

Über einige neue, der Formel $R_2Pt_2Cy_3, nHO$ entsprechende Platincyanverbindungen, ferner über rothes $HPtCy_2, 5HO$ und gelbes $MgPtCy_2, 6HO$.

Von Mag. Phm. P. Weselsky,

Adjuncten bei der Lehrkanzel der Chemie am k. k. polyt. Institute.

(Vorgelegt von Prof. A. Schrötter in der Sitzung vom 22. Februar 1856.)

Da bisher die Einwirkung der Salpetersäure auf die Platincyanverbindungen von der Formel $RPtCy_2$ nicht näher untersucht wurde, so hat mich Herr Prof. Schrötter aufgefordert, das Verhalten dieser Säure gegen die genannten Verbindungen zu studiren, eine Aufgabe, deren Bearbeitung ich um so lieber unternahm, als dabei Aussicht vorhanden war, neue durch ihr optisches Verhalten ausgezeichnete Verbindungen entstehen zu sehen.

Aber auch die chemische Seite der Frage war nicht ohne Interesse, da durchaus nicht vorauszusehen war, in welcher Weise die Salpetersäure wirken werde; ob sie nämlich blos den Typus der Doppelcyanüre verändern, oder ob nicht vielleicht ihr Stickstoff selbst in irgend einer seiner niedrigeren Oxydationsstufen in die Verbindung eingehen werde.

Es war nun vor Allem nothwendig, mir grössere Mengen der Doppelplatincyanüre zu bereiten. Ich versuchte die bekannten Methoden, fand aber bald, dass dieselben theils sehr zeitraubend sind, theils aber nur schwierig reine Präparate liefern.

Da die Baryum-Verbindung, $BaPtCy_2$, unter den bis jetzt bekannten Platindoppelcyanüren wegen ihrer geringen Löslichkeit in kaltem Wasser, nämlich 1 Theil in 33 Theilen Wasser von $16^\circ C.$, und ihrer Leichtlöslichkeit in kochendem am leichtesten rein erhalten werden kann, so habe ich gesucht, eine bessere Methode zur Darstellung derselben, als bisher bekannt, zu finden und diese Verbindung dann zur Darstellung aller übrigen Platindoppelcyanüre zu benutzen. In der That fand ich das folgende Verfahren hiezu am geeignetsten.

Leitet man nämlich in ein mit Wasser übergossenes, inniges Gemenge von Platinchlorür und kohlen-sauren Baryt nahe bei der Siedhitze Hydrocyan, so erhält man unmittelbar Baryumchlorid und Baryumplatincyanür, und zwar nach folgendem Schema :



Es kommen also auf 2 Theile Platinchlorür 3 Theile kohlen-saurer Baryt; man reibt beide Körper mit Wasser zu einem innigen Gemenge zusammen, und setzt etwa 10 Theile Wasser zu. Mit dem Einleiten des Hydrocyans wird so lange fortgefahren als Kohlensäure entweicht. Ein Überschuss von kohlen-sauren Baryt erleichtert die Operation bedeutend. Gut ist es auch, wenn man einen Überschuss von Hydrocyan hineinleitet, weil dadurch die Krystallisation befördert wird; während im entgegengesetzten Falle sich eine aus feinen Nadeln verfilzte Masse bildet.

Nachdem die Umwandlung des Platinchlorürs beendet ist, wird die Flüssigkeit durch ein Filter, das sich in einem Wasserbadtrichter befindet, filtrirt, beim Erkalten krystallisirt das Baryumplatincyanür heraus. Die Mutterlauge liefert, weiter eingedampft, noch Krystalle davon, endlich krystallisirt fast nur mehr Baryumchlorid.

Die erhaltene Verbindung ist gewöhnlich nach viermaligem Umkrystallisiren vollkommen rein. Aus der Mutterlauge kann man das darin noch enthaltene Platin am besten abscheiden, wenn man sie eindampft und die Masse anhaltend glüht, wo das Platin beim Auslaugen metallisch zurückbleibt.

