gepülvert, über siedendem Wasser getrocknet und in ein horizontales Glasrohr gebracht ist, so bemerkt man gewöhnlich sehr geringe Spuren von Feuchtigkeit in dem Augenblick, wo das Salz unter Wärmeentwicklung vom Gase angegriffen und geschwärzt wird. Die vollständige Zersetzung des Salzes läfst sich jedoch erst in der Wärme bewirken.

Auf das trockne Salz wirkt das Chlorgas in gewöhnlicher Wärme nicht. Unterwirft man aber das Salz in

\*) Eine nähere Untersuchung dieser Substanz findet man in der folgenden Abhandlung.

einer Glasröhre, die mit einer Vorlage und mit Ableitungsröhren verbunden ist, der Wirkung des Chlors, unterstützt von Wärme, so zeigt sich eine merkwürdige Erscheinung. Denn es bildet sich dabei nicht nur Chlorwasserstoffsäure, sondern auch etwas Feuchtigkeit in der Vorlage, und außerdem erhält man farblose, flüchtige und aromatisch riechende Krystalle, die ohne Zweifel nichts anderes als Chlorkohlenstoff sind. Denn bekanntlich besitzt das Kohlenchlorid diese Eigenschaft, und es ist gewiß, daß dasselbe gebildet wird, wenn Chlor auf Chloräther, d. h. auf die Verbindung von Chlor, Wasserstoff und Kohlenstoff wirkt.

Leitet man Chlor durch die Lösung des entzündlichen Salzes, so nimmt man einen Aethergeruch wahr.

Jod und Brom wirken ähnlich auf die Lösung des Salzes.

Ich habe jetzt noch ausführlicher von der Bereitung des Platin-Kali-Salzes zu reden, die sich nach meiner Erfahrung am besten folgendermaßen bewirken läßt.

Die rohe Flüssigkeit, die gehörig bereitet seyn muß, so daß sie von concentrirter Chlorkalium-Lösung nicht mehr getrübt wird \*), gieße man, nach Verdünnung mit etwa dem vierfachen Gewichte Wasser, vom Niederschlage ab, und vermische sie mit gepulvertem Chlorkalium, so daß 1 Th. von diesem auf 4 Th. des ursprünglich zu der rohen Flüssigkeit verwandten trocknen Chlorids kommt. Sobald dieses von der Flüssigkeit, der man nöthigenfalls noch mehr Wasser hinzusetzen kann, gelöst ist, dampft man sie über mäßigem Feuer bis auf etwa den dritten Theil ein. Nach dem Erkalten hat man in dem Gefäße

\*) In Betreff der Bereitung dieser Flüssigkeit ist es wohl nicht überflüssig zu erinnern, daß man, sobald sich viel des schwarzen Pulvers abgelagert hat, vorsichtig verfahren müsse, da sonst die Masse so heftig aufstößt, daß ein großer Theil in die Vorlage überspritzt.

eine Masse, welche gewöhnlich aus braunen Krystallen besteht. Nachdem man diese zerstossen, und die darüberstehende Flüssigkeit, welche noch brauner und sehr sauer ist, abgegossen hat, löse man die Krystalle in Wasser auf. Es zeigen sich hiebei einige braunrothe Krystalle, von denen ich nicht weifs, ob sie immer Iridium enthalten; denn sie kamen auch bei einigen Versuchen zum Vorschein, bei denen ich ein Chlorid anwandte, worin ich nichts von diesem Metalle entdecken konnte.

Die neue Lösung dampft man abermals bis etwa auf ein Drittel ab, jedoch, wenigstens gegen das Ende, bei sehr gelindem Feuer. Beim Erkalten schiefsen schöne Krystalle an, welche man, nach Absonderung von der Flüssigkeit, mit sehr wenig Wasser abwäscht, und darauf abermals löst. Die so bereitete Flüssigkeit, welche von gelber Farbe und ganz ohne Geruch ist, lasse man endlich ohne alle Erwärmung im Vacuo verdampfen.

Warum man so verfahren müsse, ist aus dem auf S. 515. Angeführten leicht einzusehen. Denn in der rohen Flüssigkeit ist so viel freie Chlorwasserstoffsäure vorhanden, dafs bei den beiden ersten Abdampfungen keine Zersetzung zu befürchten steht; sobald aber die Säure entfernt ist, kann man das Feuer nicht ohne Gefahr anwenden. Ja selbst, wenn man die Abdampfung im Vacuo bewerkstelligt, zeigen sich bisweilen Spuren von Zersetzung, sobald man nicht die Verdampfung dadurch beschleunigt, dafs man die daneben gestellte Schwefelsäure ungeschüttelt, und die erste Portion derselben, nachdem sie ihre Dienste gethan, durch eine neue ersetzt.

Zuweilen habe ich auch gegen das Ende kaustisches Kali neben sie gestellt, um die noch rückständige Chlorwasserstoffsäure dadurch leichter fortzuschaffen, was jedoch nicht nöthig ist, sobald man die Abdampfung so weit ermäßigt, dafs noch etwa der fünfte Theil der Flüssigkeit übrig bleibt, und darauf die schon deutlich gebil-

den Krystalle mit sehr wenig Wasser abwäscht. Wenn die Krystalle hiernach durch kochendes Wasser getrocknet werden, ist es nicht einmal nöthig, so sorgfältig zu verfahren.

Aus den abgegossenen Portionen der Flüssigkeit, sogar aus der letzten und vorletzten, kann man auf eben die Weise noch einige Krystalle gewinnen, jedoch nicht ohne viele Arbeit rein erhalten. Gewöhnlich schießt nur aus der ersten Portion der abgegossenen Flüssigkeit eine merkliche Menge Chlorkalium an; späterhin zeigen sich auch braunrothe Krystalle, die ich ihrer geringen Menge wegen nicht weiter untersucht habe.

Ich muß hier abermals, wie auf S. 499., bemerken, daß in der rohen Flüssigkeit aufser dem entzündlichen Chlorplatin und der Chlorwasserstoffsäure immer die Substanz vorhanden ist, welche jener Flüssigkeit eine braune Farbe und einen eigenthümlichen Geruch ertheilt. Ob aber diese Substanz zugleich mit dem entzündlichen Chlorplatin gebildet werde, oder ein Erzeugniß aus der Zersetzung desselben sey, ist noch unentschieden.

Wir kommen nun zum schwierigeren Theil der Untersuchung, nämlich zur Analyse dieses entzündlichen Salzes, welche ich mit aller Sorgfalt angestellt habe. Denn die genaue Kenntniß der Bestandtheile dieses Körpers schien mir sehr wünschenswerth, nicht nur weil diese Verbindung einen Verein von selten zusammen vorkommenden Elementen darbietet, sondern auch, weil durch eine richtige Ausmittlung des Verhältnisses zwischen dem Kohlenstoff, Wasserstoff und Chlor vielleicht einiges Licht auf die Natur des Chloräthers und anderer Verbindungen dieser Art geworfen wird, auf deren Untersuchung in der neusten Zeit Despretz, Serullas, Hennel, Dumas und Boullay, Morin und Andere viele Mühe verwandt haben.

