

neue, von uns ausgearbeitete Verfahren, welches die Bestimmung der 3 genannten Elemente in einer Operation mit kaum mehr Schwierigkeit gestattet, als sie die bisherige Methode bietet, werden wir an anderem Orte ausführlich und mit allen Einzelheiten, deren Kenntniss zur praktischen Ausführung erforderlich ist, mittheilen, und bemerken heut nur noch, dass wir mit unserer Methode nichts weniger als die Verdrängung der jetzt üblichen bezwecken, vielmehr nur da Abhilfe schaffen wollen, wo Mangel an Substanz oder andere Ursachen die Ausführung von 2 gesonderten Verbrennungen behufs Bestimmung des Kohlenwasserstoffgehalts einerseits und des Stickstoffs andererseits unmöglich machen.

Göttingen. Universitäts-Laboratorium.

205. Th. Wilm: Ueber Alkaliplatinocyanüre.

(Eingegangen am 16. April.)

Bekanntlich haben Wöhler und Mucklé zuerst den ausserordentlich grossen Platingehalt in dem nach dem bekannten Verfahren aus sogenannten gefällten Platinrückständen dargestellten schwarzen, krystallinischen Ammoniumiridiumchlorid nachgewiesen. Von meinen Versuchen über Verarbeitung grösserer Mengen dieser Rückstände namentlich zur Gewinnung von Rhodium war mir eine beträchtliche Quantität eines solchen, früher allgemein für beinahe reinen Iridiumsalmiak gehaltenen, tief dunkelrothen oder violett schwarzen, grosskrystallinischen Niederschlages nachgeblieben, welchen ich bald als zum grössten Theil aus Platinsalmiak mit verhältnissmässig wenig Iridiumsalmiak bestehend erkannte. Auf diese, in solchem Maasse mir ganz unerwartete Thatsache bin ich auf eine ähnliche Weise wie früher die genannten Forscher gestossen, als ich behufs einer Trennung von Platin und Iridium jenes Salzgemenge mit Natronlauge kochte, in der Hoffnung, dadurch das Iridium ebenso wie in einer einfachen Erzlösung zu einem niedrigeren Chlorid zu reduciren, während das Platin zum grössten Theil unverändert bleibt. In der That geht auch eine ähnliche Reduction mit den Salmiakdoppelsalzen vor sich, und abgesehen von anderen hierbei auftretenden Producten, von denen ich eines sogleich näher beschreiben will, erhält man nach Filtriren der dunkelvioletten Lösung in Natronlauge, Wiederansäuern mit Salzsäure und Zusetzen von Sal-

miak eine ganz hellgelbe Fällung von sehr reinem Platinsalmiak, und zwar in solchen bedeutenden Mengen, dass man für Fälle im Grossen, wo man es öfters mit genau solchen dunkelrothen bis schwarzen Salzen zu thun hat, jenen Weg geradezu als Methode zur Trennung oder Scheidung wenigstens der Hauptmenge von Platin empfehlen kann, ohne erst, wie man es bisher meistens gethau, jenen dunkelgefärbten Niederschlag wiederum in Metalle zu verwandeln, mit denen dann abermals die langwierige Procedur der Auflösung u. s. w. vorzunehmen wäre.