Nach Quadrat ¹⁾ stellt man das Baryumplatincyanür aus dem Kupferplatincyanür dar, indem man dieses durch Baryumoxydhydrat zerlegt. Diese Methode hat aber den Nachtheil, dass man früher Kaliumplatincyanür bereiten muss, um erst aus diesem mittelst schwefelsaurem Kupferoxyd das Kupferplatincyanür zu erhalten.

Schafařík ²⁾ fügt zu einer bei gewöhnlicher Temperatur möglichst gesättigten Lösung von Kaliumplatincyanür eine äquivalente Menge von Schwefelsäure, vermischt die Flüssigkeit mit dem zehnfachen Volum 80percentigen Alkohol und kühlt gut ab. Die über dem ausgeschiedenen schwefelsauren Kali stehende Flüssigkeit, welche unreine Platinblausäure ist, wird abfiltrirt, der Weingeist

¹⁾ Annalen der Chemie und Pharm., Bd. 63, S. 179.

²⁾ Sitzungsberichte d. kais. Akademie d. Wissenschaften, Bd. 17, S. 73.

auf $\frac{1}{3}$ abdestillirt, dem Rückstand Wasser zugesetzt und nun kochend mit kohlen-saurem Baryt gesättigt.

Bei allen diesen Methoden ist die Kalium-Verbindung der Ausgangspunkt, während man bei der von mir angegebenen Methode dieses umgeht und sogleich die Baryum-Verbindung erhält, aus der dann mit grösster Leichtigkeit alle anderen Doppeleyanüre sehr einfach dargestellt werden können.

Der unangenehmste Theil der Operation bleibt immer die Darstellung des Platinchlorürs, welche aber bis jetzt nicht vermieden werden kann, und auch bei allen anderen Verfahren nothwendig ist.

Gibt eine Basis mit Schwefelsäure ein lösliches Salz, so kann mittelst Baryumplatineyanür sogleich das entsprechende Cyanür dieser Basis erhalten werden; man hat dann nur so viel von der Lösung des schwefelsauren Salzes zur Lösung der Baryum-Verbindung zuzusetzen, als nothwendig ist, um allen Baryt daraus zu fällen. Da ferner die Baryum-Verbindung wie bekannt durch Fällen mit Schwefelsäure Wasserstoffplatineyanür gibt, so ist dies das Mittel, durch Zusatz der kohlen-sauren Salze aller anderen Basen ihre entsprechenden Platindoppeleyanür zu erhalten, was auch erreicht wird, wenn man das kohlen-saure Salz, insofern dies löslich ist, unmittelbar zur Baryum-Verbindung fügt, wobei kohlen-saurer Baryt herausfällt.

Man kann zwar auch alle übrigen Platindoppeleyanüre direct wie die Baryumverbindung nach der von mir angegebenen Methode erhalten, dies ist aber nicht vortheilhaft, weil die Trennung derselben von den zugleich gebildeten Chloriden, der leichten Löslichkeit dieser Verbindungen wegen, viel zu schwierig, ja selbst unmöglich ist.

Um die Einwirkung der Salpetersäure auf die Platindoppeleyanüre zu erforschen, wurde zuerst die einfache Verbindung den Dämpfen derselben ausgesetzt, was unter einem Exsiccator geschah, in dessen Schale sich statt Schwefelsäure Salpetersäure befand.

Nach einigen Stunden war eine Veränderung der Verbindung bereits erfolgt. Ich habe mich in dieser Weise überzeugt, dass das Kalium-, das Lithium-, das Ammonium- und das Magniumplatineyanür sich in andere Verbindungen umwandeln lassen, und daher vorläufig nur diese untersuchte.

Die angeführte Methode ist jedoch zur Darstellung grösserer Mengen der neuen Verbindungen nicht tauglich, da man den richtigen Moment der völligen Umwandlung nicht treffen kann.

Ich versuchte daher die Salpetersäure direct anzuwenden und fing damit an, auszumitteln, welchen Einfluss die Concentration derselben und die Temperatur auf den einzuleitenden Process üben; es stellte sich heraus, dass eine Säure von 1.3 Dichte und die gewöhnliche Temperatur am günstigsten zur Darstellung der neuen Verbindungen sind. Eine zu starke Salpetersäure zerlegt die Verbindung in Platincyanür und das entsprechende salpetersaure Salz, und bei höherer Temperatur wirkt auch eine verdünntere Säure in gleicher Weise.