Da ich bei mehreren Versuchen verschiedene Po

tionen dieses Salzes zu trocken hatte, so habe ich diese Gelegenheit benutzt, den Wassergehalt desselben zu bestimmen.

1. Versuch. 8,208 Grm. des Salzes, von anhängender Chlorwasserstoffsäure wohl befreit und darauf zu Pulver zerrieben, wurden, neben Schwefelsäure, so lange im Vacuo stehen gelassen, bis sie nichts mehr am Gewicht verloren. Nach 36 Stunden wogen sie nur 7,771 Grammen. Hundert Theile des Salzes bestehen demnach aus:

94,676 wasserfreiem Salze  
5,324 Wasser

2. Versuch. 2,264 Grm. des wasserhaltigen Salzes gaben in demselben Prozesse 2,162 Grm., bestanden also im Hundert aus:

95,4947 wasserfreiem Salze  
4,5053 Wasser.

3. Versuch. 1,52 Grm. eben so behandelt, hinterließen 1,448 Grm., lieferten also in 100:

95,263 wasserfreiem Salz  
4,737 Wasser.

4. Versuch. Da ich später fand, daß das Salz durch siedendes Wasser in kurzer Zeit auf denselben Grad von Trockenheit gebracht werden könne, wie durch lange Aufbewahrung im Vacuo, so erwärmte ich 4,89 Grm. des zerriebenen Salzes in einer von siedendem Wasser umgebenen Platinschale, bis sie nichts mehr am Gewicht verloren. Hiezu war eine Stunde erforderlich. Es hinterblieben 4,635 Grm., was in 100 giebt:

94,785 Salz  
5,215 Wasser.

5. Versuch. 2,2715 Grm., ebenfalls durch kochendes Wasser ausgetrocknet, und zwar in einem eigends dazu eingerichteten Apparat (nämlich einer leichten, in der Mitte zu einer Kugel ausgeblasenen und an beiden Enden offenen Glasröhre, die in ein kupfernes Gefäß



eingeschlossen war, so dafs ihre Enden herausragten und sie mit dem Horizont einen Winkel von einigen Graden bildete, die Kugel aber, welche die auszutrocknende Substanz enthielt, überall von kochendem Wasser umgeben war) hinterliessen 2,154 Grm. Diefs giebt in 100:

94,827 Salz

5,173 Wasser.

6. Versuch. Dafs der Unterschied zwischen diesen Resultaten nicht beträchtlich sey, wird man leicht zugeben; anders verhält es sich jedoch mit einem Versuche, zu dem Krystalle von seltner Schönheit und Gröfse angewandt wurden. Denn als 1,606 Grm. derselben in unzerkleinertem Zustande hinreichend lange im Vacuo gelassen wurden, blieben 1,519 Grm. zurück, wovon 1,505 Grammen, als sie abermals in das Vacuum gebracht wurden, auf 1,486 Grm. zurückkamen. Wir haben hier demnach in 100 nur:

93,3873 Salz

6,6127 Wasser,

welcher Unterschied, wenn er nicht wesentlich ist, wie wir später sehen werden, mir von der Chlorwasserstoffsäure, die sich von den grofsen Krystallen schwieriger entfernen läfst, herzurühren scheint.

Da das Platin, welches in dem entzündlichen Platin-Kali-Salz enthalten ist, nicht durch blofses Glühen von allem Chlor befreit werden kann, so habe ich Kali zu Hülfe genommen. Zu dem Ende vermischte ich eine gewogene Menge des trocknen Salzes in einem Porcellantiegel sorgfältig mit einer grofsen Menge kohlen-sauren Kali's, und bedeckte die Mischung noch mit einer Schicht von kohlen-saurem Kali, damit beim Glühen nichts von der Chlorwasserstoffsäure entweiche. Hierauf erhitze ich den Tiegel anfangs mäfsig, späterhin stärker, bis die glühende Masse hic und da zu schmelzen anfing. Nach dem Erkalten digerirte ich die Masse mit Wasser, anfangs mit reinem, darauf, damit kein Kali bei dem Platin

zurückbleibe, mit einem Zusatz von Salpetersäure. Nachdem mit dem Aufgießen von frischem Wasser, und dem Abgießen der Flüssigkeit, die ihre Dienste gethan, so lange fortgefahren worden, bis kein Chlor mehr rückständig war, wurde die übriggebliebene Masse, aus Platin und etwas Kohle bestehend, in demselben Tiegel verbrannt, bis sich kein Gewichtsverlust mehr zeigte. Da es schwer zu vermeiden war, daß nicht das aufgegosene Wasser einige Platinflitterchen mit fortnahm, so wurden diese, wenn sie sich nicht von selbst absetzten, so daß sie der übrigen Masse hinzugefügt werden konnten, auf ein Filtrum gebracht, welches ich hernach einäscherte. Hieraus ergab sich dann die Menge des Platins in dem untersuchten Salze. Es muß jedoch hierbei erinnert werden, daß man die Salpetersäure nicht eher zusetze, als bis fast alles Chlorkalium fortgeschafft ist, weil sonst Königswasser entsteht, welches wieder etwas Platin auflösen könnte.

Um die Menge des Chlors zu erfahren, wurde die abgegossene und nöthigenfalls filtrirte Flüssigkeit mit Salpetersäure gesättigt, und darauf mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Das entstandene Chlorsilber wurde, ohne Filtrum, wohl ausgewaschen, in einem Glasgefäß bis zum Schmelzen erhitzt und gewogen.

Nachdem ich so den eingeschlagenen Weg im Allgemeinen angegeben habe, will ich nun die einzelnen Resultate aufzählen.

1. Versuch. 2,026 Grm. des Salzes gaben 1,04 Grm. reinen Platins, in 100 also:

51,3326 Platin.

Das Chlorsilber von obiger Salzmenge wog 2,325 Grammen, worin, da nach Berzelius 1351,607 Silber sich mit 442,65 Chlor verbinden, 0,57359 Grm. Chlor enthalten sind. Diefs macht auf 100 Th. des Salzes:

28,3119 Chlor.

2. Versuch. Aus 1,555 Grm. des Salzes wurden

erhalten 0,795 Grm. Platin und 1,798 Grm. Chlorsilber, also 0,44476 Grm. Chlor. Folglich haben wir in 100 Theilen des Salzes:

51,254 Platin

28,563 Chlor.