Während des Kochens mit Natronlauge bildet sich ein amorpher, graugelblicher, oft bläulichgrauer Niederschlag, welcher nach dem Auswaschen in noch feuchtem Zustande nur zu geringem Theile in Salzsäure löslich ist. In trockenem Zustande stellt er eine graugelbe, erdig bröckliche Masse dar, welche keinem der bekannten Oxyde oder einer anderen Verbindung der Platinmetalle gleicht, der aber beinahe alles Iridium neben Platin zu enthalten scheint, so dass vielleicht durch geeignete Modification der Einwirkung von Natronlauge auf ein Gemenge von Platin und Iridiumsalmiak eine, wenn auch nur approximative Trennung dieser so schwer von einander zu scheidenden Metalle möglich wäre. Derselbe Körper bildet sich auch, wenn man statt Natronlauge reines Kalihydrat anwendet, und zwar erscheint er, wenn ein recht schwarzer Iridiumsalmiak angewandt war, mehr bläulich grau. Aber in keinem Falle ist es mir gelungen, auch nur annähernd die Zusammensetzung dieses Körpers nachzuweisen, da er die Eigenthümlichkeit besitzt, schon bei geringem Erwärmen explosionsähnlich zu verpuffen, wobei das reducirte Metall in ausserordentlich feiner Vertheilung wie feinsten Kohlenstaub nach allen Seiten zerstäubt wird, was eine Analyse im geschlossenen Rohre oder im Tiegel selbst bei Anwendung eines langsamen Wasserstoffstromes bei grösster Vorsicht unmöglich macht. Legt man ein Stückchen des trockenen Niederschlages auf den Platinspatel und erhitzt behutsam und schwach, so beginnt unter schwachem Funkensprühen an einer Stelle eine Zersetzung, in Folge deren das Stückchen mit leichtem Geräusch weit wegspringt, noch lange, ehe es durch die ganze Masse zersetzt worden ist. Grössere Mengen im geschlossenen Tiegel vorsichtig erwärmt, geben ganz deutliche Detonationen und können unter Umständen Tiegel und Deckel zertrümmern, während das Zersetzungsproduct ein sammet-schwarzes, impalpables Metallpulver, weit umhergeschleudert wird. Bei vorsichtigem Erhitzen im geschlossenen Rohre in trockenem Wasserstoff treten ausser wenig Wasserdämpfen namentlich ammoniakalisch, später trimethylaminartig riechende Dämpfe auf, welche gegen Ende, die Wasserstoffflamme gelb färbend, einen unbeschreiblich widerlichen, metallischen Geruch verbreiten. Das zurückbleibende Metallpulver ist nur zum Theil in Königswasser löslich, enthält also viel Iridium.

Höchst wahrscheinlich ist dieser Körper eine complicirte Ammoniumverbindung verschiedener Platinmetalle.

Da mir in der Folge die eben beschriebene Methode der Trennung von Iridium von Platin aus jenem dunkelrothen Salzgemenge für meine Zwecke zu ungenügend erschien, habe ich eine Scheidung durch die Cyandoppelsalze von Kalium versucht und zu dem Behufe die ganze Lösung in Aetznatron, nachdem daraus jener graugelbe Niederschlag durch Filtriren entfernt war, mit gewöhnlichem Liebig'schen Cyankalium versetzt und damit längere Zeit digerirt. Ich bin auf diese Weise zur näheren Untersuchung über die Darstellung und gewisse Eigenschaften der interessanten Doppelcyanüre des Platins mit Kalium und eines Natriumkaliumplatincyänürs gekommen, deren Resultate mir hier in Kürze mitzutheilen gestattet sei, da sie vielleicht geeignet sind, frühere unvollkommene Beobachtungen zu ergänzen.

Was mein oben besprochenes Material von iridiumhaltigem, dunkel-schwarzrothem Platinsalmiak anbetrifft, so muss ich gleich bemerken, dass, falls die Ausscheidung von Iridium nach dem Kochen mit Natronlauge keine vollständige gewesen sein sollte, ein Rückhalt von diesem Metall für die weitere Gewinnung von Kaliumplatincyänür von keiner Bedeutung zu sein scheint; möglicherweise war aber auch sämtliches Iridium nach dem Behandeln mit Natronlauge in jenen, beim Erhitzen sich explosionsartig zersetzenden Körper übergegangen, jedenfalls konnte ich in den Krystallisationen von den Doppelcyanüren kein Iridium nachweisen; und wenn dennoch ein Theil des Iridiums ebenfalls in ein Cyanürsalz verwandelt worden sein mag, so ist derselbe in Form eines leichter löslichen Salzes höchst wahrscheinlich in den Mutterlaugen geblieben.