Es wird die einfache krystallisirte Verbindung zerrieben, und mit der äquivalenten Menge Salpetersäure von der bekannten Concentration übergossen, gut mit einem Pistill durchgearbeitet, 5 bis 6 Minuten der Einwirkung überlassen, dann zwischen Fliesspapier sehr gut gepresst und in möglichst wenig Wasser gelöst. Man muss hiebei nicht das Wasser erhitzen, weil sonst leicht die Salpetersäure, welche noch der Masse anhängt, weiter einwirken könnte. Wenn es nöthig ist, wird die Lösung filtrirt, und drei- bis viermal umkrystallisirt. Es ist nicht nöthig, die Menge der Säure genau dem Äquivalente gemäss zu nehmen, 1 Theil Salpetersäure von der angegebenen Dichte auf 8 Theile der krystallisirten Verbindung, entspricht in allen Fällen.

Dieselben Verbindungen werden auch erhalten, wenn man zu einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung des umzuwandelnden Cyanürs, Salpetersäure in demselben Mengenverhältnisse, wie oben angegeben wurde, zusetzt und die Flüssigkeit der freiwilligen Krystallisation überlässt, dann die erhaltenen Krystalle einige Male mit der früher angewandten Vorsicht umkrystallisirt, um sie von dem anhängenden salpetersauren Salze, welches bei der Bildung entsteht, zu trennen.

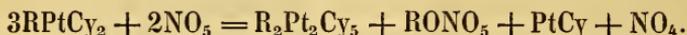
Die auf eine der genannten Arten erhaltenen Verbindungen geben sämmtlich mit Wasser farblose Lösungen, mit Ausnahme der Lithium-Verbindung, deren Lösung gelblich ist.

Auch in Alkohol sind sie löslich. Sie entsprechen, wie die unten angeführten Analysen zeigen werden, sämmtlich nach der Formel

$R_2Pt_2Cy_5.nHO$, sind also nach dem Typus 4 : 5 zusammengesetzt.

Ihre Bildung geht vor sich, indem 3 Äquivalente des Doppelcyanürs durch die Einwirkung der Salpetersäure in 1 Äquivalent

Doppelcyanid, dann in 1 Äquivalent des salpetersauren Salzes des neben dem Platin stehenden Radicals und in Platincyänür zerfallen.



Die Richtigkeit dieses Schemas wird durch die Erfahrung bestätigt, indem immer Platincyänür ausgeschieden wird und sich neben dem salpetersauren Salze auch die Zersetzungsproducte der Untersalpetersäure nachweisen lassen.

Durch Zusatz einer nicht zu grossen Menge des entsprechenden kohlen-sauren Salzes kehren die Doppelplatincyänide in ihren früheren Typus zurück, d. h. es werden aus den Cyaniden wieder die ursprünglichen Cyanüre.

Bei der Analyse dieser Verbindungen bin ich der Methode von Knop ¹⁾ gefolgt, welche darin besteht, dass man die Substanz mit Chlorammonium versetzt, befeuchtet, und die Temperatur nach und nach bis zur schwachen Rothglühhitze steigert, wo das Cyan als Cyanammonium fortgeht, das Chlor zum Kalium, Lithium und Magnium tritt, und das Platin als eine schwammige Masse zurückbleibt, welche so locker ist, dass man sie mit Leichtigkeit aus dem Tiegel entfernen kann. Auch bei der Anwendung von Schwefelsäure liess sich das Platin sehr leicht bestimmen, indem die Löslichkeit des entsprechenden schwefelsauren Salzes es möglich machte, das Platin im lockeren Zustande zu erhalten.

Kalium-Verbindung $\text{K}_2\text{Pt}_2\text{Cy}_5, 6\text{Aqua}$.

Diese wurde sowohl durch Behandlung der trockenen Verbindung KPtCy_2 als durch Versetzen der Lösung derselben mit Salpetersäure dargestellt.