Um noch auf einem anderen Wege die Menge des Platins und des Chlorkaliums, so wie auch die des nicht zum Chlorkalium gehörigen Chlors zu bestimmen, verfuhr ich folgendermassen. Ich nahm eine Glasröhre, die in der Mitte zur Kugel ausgeblasen war. In diese Kugel brachte ich das zu untersuchende Salz, trocknete es daselbst, und wog es mit der Röhre, deren Gewicht zuvor ermittelt war. Das eine Ende der Röhre verband ich mit einem Apparat, der Wasserstoffgas lieferte, gereinigt durch Kalilauge und getrocknet durch Chlorcalcium; an das andere Ende setzte ich eine Röhre, die so gebogen war, daß sie in eine große Retorte hineinging, deren Hals abermals in eine tubulirte Vorlage führte, welche an der zweiten Oeffnung mit einer langen, dünnen Röhre versehen war. Die Retorte sowohl wie die Vorlage enthielt etwas Ammoniakflüssigkeit. Hierauf wurde Wasserstoffgas, mittelst Zink und Schwefelsäure entwickelt, über das Salz geleitet, anfangs ohne alle Wärme, dann bei allmählig bis zum vollen Glühen der Kugel gesteigerter Hitze, so lange noch Chlorwasserstoffsäure gebildet zu werden schien. Zu verhüten hat man jedoch, das Feuer so zu verstärken, daß das Glas zu erweichen anfängt, denn sonst setzt sich ein Theil des Platins so fest an dieses an, daß die hernach vorzunehmende Gewichtsbestimmung desselben ziemlich schwierig wird.

Wie schwer das Chlorwasserstoffsäure-Gas aufzufangen sey, wenn es mit einem andern nicht verschluckbaren Gase gemischt ist, habe ich bei diesem Versuche erfahren. Denn kein Theil des eben beschriebenen Apparats war überflüssig, weil, wenn das Wasserstoffgas nur einigermaßen schnell überströmte, bald Nebel an der

äufsern Oeffnung des langen Rohrs der Vorlage zum Vorschein kamen.

Nachdem ich die Röhre, welche die zersetzte Masse einschloß, unter fortwährender Durchleitung von Wasserstoffgas hatte erkalten lassen, goß ich die verschiedenen Portionen von Ammoniakflüssigkeit zusammen, und wusch alle Theile des Apparates, welche mit dieser Flüssigkeit in Berührung gekommen seyn konnten, sorgfältig ab.

Die zusammengegossene Flüssigkeit wurde mit Salpetersäure gesättigt, und durch salpetersaures Silberoxyd gefällt, dann das entstandene Chlorsilber auf die gewöhnliche Weise bestimmt.

Um nun die feste Masse, welche aus Chlorkalium und Platin nebst einer geringen Beimengung von Kohle bestand, schnell und wo möglich ohne allen Verlust mit Wasser zu digeriren, tauchte ich die Röhre bis zu ihrem oberen Rand senkrecht in warmes Wasser. Nachdem das Chlorkalium sich in Wasser gelöst hatte, wurde der Rückstand auf ein kleines Filtrum gebracht, sorgfältig gewaschen und darauf mit dem Filtrum in einem Porcellantiegel gehörig verbrannt, und das Gewicht des Platins bestimmt.

Das Wasser, worin das Chlorkalium gelöst war, wurde vorsichtig verdampft, und der Rückstand geglüht und gewägt.

*Resultat des ersten Versuchs.* 1,431 Grm. des Salzes gaben 0,722 Grm. Platin, 0,28 Grm. Chlorkalium und 1,065 Grm. Chlorsilber. 1,065 Grm. Chlorsilber enthalten aber 0,26274 Grm. Chlor. Folglich sind in 100 Th. des Salzes:

50,4535 Platin  
19,5661 Chlorkalium  
18,3610 Chlor.

Da das Chlorkalium, nach Berzelius, aus 489,916 Kalium und 442,65 Chlor besteht, so haben wir, in 19,5661

Chlorkalium, 9,2876 Chlor, welche, zu den übrigen 18,361 Chlor hinzugefügt, 27,6486 ausmachen.

*Resultat des zweiten Versuchs.* 1,281 Grm. des Salzes lieferten 0,643 Grm. Platin und 0,261 Grm. Chlorkalium, also im 100:

50,198 Platin

20,375 Chlorkalium.

*Resultat des dritten Versuchs.* 1,094 Grm. des Salzes gaben 0,575 Grm. Platin und 0,216 Grm. Chlorkalium, also im 100:

52,5659 Platin

19,74406 Chlorkalium.

In den beiden letzten Versuchen habe ich die Bestimmung des Chlors mittelst Wasserstoffgas unterlassen. Denn bis auf Kleinigkeiten bleibt das Resultat immer unsicher, da, nach H. Rose\*), das Chlorsilber merkbar löslich ist in einer Flüssigkeit, die salpetersaures Ammoniak enthält.

Der etwas grofse Unterschied in der Menge des Platins bei diesen Versuchen rührt wohl hauptsächlich davon her, dafs es mir nur bei dem dritten gelang, das Ansetzen des Platins an das Glas, und überhaupt jeden Verlust gänzlich zu vermeiden.

Es bleibt nun noch der schwierigere Theil der Untersuchung übrig, nämlich die Ausmittlung der Menge des Kohlenstoffs und Wasserstoffs.

In der Hoffnung, dafs bei den vorhergehenden Versuchen der Gewichtsunterschied zwischen dem angewandten Salze und der in der Röhre zurückgebliebenen Masse hier von einigen Nutzen seyn könne, wenigstens zur Bestimmung des Kohlenstoffs, habe ich jenen Unterschied bei dem ersten und zweiten Versuche aufgezeichnet. Da ich aber hernach bemerkte, dafs immer etwas Kohlenstoff fortgehe, schien mir dieses unnöthig.

\*) Ueber die Verbindung des Phosphors mit dem Wasserstoff und den Metallen in Poggendorff's Annalen, Bd. VI. S. 207.

Was den Kohlenstoff betrifft, so konnte man sich bei der bloßen Analyse mit Kupferoxyd beruhigen, der jedoch noch eine andere Methode hinzugefügt wurde, weil ich immer der Kohlensäure etwas entzündliches Gas beigemischt fand. Ob dieß davon herrührte, daß hier Kohlenwasserstoff mit Chlorwasserstoff gemischt war, lasse ich dahin gestellt. Da das entzündliche Gas ohne Zweifel gänzlich vom Kohlenwasserstoff hervorgebracht wurde, so mußte auch die Wassermenge, streng genommen, etwas zu klein ausfallen.

*Erster Versuch.* 0,695 Grm. des Salzes wurden mit etwa 50 Grm. frisch geglühten Kupferoxyds gemischt, in eine passende Röhre gebracht, und noch mit vielem Oxyd überschüttet. Um die Mischung von allem etwa wiederum absorbirten Wasser zu befreien, wurde die Röhre lange Zeit mit der ausgepumpten und Schwefelsäure enthaltenden Glocke einer Luftpumpe in Berührung gelassen. Hierauf wurde diese Röhre mit einer zweiten Röhre in Verbindung gesetzt, die mit Chlorcalcium gefüllt, am vorderen Ende zu einer Kugel ausgeblasen, und hier abermals mit einer zur Fortführung der Luft dienenden und hernach in Quecksilber getauchten Röhre verbunden war. Nun wurde zuerst der Theil der Verbrennungsröhre, welcher das bloße Oxyd enthielt, mittelst einer Lampe erhitzt, und darauf auch, mittelst einer kleinen Lampe, die übrigen Theile der Röhre, bis nichts mehr entwich. Endlich wurde die Röhre schnell mit einem Silberblech bekleidet, über einen Ofen gebracht, und so stark erhitzt als es nur das Glas ertragen konnte, so lange bis alle Gasentwicklung aufhörte. Nach dem Erkalten wurde das Wasser gewägt und das Gas gemessen.