Uebrigens habe ich das gewöhnlich unter dem Namen »Gmelin'sches Salz« bekannte, schön krystallisirende Kaliumplatincyänür ausserdem aus ganz reinen Platinpräparaten auf verschiedene Weise dargestellt, z. B. aus Platinsalmiak, aus Kaliumplatinchlorid, aus Platinchlorid und endlich aus Platinchlorür. Dabei habe ich ähnliche Beobachtungen gemacht, wie sie auch wahrscheinlich Quadrat, welcher zuerst über diese Verbindungen gearbeitet hat, zu der Vermuthung veranlassten, dass es verschiedene Reihen von Cyanüren geben möchte, eine Folgerung, welche er, wie ich aus der Abhandlung von Martius¹⁾ entnehme, da mir leider das Original nicht zugänglich war, aus der Thatsache zog, dass die Platincyänüre, je nach verschiedenen Methoden bereitet, sehr verschiedenes Aussehen zeigten. Bevor ich mich näher mit der Natur dieser Salze vertraut gemacht, war ich Anfangs eben-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 117, 376.

falls der Meinung, es in einigen Fällen mit verschiedenen, vielleicht isomeren Verbindungen zu thun zu haben, denn man erhält wirklich aus verschiedenen Präparaten und oft durch nur wenig modificirte Verfahren das Kaliumsalz von verschiedenartigem Aussehen, namentlich was die Färbung, Fluorescenz und Grösse der Krystalle anbelangt, so dass ein eingehenderes, vergleichendes Studium dieser Producte möglicherweise nicht ganz undankbar erscheinen möchte. Wir besitzen wohl von Martius (loc. cit.) eine Untersuchung verschiedener Doppelcyanüre der Platinmetalle, und führt derselbe Forscher u. A. auch die bemerkenswerthe Fähigkeit des Zusammenkrystallisirens von Kalium- und Natriumplatincyranür an, welche jedes für sich als farblose Salze zusammen ein schön gelbgefärbtes Doppelsalz bilden sollen; der einzige analytische Beleg jedoch für die Existenz eines solchen Kaliumnatriumdoppelcyanürs ist eine von Martius angeführte Krystallwasserbestimmung. Ich habe mich in der Folge von der vollkommenen Richtigkeit der Martius'schen Beobachtung überzeugt, indem ich dabei auf Schritt und Tritt constatiren konnte, wie auch bei diesen schön krystallisirenden und demnach leicht rein zu gewinnenden Salzen oft ganz kleine Mengen, in diesem Falle von Natriumsalzen, ganz ausserordentlich verändernd auf das äussere Aussehen und namentlich die Färbung der Substanz einwirken, so dass man in manchen Fällen eine ganz andere Verbindung vor sich zu haben glaubt. Gerade in Bezug jenes oft erwähnten, dunkelviolettrothen, iridiumhaltigen Platinsalmiaks nach dem Kochen desselben mit Natronlauge und nachherigem Behandeln mit Cyankalium seien hier einige Beobachtungen mitgetheilt, da sie das eigenthümliche Verhältniss des Kaliumplatincyranürs zu dessen Doppelsalz mit Natriumplatincyranür, sowie die das Aussehen des ersteren Salzes bewirkenden Veränderungen bei Gegenwart von Natriumsalzen betreffen.

Aus der, wie vorher gezeigt, mit Natronlauge behandelten, vom graugelben Niederschlage abfiltrirten Lösung des dunkelrothen, iridiumhaltigen Platinsalmiaks wurde nach längerer Digestion mit gewöhnlichem Cyankalium eine intensiv gelb gefärbte, reichliche, aus langen Nadeln bestehende Krystallisation gewonnen. Schon unter dem Mikroskop lässt sich sehr deutlich die Ausscheidung verschiedener Krystalle unterscheiden; es schiessen zumeist erst wasserhelle, nicht fluorescirende, lange Säulen an, denen sich bald stark glänzende, dichroistische, gelbe, je nach dem Auffallen des Lichtes zeisiggelbe und grüngelbe Nadeln beimengen, welche im dunklen Felde einen schönen, stahlblauen Schimmer zeigen. Dasselbe lässt sich oft viel auffallender in der ganzen Portion verfolgen. Krystallisirt man nämlich jene ersten gelben Krystalle um, namentlich unter Zusatz einer geringen Menge Cyankalium, so erhält man Anfangs nur farblose, klare oder höchstens schwach meergrün gefärbte, lange Nadeln; an diesen kann man häufig einen