Sie krystallisirt in feinen, nicht bestimm-baren Nadeln mit kupferartigem Metallglanz, welche im durchgelassenen Lichte grün erscheinen.

Bei 100° C. behalten sie ihren Metallglanz, werden jedoch dunkler, bei 180° C. werden sie, ohne ihren Metallglanz zu verlieren, dunkelgrün, bei 200° C. endlich erscheinen sie gelb.

In kaltem Wasser ist die Verbindung schwer löslich, hingegen in heissem Wasser sehr leicht, in verdünntem Alkohol sehr schwer, in starkem Alkohol und Äther gar nicht; concentrirte Schwefelsäure

¹⁾ Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 43, S. 411.

zersetzt die Verbindung unter Bildung von schwefelsauren Kali und Platineyanür, Salpetersäure wirkt ebenso.

- I. 0·4585 Grm. lufttrockener Substanz gaben mit Chlorammonium behandelt 0·35 Grm. Rückstand, der aus Platin und Kaliumchlorid bestand. Hieraus wurden erhalten 0·1985 Grm. Platin, also 43·293 Pct. und 0·1515 Grm. Kaliumchlorid, welchem 0·0795 Grm., d. i. 17·339 Pct. Kalium entsprechen.
- II. 0·413 Grm. Substanz gaben, nach derselben Methode behandelt 0·316 Grm. Rückstand, dieser gab 0·1775 Grm., das ist 42·978 Pct. Platin und 0·1385 Grm. Kaliumchlorid, was 0·0726 Grm. also 17·578 Pct. Kalium entspricht.
- III. 0·577 Grm. Substanz gaben bei 100° C. 0·064 Grm. Wasser, also 11·091 Pct., bei 180° C. weitere 0·0105 Grm., das ist 1·82 Pct., zusammen also 12·911 Pct. Wasser.
- IV. 0·7345 Grm. derselben Substanz gaben bei 100° C. 0·0895 Grm. Wasser, was 12·18 Pct. gibt, bei 180° C. weitere 0·01 das 1·36 Pct., zusammen also 13·54 Pct. Wasser entspricht.

Aus diesen Daten ergibt sich, dass diese Verbindung dieselbe ist, welche Knop durch Einwirkung von Chlorgas auf die Gmelin'sche Kalium-Verbindung erhielt ¹⁾ das sich aber durch 1 Äquivalent Wasser von derselben unterscheidet.

Nach Knop ist nämlich:

	Berechnet:		Gefunden:			
			I.		II.	
K ₂	17·33	—	17·704	—	17·40	
Pt ₂	43·63	—	43·400	—	43·50	
Cy ₁₀	29·10	—	31·000	—	30·90	
5HO	9·94	—	10·800	—	9·93	
	100·00					

Die obige Untersuchung ergab aber folgende Daten:

	Berechnet:		Gefunden:			
			I.	II.	III.	IV.
K ₂	79·4	17·23	17·339	17·578	.	.
Pt ₂	197·4	42·838	43·293	42·978	.	.
Cy ₅	130	28·214
6HO	54	11·718	.	.	12·823	13·54
	460·8	100·000.				

¹⁾ Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 43. S. 111.

Ammonium-Verbindung $\text{Am}_2\text{Pt}_2\text{Cy}_5$.

Diese Verbindung ist dem Äusseren nach der Kalium-Verbindung ähnlich, jedoch fällt der Metallglanz mehr ins Goldgelbe; im durchgelassenen Lichte ist sie ebenfalls grün und krystallisirt in Nadeln, die oft 6 Linien lang, aber ihrer Dünne wegen nicht bestimmbar sind; bei 100°C . behält die Verbindung ihre Farbe, bei 150°C . wird sie stahlgrün und fängt an sich zu zerlegen, so dass sie dann nicht mehr im Wasser vollständig löslich ist, bei 180 bis 190°C . wird sie citrongelb, während die Zerlegung rascher fortschreitet. Übergiesst man sie nun mit Wasser und erwärmt die Flüssigkeit, so löst sich das ausgeschiedene Platineyanür in der noch unzerlegten Verbindung und gibt eine prächtig grünlich-gelbe Flüssigkeit, die im auffallenden Lichte schön gelb erscheint; über 200°C . erhitzt, wird sie in Platineyanür umgewandelt, und noch höher bleibt das Platin als eine schwammige Masse zurück. Die Ammonium-Verbindung ist im Wasser viel leichter löslich als die Kalium-Verbindung, in verdünntem Alkohol löst sie sich beim Erhitzen leicht, in starkem Alkohol gar nicht.