Das Wasser wog 0,096 Grm. Das Gas betrug 99 Cubikcentimeter, bei 24° C. und 28" P. Barometerstand.

Da das Wasser aus 100 Sauerstoff und 12,48 Wasserstoff besteht, so sind in jenen 0,096 Grm. Wasser

0,010652 Grm. Wasserstoff. Diefs macht auf 100 Th. des Salzes:

1,53259 Wasserstoff

99 C. C. eines Gases bei 24° C. sind ferner 90,8 C. C. bei 0° C., und, wenn diese ganz aus Kohlensäure bestehen, sind darin 0,0497069 Grm. Kohlenstoff enthalten.

Denn, wenn wir das specifische Gewicht der Kohlensäure zu 1,524, und, nach Biot und Arago, das Gewicht von 1000 Kubikcentimetern atmosphärischer Luft bei 0° C. und 28" P zu 1,2991 Grm. annehmen, so folgt, das 1000 Cubikcentimeter Kohlensäure bei 0° und 28" P. wiegen: 1,97983 Grm. Wenn also, nach Berzelius, in 276,436 Gewichtstheilen Kohlensäure enthalten sind 76,436 Kohlenstoff, so haben wir in 1,97983 Gewichtstheilen, d. h., bei 0° und 28", in 1000 Cubikcentimet. dieser Säure, 0,547433 Grm. Kohlenstoff. Hienach giebt die Rechnung auf 0,695 Grm. des Salzes, 0,0497069 Grm. Kohlenstoff, folglich auf 100 Th. des Salzes:

7,152 Kohlenstoff.

Jene 99 Cubikcentimet. Gas enthielten nämlich nicht blofs die zuvor im Apparate befindliche atmosphärische Luft, sondern auch etwas von entzündlichem Gase. Dafs die erstere hier ohne Einfluß sey, wenigstens auf den Stand des Quecksilbers, ist leicht einzusehen. Was aber das letztere betrifft, so ist zu bemerken, das es, wenn es aus Kohlenoxydgas oder Einfach-Kohlenwasserstoff besteht, keinen Einfluß hat auf die Berechnung des Kohlenstoffs, da die eben genannten Gase bei ihrer Verwandlung in Kohlensäure ihr Volumen nicht ändern. Eine geringe Portion dieses Gases, die bei einem solchen Versuche nach Austreibung der Luft aufgefangen worden war, zeigte sich auch, als sie durch Hülfe eines elektrischen Funken mit Sauerstoff verbrennt wurde, nahe wie Einfach-Kohlenwasserstoffgas zusammengesetzt. Da es indess bekannt ist, das das Kohlenwasserstoffgas je nach der Hitze, die es erleidet, anders zusammengesetzt ist,

und da es darnach möglich wäre, daß auch die Natur jenes Gases nicht immer ganz gleich ausfiele, so wäre es besser, wenn man es ganz vermeiden könnte.

Ueberdies ist noch folgendes zu bemerken. Da ich beabsichtigte, die schon vor dem Versuch gewogene Röhre nochmals zu wägen, und deshalb das Abschneiden des vorderen Theils der Röhre, der immer etwas Wasser enthält, vermeiden wollte, so steckte ich bei Anfange des Versuchs ein leichtes dünnes Röhrchen, welches mit Fließpapier umwickelt war, hinein, und wägte dasselbe zuvor gemeinschaftlich mit der Röhre, in welcher sich das Chlorcalcium befand. Nach Beendigung des Versuchs zog ich das Röhrchen mit einer kleinen Zange heraus, und wog es, in ein anderes Röhrchen eingeschlossen, abermals.

Jene Wägung der Verbrennungsröhre gewährte mir aber keinen Nutzen. Denn immer hatte ich, damit kein Kohlenstoff zurückbleibe, das Feuer so verstärkt, daß die Silberhülle hie und da am Glase fest saß. Zur Fortschaffung jener Portion Wasser, besonders aber zur Vermeidung des nachtheiligen Tropfens, welcher sich an die Mündung der Röhre ansetzt, fand ich diese Vorrichtung so paflich, daß ich sie in den folgenden Versuchen statt des Ausziehens der Röhre vor der Lampe angewandte. Damit indessen durch den größeren Umfang der Röhre, der sich vielleicht von außen mit Wasserdunst überzogen haben könnte, kein Fehler entstehe, schnitt ich diesen Theil ab, trocknete ihn durch Erwärmung und wägte ihn dann abermals.

*Zweiter Versuch.* 1,001 Grm. des Salzes, ganz auf eben die Art untersucht, gaben 0,148 Grm. Wasser, also 0,01642 Wasserstoff, und, bei 27° C. und 28", 140 Cubikcentimeter Gas, welche, bei 0° und 28", 127 C. C. betragen und 0,06959 Kohlenstoff enthalten. In 100 Th. des Salzes haben wir demnach:

1,64035 Wasserstoff

6,94545 Kohlenstoff.

*Drit-*



*Dritter Versuch.* 0,981 Grm. des Salzes untersuchte ich mit der Abänderung, dafs ich die Masse, nachdem sie in die Verbrennungsröhre geschüttet war, folgendermafsen austrocknete. Mit jener Röhre verband ich eine andere, die Chlorcalcium enthielt, und diese wiederum durch eine dritte Röhre mit einer kleinen Glocke, die auf dem Teller einer Luftpumpe stand. Hierauf brachte ich die Verbrennungsröhre in horizontaler Lage in einen zu diesem Zweck gefertigten und mit Wasser gefüllten Trog, und setzte ihn hier fortwährend der Siedhitze aus, während ich zugleich die Luft zu wiederholten Malen auspumpte und langsam wieder einströmen liefs. Diese Abänderung war von grossem Nutzen; denn das erzeugte Wasser wog 0,106 Grm., und, da hierin 0,01176 Wasserstoff enthalten sind, kommen auf 100 Th. des Salzes nur:  
1,1987 Wasserstoff.

Das Gasvolumen betrug 135 Cubikcentimeter bei 25° und 28", also 123,43 C. C. bei 0° und 28", worin 0,067569 Kohlenstoff, dies macht auf 100 Th. Salz:  
6,8861 Kohlenstoff.

*Vierter Versuch.* 1,161 Grm. des Salzes, ganz auf dieselbe Weise untersucht, gaben 0,109 Grm. Wasser, also 0,012094 Wasserstoff; dies macht auf 100 Th. Salz:  
1,04169 Wasserstoff.