Durch Ammoniak und kohlen-saures Ammoniak wird sie in die einfache Verbindung, mit Schwefelsäure oder Salpetersäure in Platineyanür und das entsprechende Ammoniumsalz umgewandelt.

- I. 0·5966 Grm. der trockenen Verbindung gaben 0·3261 Grm. Platin, d. i. 54·65 Procente.
- II. 0·2441 Grm. ebenfalls trockener Substanz, gaben 0·1332 Grm., 54·56 Procente Platin.
- III. 0·6675 Grm. derselben Substanz gaben 0·3635 Grm. oder 54·45 Procente Platin.

	Berechnet:			Gefunden:					
				I.		II.		III.	
Am_2	36·	—	9·907	—	.	—	.	—	.
Pt_2	199·4	—	54·32	—	54·65	—	54·56	—	54·45
Cy_5	130·	—	35·878	—	.	—	.	—	.
	363·4	—	100·						

Lithium-Verbindung $\text{Li}_2\text{Pt}_2\text{Cy}_5, 6\text{Aqua}$.

Bei der Darstellung dieser Verbindung habe ich blos die zweite Methode angewendet. Die krystallisirte einfache Verbindung wurde mit Salpetersäure übergossen, einige Minuten der Einwirkung derselben überlassen, die Masse zwischen Fliesspapier gepresst, dann in möglichst wenig Wasser gelöst und einige Male umkrystallisirt.

Das Lithiumplatineyanid ist in seinen äusseren Eigenschaften der Ammonium-Verbindung sehr ähnlich. Die Löslichkeit im Wasser ist viel grösser, so dass fast gleiche Theile zur Lösung ausreichen, im Alkohol löst es sich ebenfalls leicht, ebenso in gleichen Theilen Alkohol und Äther; im Äther ist es gar nicht löslich.

Wendet man bei der Lösung in Alkohol oder einem Gemische von Alkohol und Äther eine höhere Temperatur als die gewöhnliche an, so wird das Cyanid fast vollständig in das Cyanür umgewandelt.

Gegen Schwefelsäure und concentrirte Salpetersäure verhält sich diese Verbindung wie die Kalium- und Ammonium-Verbindung.

Bei 100° C. behalten die Krystalle ihre ursprüngliche Farbe, bei 150° C. werden sie zeisigrün, und höher erhitzt gelb.

- I. 0.4225 Grm. lufttrockener Substanz mit Schwefelsäure erhitzt gaben 0.322 Grm. Platin nebst schwefelsaurem Lithion; hieraus wurden erhalten 0.215 Grm. Platin oder 50.88 Pet. Daher verbleibt schwefelsaures Lithion 0.107 Grm., also 0.0126 Grm. oder 2.982 Pet. Lithium.
- II. 0.4515 Grm. derselben Substanz bis 150° C. erhitzt gaben 0.0595 Grm. Wasser ab, daher 13.178 Procent. Die weitere Bestimmung verunglückte.
- III. 0.709 Grm. gaben bei 150° C. 0.094 Grm. Wasser, was 13.258 Procenten entspricht. Die wasserfreie Verbindung mit Chlorammonium gemengt, befeuchtet, nach und nach bis zur schwachen Rothglühhitze erhitzt, gab 0.508 Grm. Platin mit Lithiumchlorid gemengt, und diese 0.365 Grm. Platin, d. i. 51.48 Procent und 0.143 Grm. Lithiumchlorid, welches auf Lithium berechnet 0.0221 Grm. gibt, d. i. 3.117 Procent.