Die Menge der Kohlensäure betrug 153 Cubikcentimeter bei 28" und 24°, also 140,4 C. C. bei 28" und 0°, worin 0,076837 Kohlenstoff; in 100 Th. des Salzes sind also:

6,619 Kohlenstoff.

*Fünfter Versuch.* Diesen Versuch stellte ich nur wegen der Kohlensäure an, und zwar mit der Abänderung, dafs ich das Austrocknungsrohr fortliels. Das Erhitzen bewerkstelligte ich mit einer *zusammengesetzten Lampe*, die eigends hiezu gefertigt worden war und ihrem Zweck vollkommen entsprach \*).

\*) Diese *zusammengesetzte Lampe* besteht aus vier kleineren Lam-  
Annal. d. Physik. B. 97. St. 4. J. 1831. St. 4.

1,23 Grm. des Salzes lieferten in diesem Versuche 137 Cubikcentim. bei 22° und 28",4, also 128,37 C. C. bei 0° und 28", folglich 0,070293 Grm. Kohlenstoff; dies macht auf 100 Th. des Salzes:

5,7113 Kohlenstoff.

Der Grund, weshalb dieser Versuch eine geringere Menge Kohlenstoff lieferte, ist sicher nicht darin zu suchen, daß die angewandte Lampe etwa eine geringere Hitze gab (denn mittelst derselben konnte das Glas nicht bloß unten, sondern auch oben leicht geschmolzen werden), sondern vielmehr in einem bei Messung der Luft begangenen Fehler.

Ich habe außerdem noch andere Methoden zur Bestimmung der Menge des Wasserstoffs angewandt, die man hier vielleicht nicht ungern mit der gewöhnlichen verglichen sehen wird.

Zuerst habe ich hiezu Platinchlorür angewandt. Diefs Chlorür, welches man ganz frei von Chlorwasserstoffsäure und Wasserstoff haben kann, verliert nämlich in einer gewissen Wärme sein Chlor, indem sich der Kohlenwasserstoff in Chlorwasserstoff verwandelt.

pen, von denen jede einen geraden, wie in der Argand'schen Lampe nach Belieben hinauf und herab zu schraubenden Docht besitzt, und durch einen seitwärts angebrachten Behälter mit Weingeist gespeist wird. Wenn mittelst derselben das horizontal liegende Rohr erhitzt werden soll, so müssen sie so aufgestellt werden, daß je zwei Lampen mit ihren Seiten um  $\frac{1}{2}$  Zoll von einander stehen, und die Enden jedes Paares an einander stoßen. Hierauf werden alle Dochte, wie in der Berzelius'schen Lampe, mit einem eisernen Schornstein umgeben, der einen doppelten Luftzug gestattet. Damit der obere Theil der Röhre eben so gut wie der untere in's Glühen komme, wird auf den Schornstein ein sich über die Röhre wölbender Scheinwerfer aufgesetzt. Ein jedes Lampenpaar hat auch seinen eigenen Schornstein und seinen eigenen Scheinwerfer, so daß man hiedurch leicht zuerst nur einen Theil, darauf, durch Vereinigung beider Lampenpaare, die ganze Röhre erhitzen kann. Die Figuren 1, 2, 3 Taf. VI. zeigen ein solches Lampenpaar nebst seinem Schornstein und Scheinwerfer in halber Größe.

0,805 Grm. des Salzes vermischte ich mit einer grossen Menge dieses Chlorürs, that die Mischung in eine Glasröhre und überschüttete sie noch mit einer hinlänglichen Menge des Chlorürs. Nachdem die Masse hierauf in siedendem Wasser ausgetrocknet worden war, verband ich die Verbrennungsröhre mit einer andern zur Fortleitung der Gase geeigneten Röhre, und verfuhr im Uebrigen wie bei der mittelst Kupferoxyd angestellten Verbrennung. Die Röhre wurde gehörig erhitzt, mit der Vorsicht, dafs der hintere Theil derselben nicht eher in's Glühen kam als der vordere, welcher blofs das Chlorür enthielt. Das zu dieser Operation angewandte Quecksilber befreite ich auf's Sorgfältigste von aller Feuchtigkeit, damit nicht Chlorwasserstoffgas daran haften bleibe. Die äufserst geringe Menge von Chlor, welche dem gasigen Producte beigemischt war, wurde, vor dem Messen, durch Schütteln mit dem Quecksilber entfernt.

Auf diese Weise lieferten jene 0,805 Grm. des Salzes 210 Cubikcentimeter Gas bei 28",5 und 22°. Dieses Gas bestand aber aus 189 Cubikcentimetern Chlorwasserstoff und 21 Cubikcentimetern Kohlenwasserstoff. 210 Maafse bei 28",5 und 22° machen 197,46 Maafse bei 28" und 0°, und  $210 : 21 :: 197,46 : 19,74$ . Bei 28" und 0° haben wir also 177,72 Cubikcentimeter Chlorwasserstoffgas und 19,74 C. C. Kohlenwasserstoffgas. Da nun 1 Maafs Chlorwasserstoffgas enthält  $\frac{1}{2}$  Maafs Wasserstoffgas, 1 Maafs Kohlenwasserstoffgas aber 2 Maafs Wasserstoffgas, so folgt, dafs in der bei diesem Versuch erhaltenen Gasmasse befindlich sind  $= \frac{1}{2}(177,72) + 2 \times 19,74 = 88,86 + 39,48 = 128,34$  Cubikcentimeter Wasserstoffgas bei 28" und 0°. Da das Gewicht dieses Volumens 0,01144064 Grm. ist, so haben wir in 100 Th. Salz: 1,4212 Wasserstoff.

Obgleich nun bei diesem Versuche die Beimischung des Kohlenwasserstoffgases nicht vermieden wurde (was ich, wie leicht zu ersehen ist, gerade durch den Zusatz von

Chlorür geholt hatte), so zweifle ich doch nicht, daß es auf diese Weise geschehen könnte. Mangel an Zeit erlaubte mir aber nicht, den Versuch zu wiederholen.

Endlich habe ich auch, obgleich frühere Versuche mich belehrten, daß von der trocknen Destillation des Salzes für sich keine ganz genaue Bestimmung des Wasserstoffs zu hoffen sey, auf diese Weise gesucht, den Wasserstoff zu bestimmen, da ich die hiebei ausgeschiedene Menge von Aether für sehr geringe halte.

1,672 Grm. des Salzes, die ganz von Wasser befreit waren, wurden in einem pneumatischen Destillationsgefäß erhitzt, und das sich entwickelnde Gas in zwei Portionen getheilt aufgefangen. Die erste Portion enthielt 69 Cubikcentimeter Chlorwasserstoff und 49 C. C. Kohlenwasserstoff; die zweite aber 72 Cubikcentimeter Chlorwasserstoff und 18 C. C. Kohlenwasserstoff. Im Apparate blieben nach dem Erkalten etwa 4 C. C. Gas, die man als bestehend aus 3 C. C. Chlorwasserstoff und 1 C. C. Kohlenwasserstoff ansehen kann. In Allem waren daher aufgefangen: 144 C. C. Chlorwasserstoff und 68 C. C. Kohlenwasserstoff. Das Thermometer zeigte  $20^{\circ}$ , das Barometer 28". Zufolge der vorhin angeführten Rechnung sind in diesem Luftvolumen enthalten:  $72 + 136 = 208$  Cubikcent. Wasserstoffgas bei  $20^{\circ}$  und 28" oder 197 C. C. bei  $0^{\circ}$  und 28", also 0,0176078 Grm. Wasserstoff. In 100 Th. des Salzes sind demnach

1,0531 Wasserstoff.

In 100 Theilen des wasserfreien Salzes wurden demnach gefunden:

A. Durch die Versuche, in denen nur die Menge des Platins und die Gesamtmenge des Chlors bestimmt wurden (S. 522.).

Platin	51,3326	51,254
Chlor	28,3119	28,563.

B. Durch den Versuch, in welchem die Menge des

Platins, des Chlorkaliums und des übrigen Chlors bestimmt wurden (S. 524.).

Platin 50,4535

Chlorkalium 19,5661 = { Kalium 10,2785  
Chlor 9,2876

Uebrigcs Chlor 18,3610.

C. Durch die Versuche, in welchen nur die Menge des Platins und des Chlorkaliums bestimmt wurden (S. 525.):

Platin 50,198 52,5659

Chlorkalium 20,375 19,74406.

D. Durch die Versuche, in welchen nur die Menge des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs bestimmt wurde (S. 525. bis 529.):

Kohlenstoff 7,1520 6,94545 6,8861 6,61910

Wasserstoff 1,53259 1,64035 1,1987 1,04169.

E. Durch den Versuch, in welchem nur die Menge des Kohlenstoffs bestimmt wurde (S. 530.):

Kohlenstoff 5,7113.

F. Durch die Versuche, in welchen nur die Menge des Wasserstoffs bestimmt wurde (S. 531. und 532.):

Wasserstoff 1,4212 1,0531.

Die Wassermenge in 100 Th. des krystallisirten Salzes betrug nach den Versuchen (S. 520.):

5,324 4,505 4,737 5,215 5,173 6,6127.

Mit Zugrundlegung der von Berzelius angenommenen Atomengewichte ergibt sich hieraus für das entzündliche Kali-Platin-Salz im wasserfreien Zustande folgende Zusammensetzung:

		In 100.
2 At. Platin	= 2466,5200	53,157203
4 - Chlor	= 885,3000	19,079542
1 - Kalium	= 489,9160	9,539773
2 - Chlor	= 442,6500	10,558424
4 - Kohle	= 305,7440	6,589242
8 - Wasserstoff	= 49,9184	1,075816
	<hr/>	
	4640,0484	100,000000.

Ferner sind in dem krystallisirten Salze zwei Atome Wasser = 224,96, wonach das Atomengewicht desselben wird = 4865,0084, und sein Wassergehalt im Hundert = 4,625. Nach den Versuchen, wenn man den letzten ausschließt, beträgt derselbe im Mittel 4,97.

Die Abweichung des Ergebnisses der Versuche von dem der Rechnung ist meines Bedünkens nirgends so groß, daß man nicht die angenommene Zusammensetzung für richtig halten sollte. Zwar zeigen sich hie und da einige etwas starke Abweichungen; wenn man aber bedenkt, daß ein Verlust von Platin bei diesen Versuchen fast unvermeidlich ist \*), daß die größere Menge von Wasser bei dem ersten und zweiten Versuche, S. 526, und 528., der unzulänglichen Austrocknungsweise zugeschrieben werden muß, daß es sehr schwierig ist, bei der Bestimmung des Krystallwassers die Krystalle von allem nur anhaftenden Wasser völlig zu befreien, und endlich, daß die Krystalle hiebei gepulvert gewogen wurden; so wird man, wenn man sich zugleich des bei den einzelnen Versuchen Angeführten erinnert, die Abweichungen, wenn auch nicht entschuldigt, doch sicher erklärlich finden \*\*).

\*) Daß etwas Platin verloren gegangen sey, geht auch daraus hervor, daß z. B. beim ersten Versuch, S. 524., die Chlormenge größer war, als sie nach der daselbst erhaltenen Menge des Platins seyn mußte; denn 50,4535 Platin erfordern 18,109 Chlor, wogegen 18,361 gefunden wurden; und doch war auch hier ein Verlust an Chlor unvermeidlich.

\*\*) Morin, in seiner Abhandlung über die Einwirkung des Chlors auf den Doppelt-Kohlenwasserstoffs, sagt, das entzündliche Gas, welches aus dem durch Erhitzung zerstörten Chloräther entstehe, sey so zusammengesetzt, daß 1 Vol. desselben beim Verbrennen 1,6 Vol. Sauerstoff verzehre und 0,6 Vol. Kohlensäure gebe. Wenn dem so ist, wird es mir leicht zu erklären, weshalb einige meiner Versuche eine zu große Menge Kohlenstoff gaben; denn je größer bei ihnen die Menge des beigemischten entzündlichen Gases war (von dem 1 Vol., wie ich angenommen habe, beim Verbrennen 1 Vol. Kohlensäure geben), desto kleiner war auch daselbst die berechnete Menge des Kohlenstoffs. Siehe S. 527.

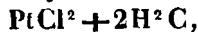
Bemerken mufs ich indess noch, dafs die Krystalle, welche in dem auf S. 521. beschriebenen Versuche 6,6 Procent Wasser verloren, nicht nur, wie auch gesagt, gröfser waren, als die gewöhnlichen, sondern auch von diesen in ihrer Gestalt etwas abwichen.

Bemerkenswerth ist auch, dafs der gröfsere Gewichtsverlust sehr wohl mit der Annahme von 3 At. Krystallwasser übereinstimmt, denn diese giebt 6,779 Procent. Ich besitze noch einige dieser Krystalle, welche ich einmal bei einer sehr langsamen Verdampfung erhielt, welche ich aber ihrer Seltenheit und Schönheit wegen nicht verbrauchen wollte.

Aus den Bestandtheilsverhältnissen des entzündlichen Kali-Platin-Salzes ergiebt sich für das *entzündliche Chlorplatin* folgende Zusammensetzung:

		In 100.
1 Atom Platin	1233,2600	66,528
2 - Chlor	442,6500	23,879
2 - Kohlenwasserstoff	152,8720	8,247
4 - Wasserstoff	24,9592	1,346
	<hr/>	<hr/>
	1854,9412	100,000.