Berechnet:				Gefunden:			
				I.	II.	III.	
Li ₂	13·	—	3.296	—	2.982	—	—
Pt ₂	197.4	—	50.050	—	50.88	—	—
Cy ₅	130·	—	32.963	—	.	—	—
6HO	54·	—	13.691	—	.	—	13.258
<hr/>				<hr/>			
394.4 — 100.0							

Magnium-Verbindung Mg₂ Pt₂ Cy₅, 14 HO.

Die Darstellung dieser Verbindung führte nur nach der zweiten Methode, nämlich durch Behandlung des trockenen Magniumplatineyanürs mit Salpetersäure, zu sicheren Resultaten. Als ich, wie bei

den anderen Verbindungen die dritte Methode in Anwendung brachte, bekam ich jedesmal Krystalle von verschiedenem Aussehen. Dies brachte mich auf die Vermuthung, dass es mehrere Glieder zwischen der niederen und höchsten Cyan-Verbindung gibt. Ich erhielt einmal auf diese Weise eine grössere Menge von Krystallen mit prächtigem grünen Metallglanz an den Flächen $P + \infty$ und violettem an $P - \infty$, wie bei der gewöhnlichen Magnium-Verbindung, nur erscheinen die Farben dunkler und lebhafter als bei dieser.

Die Analyse derselben gab folgendes Resultat: 0.91 Grm. lufttrockener Verbindung gab bei 100° C. behandelt 0.171 Grm. Wasser ab, was 18.791 Pct. entspricht, bei 220° C. weitere 0.072, das ist 7.91, zusammen also 26.701 Procent Wasser. Die wasserfreie Verbindung mit Schwefelsäure zerlegt, liefert 0.6475 Grm. Platin nebst schwefelsaurer Magnesia. Diese Gemenge gaben beim Auslaugen 0.395 Grm., d. i. 43.29 Procent Platin und 0.2535 Grm. schwefelsaure Magnesia, welcher 0.0507 Grm., d. i. 5.571 Procente Magnium entsprechen.

Es geht hieraus hervor, das dieser Verbindung gegen alle Erwartung fast genau die Zusammensetzung des Magniumplatinocyanürs zukommt. Im Verlaufe der Versuche hat sich gezeigt, dass die auffallende Farbenveränderung durch eine sehr geringe Beimengung des Magniumplatinocyanides bedingt wird, wie sich später durch die directen Versuche nachweisen liess. Das Magniumplatinocyanid erscheint nämlich als eine schwärzlich-violette sammtartige Masse, welche aus mikroskopisch kleinen Nadeln besteht. Diese dunkle, fast glanzlose Verbindung ist in Wasser, Alkohol, einem Gemenge von Alkohol und Äther leicht, in Äther gar nicht löslich.

Bei 100° C. wird sie grau-violett, bei 160° C. zeisiggrün, bei 180° weiss. Schwefelsäure und Salpetersäure wirken wie auf die anderen Platindoppeleyanüre zerlegend.

- I. 0.7615 Grm. der lufttrockenen Verbindung gaben bei 180° erhitzt 0.192 Grm. Wasser ab, d. i. 25.213 Procent. Die wasserfreie Verbindung mit Schwefelsäure behandelt und geglüht, hinterliess 0.5225 Grm. Platin mit schwefelsaurer Magnesia gemengt. Hieraus wurden erhalten 0.3235 Grm. Platin oder 42.35 Procent und 0.198 Grm. schwefelsaure Magnesia, d. i. 0.0309 oder 5.108 Procent Magnium.

		Berechnet:		Gefunden:		
Mg ₂	—	24·	—	5·027	—	5·344
Pt ₂	—	197·4	—	41·349	—	42·35
Cy ₅	—	130·	—	27·231	—	.
14 HO	—	126·	—	26·393	—	25·213
		477·4		100		

Als Anhang zu vorstehender Mittheilung glaube ich noch einige Beobachtungen beifügen zu müssen, zu denen ich im Verlaufe der Arbeit veranlasst wurde. Die eine bezieht sich auf die Platinblausäure, die andere auf ein Magniumplatincyanür von niedrigerem Wassergehalte als den gewöhnlichen.