Es ist nun noch die Frage, wie das entzündliche Chlorplatin eigentlich zusammengesetzt sey. Das *Platinchlorür* besteht aus 1 At. Platin und 2 At. Chlor, der *Doppelt-Kohlenwasserstoff* aus 2 At. Wasserstoff und 1 At. Kohlenstoff, und das *Kohlenwasserstoffchlorür* oder der aus Alkohol bereitete Chloräther, nach der gewöhnlichen Annahme, aus 2 At. Kohlenwasserstoff und 1 At. Chlor. Es fragt sich nun, ob die Formel für das entzündliche Chlorplatin sey \*):

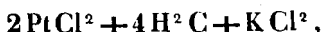


\*) Um Mißverständnissen vorzubeugen, mufs ich hier bemerken, dafs auf dem ersten Bogen dieser Abhandlung, namentlich auf S. 510., das Wort *Platinchlorid*, wie in der lateinischen Urschrift, oft im allgemeinen Sinne, als synonym mit *Chlorplatin*,

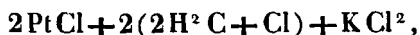
oder:



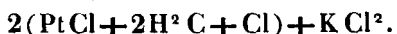
und die für das entzündliche Kali-Platin-Salz:



oder:



oder, wenn man will:



Vor Allem müssen wir hier erwägen, auf welche Weise das entzündliche Chlorplatin und dessen Verbindung mit Chlorkalium sich gegen das salpetersaure Silberoxyd verhalten (S. 510.). Nimmt man an, der ganze Chlorgehalt des entzündlichen Chlorplatins sey mit dem Platin verbunden, so ist nicht wohl einzusehen, weshalb nur ein Theil des Chlors an das Silber geht. Nimmt man aber an, es sey nur ein Atom des Chlors mit dem Platin vereinigt, das andere aber mit dem Kohlenwasserstoff, so ist klar, weshalb, wie auch der Versuch gezeigt hat, nur das Platin, nicht aber der Kohlenwasserstoff, sein Chlor dem Silber abtritt.

Wenn man nun hier für das entzündliche Chlorplatin die Formel  $\text{PtCl} + 2\text{H}^2\text{C} + \text{Cl}$  annimmt, so ergibt sich dasselbe als eine Verbindung zweier Chloride, so wie das entzündliche Kali-Platin-Salz als eine Verbindung dreier Chloride (oder, wenn man lieber will, als eine Verbindung eines zusammengesetzten Chlorids mit

eine jede Verbindung von Chlor und Platin bezeichnend, gebraucht worden ist, folglich nicht als specielle Benennung für das höchste Chlorplatin ( $\text{PtCl}^4$ ). Die in Rede stehende Verbindung, welche vorhin *entzündliches Platinchlorid* (*Chloridum platinae inflammabile*) genannt wurde, ist, gemäß der Analyse des Verfassers, eine Verbindung, entweder von *Platinchlorür* mit Doppelt-Kohlenwasserstoff, oder von einem, sonst noch nicht gekannten, *Platinsubchlorür* mit Chlorkohlenwasserstoff. Will man daher die Chlorungsstufe des Platins im Namen nicht aussprechen, so ist es unstreitig richtiger, *entzündliches Chlorplatin* zu sagen.

P.



einem einfachen Chlorid), und dieß stimmt mit dem, was wir von den Oxyden und Sulphureten wissen, wohl überein. Anzunehmen, daß das entzündliche Chlorid eine Verbindung eines Chlorids mit einem Carbonid, und das entzündliche Salz eine Verbindung zweier Chloride mit einem Carbonid sey (nach Art der Verbindungen der Oxyde mit den Sulphureten), wäre zwar nicht ganz ungereimt, scheint aber nicht so gut dem gewöhnlichen Verhalten chemischer Verbindungen zu entsprechen.

Es ist mir indess nicht entgangen, daß es andererseits Erscheinungen giebt, welche die Idee, das entzündliche Chlorplatin bestehe aus Platinchlorür und Doppelt-Kohlenwasserstoff, zu begünstigen scheinen, wie unvollkommen auch die Versuche waren, den Aether ganz abzuschneiden (S. 511.). Zur Erklärung der Erscheinung mit dem salpetersauren Silberoxyd ist dann aber anzunehmen, eine gewisse Portion des Chlorürs sey so stark von Doppelt-Kohlenwasserstoff gebunden, daß es von dem salpetersauren Silberoxyd nicht zersetzt werde\*).

Es ist auch wohl hier der Ort, eine neulich von Morin »über die Wirkung des Chlors auf den Doppelt-Kohlenwasserstoff« bekannt gemachte Abhandlung\*\*) zu berücksichtigen, worin derselbe durch neue Versuche zu beweisen sucht: *a*) daß der ölige Körper, welcher aus Chlor und ölbildendem Gase entsteht, durchaus einerlei ist mit dem Chloräther, der bei Einwirkung des Chlors auf Alkohol oder Aether gebildet wird; und *b*) daß der eine wie der andere 2 Atome Kohlenstoff, 3 At. Wasserstoff und 1 At. Chlor enthält. Es folgt hieraus: *a*) daß

\*) Ueberdies ist zu bemerken, daß das entzündliche Kali-Platin-Salz, wie man auch dasselbe zusammengesetzt betrachten mag, 2 Atome Chlorplatin auf 1 At. Chlorkalium enthält, während das gewöhnliche Kali-Platin-Salz =  $\text{Pt Cl}^4 + \text{K Cl}^2$ , und das rothe Kali-Platin-Salz, nach Magnus, =  $\text{Pt Cl}^2 + \text{K Cl}^2$  ist.

\*\*) *Ann. de chim. et de phys. T. XLIII. p. 325.*; und diese Annalen, Bd. XIX. (95.) S. 61.

es keine Verbindung dieser Art giebt, die 2 At. Kohlenstoff auf 2 At. Chlor enthielt (was jedoch früher von dem mit ölbildendem Gase entstehenden Körper behauptet wurde); und  $\beta$ ) *dafs, wie auch der Chlorkohlenwasserstoff bereitet seyn mag, dennoch in ihm der Kohlenstoff und Wasserstoff niemals in demselben Verhältnisse wie im Kohlenwasserstoff stehen, wie ebenfalls früher angegeben worden ist.* Aus diesem Grunde betrachtet der genannte Chemiker den Chloräther als bestehend aus 1 At. Chlorkohlenstoff ( $\text{CCl}^2$ ) und 3 At. Doppelt-Kohlenwasserstoff ( $\text{C}^3\text{H}^6$ ).

Hienach würde ich auch in dem entzündlichen Chlorplatin 6 At. Wasserstoff auf 4 At. Kohlenstoff vermuthen, wenn nicht ein solches Verhältniß zu sehr von meinen Versuchen abweiche. Nimmt man daher jene Angaben von Morin an, so scheint mir erwiesen, daß das Chlor in seiner Verbindung mit Platin anders auf den Alkohol zersetzend einwirkt, als für sich allein \*).