A. Rothes Wasserstoffplatincyanür mit 5 Äquivalent Wasser.

Bei der Bereitung des Wasserstoffplatincyanürs zur Darstellung der Calcium- und Strontium-Verbindung zerlegte ich das Baryumplatincyanür mit concentrirter Schwefelsäure, statt wie gewöhnlich mit verdünnter, und trennte dann das Cyanür von dem schwefelsauren Baryt mit einem Gemenge von Äther und Alkohol. Ich erhielt beim Verdunsten unter dem Exsiccator eine prächtig rothe Verbindung, welche auch schon von Quadrat 1) bei der Behandlung des Kaliumplatincyanürs mittelst Schwefelsäure beobachtet wurde, der sie jedoch nicht näher untersuchte.

Um die Natur dieses Körpers zu erforschen, liess ich das Baryumplatincyanür unter einem Exsiccator so lange, bis keine Gewichtsabnahme stattfand. Es war zu einem feinen glanzlosen Pulver zerfallen und hatte 5 Procent Wasser verloren. Ich übergoss nun das Pulver in einer Reibschale mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure von der Dichte 1·8, knetete es zu einer gleichförmigen Masse, und behandelte diese mit einem Gemische von gleichen Theilen Alkohol und Äther, filtrirte, destillirte zu einem Drittel des Volums ab, und brachte die rückständige Flüssigkeit in einer Schale unter dem Exsiccator. Nach einigen Tagen hatten sich schöne, rothe bestimmbare Krystalle gebildet, die aus der Lauge herausgenommen, rasch auf Fliesspapier unter dem Exsiccator getrocknet werden müssen.

1) Schafaržik, Sitzungsberichte der k. Akademie der Wissenschaften, Bd. XVII, S. 74.

Die Krystalle sind 7—8 Linien lang, $\frac{1}{2}$ Linie dick, von prächtig zinnberrother Farbe, mit blauem Flächenschiller auf den Prismenflächen, die senkrecht auf die Axe aber herrlich zinnberroth erscheinen. An der Luft nehmen die Krystalle bald das gewöhnliche Aussehen der Platinblausäure an. In Wasser, in Alkohol und einem Gemische von Alkohol und Äther sind sie leicht löslich, gegen kohlen saure Salze verhält sich die Lösung wie eine starke Säure, ja sie ist im Stande mit Chlorammonium erwärmt und befeuchtet Ammoniumplatineyanür zu bilden und Hydrochlor frei zu machen.

Bei 100° C. wird sie gelb und löst sich vollkommen in Wasser, bei 140° C. wird sie weiss, über diese Temperatur zerlegt sie sich anfangs in Platineyanür und noch höher erhitzt in metallisches Platin.

Die Analyse der Verbindung gab folgende Resultate:

- I. 0.493 Grm. Substanz gaben bei 1300 C. 0.1133 Grm., d. i. 22.89 Wasser und 0.2467 Grm. oder 50.04 Procent Platin.
 II. 0.5835 Grm. derselben Substanz gaben 0.1385 Grm. Wasser, d. i. 23.73 Procent und 0.292 Grm. Platin, also 50.043 Procent.

Berechnet:				Gefunden:			
				I.		II.	
H	—	1.	—	0.508	—	.	—
Pt	—	98.7	—	50.178	—	50.04	—
Cy ₂	—	52.	—	26.436	—	.	—
5HO	—	45.	—	22.878	—	22.89	—
			—	196.7	—	100.0	

Diese schöne Verbindung ist also nichts anderes als das längst bekannte Wasserstoffplatineyanür, jedoch mit einem geringeren Wassergehalte.

Dieselbe entspricht der Formel $\text{HPtCy}_2, 5\text{HO}$.

Dies lässt sich schliessen, obwohl der Wassergehalt des gewöhnlichen Wasserstoffplatineyanürs nicht bekannt ist, da unter allen Umständen, welche der gewöhnlichen Säure Wasser entziehen, die rothe entsteht, und umgekehrt diese, wenn sie Gelegenheit findet Wasser aufzunehmen, in die gewöhnliche Säure übergeht.

B. Gelbes Magniumplatineyanür mit 6 Äquivalent Wasser.

Es wurde schon mehrfach unter andern auch von Schafarik ¹⁾ beobachtet, dass unter gewissen Umständen aus einer Lösung

¹⁾ Sitzungsberichte der k. Akademie der Wissenschaften, Bd. XVII, S. 80.

des Magniumplatineyanürs nicht die herrlichen metallgrünen und rothen, sondern gelbe Krystalle anschliessen. Man hat aber bisher weder die Umstände, unter denen dies geschieht, noch die gelben Krystalle selbst untersucht. Man sah sie immer nur zufällig entstehen und hatte ihre Bereitung nicht in seiner Macht.

Durch das Folgende glaube ich diese Lücke ausgefüllt zu haben.

Setzt man eine heisse, gesättigte, wässrige Lösung des gewöhnlichen Magniumplatineyanürs einer Temperatur, welche 45 bis 50° C. nicht übersteigen darf, aus, so krystallisirt nach einer kurzen Zeit die Verbindung heraus; dasselbe geschieht auch, wenn man eine gesättigte Lösung der gewöhnlichen Verbindung in absolutem Alkohol unter einem Exsiccator stehen lässt.

Am besten ist es, die in einem Becherglase befindliche heisse gesättigte Lösung in einem Luftbade bei der oben angegebenen Temperatur längere Zeit zu erhalten. Nachdem eine grössere Menge von Krystallen angeschossen ist, wird die darüber stehende Lauge abgossen, sie liefert abermals so behandelt wieder Krystalle derselben Art.

Die so erhaltenen gelben Krystalle werden auf einer Unterlage von Papier sogleich in ein Luftbad gebracht, das bereits die Temperatur von 45° C. angenommen hat, worin sie bis zur gänzlichen Trocknung bleiben.

Die Krystalle bilden mehrere Linien lange, 1 Linie breite Blättchen, die eine citronengelbe Farbe besitzen, und im auffallenden Lichte einen blauen Flächenschiller, wie alle gelben Platineyanverbindungen zeigen.

Bei 100 C°. werden sie weiss, bei 200° C. orange wie die gewöhnliche Verbindung; sie sind in Wasser, Alkohol und einem Gemische von Alkohol und Äther leicht löslich.

Die Analyse gab folgende Resultate:

- I. 1·409 Grm. trockener Substanz gaben bei 100° C. 0·1845 Grm. Wasser ab, gleich 13·090 Procent, bei 220° C. weitere 0·1335 Grm., d. i. 9·469 Procent, zusammen also 22·563 Procent.
- II. 1·214 Grm. derselben Substanz gaben bei 100° C. 0·158 Grm. Wasser ab, entsprechend 13·014 Procent, bei 220° C. weitere 0·118 Grm. Wasser, also 9·719 Procent, zusammen 22·733 Procent Wasser.

Zur Bestimmung des Platin und Magnium wurde die wasserfreie Verbindung mit Schwefelsäure behandelt und geglüht. Es blieben hiebei 0·92 Grm. Platin mit schwefelsaurer Magnesia gemengt. Daraus wurden erhalten 0·5525 Grm., d. i. 45·5107 Procent Platin und 0·3675 Grm. schwefelsaure Magnesia, welcher 0·0735 Grm., d. i. 6·054 Procent Magnium entsprechen.

III. 0·3225 Grm. Substanz gaben nach derselben Methode bestimmt 0·146 Grm. Platin, d. i. 45·271 Procent und 0·097 Grm. schwefelsaure Magnesia, der 0·0194 Grm., d. i. 6·024 Procent Magnium entsprechen.

Berechnet:				Gefunden:			
				I.	II.	III.	
Mg	12·	—	5·537	—	.	6·112	6·024
Pt	98·7	—	45·547	—	.	45·5107	45·271
Cy ₂	52·	—	23·997	—	.	.	.
6HO	54·	—	24·919	—	22·563	22·733	.
216·7 — 100·							

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1856

Band/Volume: [20](#)

Autor(en)/Author(s): Weselsky Philipp

Artikel/Article: [Über einige neue, der Formel \$R_2Pt_2Cy_5\$, nHO entsprechende Platincyanverbindungen, ferner über rothes \$HPtCy_2\$. 5HO und glebes \$MgPtCy_2\$, 6HO. 282-294](#)