Nimmt man nun mit Morin an, der gewöhnliche Chloräther bestehe nicht aus Chlor und einem gewissen Kohlenwasserstoff,  $\text{H}^3\text{C}^2$  nämlich, sondern aus Chlorkohlenstoff und Doppelt-Kohlenwasserstoff, so kann man das entzündliche Chlorplatin als analog dieser Verbindung betrachten, wenn man (das Verhalten des salpetersauren Silberoxyds vernachlässigend) sich so ausdrückt, *das Platin in dem entzündlichen Chlorplatin sey gleichsam der Stellvertreter derjenigen Portion des Kohlenstoffs, welche im Aether mit dem Chlor verbunden ist; so daß, wenn der Chloräther eine Verbindung von einem Atom Kohlenchlorür und drei Atomen Doppelt-Kohlenwasserstoff ist, dagegen das entzündliche Chlorplatin eine*

\*) Man wird vielleicht fragen, was aus dem Kohlenstoff des Alkohols werde, der durch die Erzeugung der Chlorwasserstoffsäure ausgeschieden wird. Man erinnere sich indess nur der Substanz, welche die rothe Flüssigkeit braun färbt und ihr einen besondern Geruch ertheilt, S. 519.

Verbindung von *einem* Atom Platinchlorür und *zwei* Atomen Doppelt-Kohlenwasserstoff seyn würde.

Entzündliches Ammoniak-Platin-Salz.

Chlorammonium, auch hier wie in anderen Chlorverbindungen dem Chlorkalium nachahmend, giebt ein leicht in schönen Krystallen anschießendes Salz. Die Verbindungen des Chlornatriums, sowohl mit Platinchlorür, als auch mit dem entzündlichen Chlorplatin, neigen dagegen wenig zur Krystallisation.

Das entzündliche Ammoniak-Platin-Salz wird ganz auf dieselbe Weise, wie das entzündliche Kali-Platin-Salz bereitet, nur dafs man statt 1 Th. Chlorkalium hier etwa 0,718 Th. Chlorammonium auf 4 Th. des umgewandelten Platinchlorids nimmt.

In seinen Eigenschaften weicht diefs Ammoniaksalz nur wenig von dem entsprechenden Kalisalz ab. Denn Farbe, Glanz, Durchsichtigkeit, Verhalten zur Luft und zum Licht sind wie bei diesem. Die Krystallform, obgleich ebenfalls hemiprismatisch, scheint doch in einigen Stücken von der unseres Kalisalzes abzuweichen. Die Krystalle sind oft länger als einen halben Zoll; zu ihrer Lösung erfordern sie vom Wasser wie vom Alkohol eine geringere Menge.

Ueber Feuer wird diefs Salz leicht zersetzt, und, hinreichend geglüht, hinterläßt es Platin.

In Wasser gelöst, verhält es sich wie das Kalisalz, man mag es einer mäfsigen oder einer stärkeren Wärme aussetzen. In trockenem Zustande aber erträgt es die Siedhitze des Wassers ganz gut, und giebt dabei dieselbe Menge Wassers, wie bei langer Aufbewahrung im Vacuo.

In Wasser gelöst mit vielem Kali eingekocht, giebt es dieselben Erscheinungen wie jenes Kalisalz; wenn man es aber, mit Zusatz einer zweckmäfsigen Menge Kalilauge, nur einer mäfsigen Wärme aussetzt, giebt es jenen weifsen Niederschlag, von dem schon S. 516. die Rede war.

Platinchlorid schlägt, wie schon S. 506. gesagt, das Chlorammonium nieder.

Wenn das entzündliche Ammoniak-Platin-Salz eine ähnliche Zusammensetzung hat wie das entzündliche Kali-Platin-Salz, so würde es bestehen aus:

1 At. Platin	1233,2600	56,3507
2 - Chlor	442,6500	20,2258
1 - Ammonium	113,4772	5,1851
1 - Chlor	221,3250	10,1129
2 - Kohlenstoff	152,8720	6,9851
4 - Wasserstoff	24,9592	1,1404
	<hr/>	<hr/>
	2188,5434	100,0000.

Zur Prüfung dieser Idee stellte ich folgende Versuche an.

*A.* 1,391 Grm. des Salzes im wasserfreien Zustande verbrannte ich in einem Porcellantiegel, bis nichts als Platin zurückblieb; dies wog 0,778 Grm. und macht auf 100 Th. des Salzes:

Platin 55,93.

*B.* 1,5925 Grm. wasserfreien Salzes mit kohlen-sau-rem Kali, wie vorhin das Kalisalz, geglüht, gaben:

*α)* 0,898 Grm. Platin, auf 100 Th. Salz also

Platin 56,392.

*β)* 1,929 Grm. Chlorsilber, worin 0,47589 Grm. Chlor enthalten sind. Dies macht auf 100 Th. Salz:

Chlor 29,9.

*C.* 1,75 Grm. wasserfreien Salzes, eben so durch kohlen-saures Kali zersetzt, gaben 2,138 Grm. Chlorsilber, also 0,5274 Chlor, mithin auf 100 Th. Salz:

Chlor 30,14.

Das Platin wurde bei diesem Versuche nicht bestimmt.

Ueber den Gehalt an Krystallwasser stellte ich folgende zwei Versuche an.

*A.* 1,862 Grm. gepulverter Krystalle gaben 1,75 Grm.

wasserfreien Salzes. Diefs macht auf 100 Th. des krystallisirten Salzes:

Salz	93,9849
Wasser	6,0151.

B. 1,7005 Grm. ebenfalls gepulverter Krystalle gaben 1,5925 Grm. wasserfreien Salzes. Diefs macht auf 100 Th.:

Salz	93,648
Wasser	6,352.

Das Mittel aus beiden Ergebnissen ist:

wasserfreies Salz	93,8165
Wasser	6,1835.

Da  $93,8165:6,1835 = 2188,5434:144,25$  und  $\frac{144,250}{112,48}$

$= 1,28 \dots$ , so scheint es, als enthalte das krystallisirte Salz 1 At. wasserfreien Salzes und  $1\frac{1}{4}$  At. Wasser, d. h. 4 At. wasserfreien Salzes und 5 At. Wasser, oder, wenn man mit einigen Chemikern das Atomengewicht des Chlorammoniums doppelt so groß, also das Atomengewicht des entzündlichen Ammoniak-Platin-Salzes  $= 4377,0868$  nimmt, 2 At. wasserfreien Salzes und 5 Atome Wasser. Nach diesem Verhältnisse würden 100 Th. krystallisirten Salzes enthalten

6,0366 Wasser,

was der obigen Mittelzahl so nahe kommt, dafs sich hiedurch jenes Verhältnifs von Wasser als richtig ergibt.

Setzte man 3 Atome Wasser auf 2 Atome wasserfreien Salzes voraus, so würde man in 100 Th. 7,1575 Wasser haben; allein ich habe jene beiden Versuche mit so viel Sorgfalt angestellt, dafs eine solche Berichtigung nicht erlaubt scheint.

Unser Ammoniaksalz scheint demnach durch den Krystallwassergehalt vom Kalisalze abzuweichen. Im wasserfreien Zustand ist es aber ohne Zweifel ganz ähnlich dem Kalisalze zusammengesetzt.