plötzlichen Umschlag in das gelbe Salz beobachten; oft erscheint ein ganz nebensächlicher Grund, wie z. B. das Aufspritzen eines Tropfen Wassers auf die Krystallmasse oder die Berührung desselben an einer Stelle mit dem Glasstabe u. s. w. genügend, um fast momentan die intensiv gelbe Färbung durch die ganze, ursprünglich beinahe farblose Krystallisation zu verbreiten. Durch fortgesetzte, fractionirte Krystallisation gelingt es schliesslich, mit oder ohne Cyankaliumzusatz eine schwach grünlichweiss gefärbte Partie von einer intensiv gelben zu trennen, welche ihrerseits bei weiterem Umkrystallisiren immer dunkelgelbere bis tief orangegebrothe Fractionen liefert. Nach vielen vergleichenden Versuchen mit Salz aus ganz reinen Platinpräparaten, wie Platinchlorür, Kaliumplatinchlorid, welche mit chemisch reinem Cyankalium behandelt waren, gelang die Erklärung dieses Phänomens. Jene beständige, scheinbare Umwandlung erst weisser in gelbe Krystalle und die Gewinnung von ganz intensiv orangegelben Salzen aus letzteren durch Umkrystallisiren ist lediglich die Folge der Bildung einer Reihe von Doppelsalzen von Kalium- und Natriumplatincyanür in verschiedenen Gewichtsverhältnissen; die Beobachtung von Martius (loc. cit.) ist demnach ganz richtig, namentlich, dass das Maximum der Farbenpracht immer dann erreicht wird, wenn gleiche Moleküle beider Salze vereinigt sind. Je mehr sich vom Kaliumsalz, welches etwas schwerer löslich ist als das Doppelsalz, in den ersten Antheilen ausgeschieden hat, um so heller gelb sind diese Krystalle gefärbt; je stärker weiter das Verhältniss von Natriumsalz zum Kaliumsalz wird, desto deutlicher gelb bis zeisiggrüngelb und mit prächtigem, dem Uranglas eigenthümlichem, fluorescirendem, ins Bläuliche übergehendem Schimmer versehen werden die Krystalle, und schliesslich scheiden sich nur tief orangegelbe bis röthlichgelbe, lange Nadeln vom eigentlichen normalen Doppelsalz aus. Dabei sind die Lösungen aller Salze fast absolut farblos.

Diese intensive Färbung des Natriumkaliumdoppelsalzes lässt sich als ziemlich empfindliche Reaction auf Natriumsalze überhaupt anwenden; denn das einfache Kaliumplatincyanür ist ein farbloses Salz und hat im reinen Zustande nur den eigenthümlichen, bläulich violetten, fluorescirenden Schimmer; setzt man auf einem Objectivgläschen zu einem Tropfen seiner concentrirten Lösung eine ganz geringe Menge eines Natriumsalzes, z. B. von Sodalösung, und lässt allwählich unter dem Mikroskop krystallisiren, so unterscheidet man vortrefflich die Bildung zweier ganz verschieden gefärbter Salze. Anfangs krystallisiren nur farblose, bläulich fluorescirende Nadeln des Kaliumsalzes; bald schieben sich zwischen jene zeisiggrüne oder gelbe Nadeln vom Natriumkaliumdoppelsalz hinein, und war die Menge des zugesetzten Natriumsalzes etwas bedeutender, so erscheint oft im weissen, krystallinischen Rande ein gelbgrüner Fleck, von dem aus bald die ganze

Salzmasse so gefärbt erscheint, dass man eine homogene, grüngelbe, wie Uranglas fluorescirende Krystallisation vor sich zu haben glaubt. Am besten und auffallendsten gelingt die Reaction mit einem winzigen Körnchen von Aetznatron; dieses umgibt sich im Tropfen des Kaliumsalzes fast momentan mit einer intensiv gelben Krystallkruste von Natriumkaliumsalz, eine sehr empfindliche, schöne Farbenreaction.

Wie schon gesagt, habe ich das normale, gewöhnliche Gmelinsalz auf dieselbe Weise aus reinem Platinsalmiak, Chlorplatinkalium, Platinchlorid und Platinchlorür durch Kochen mit oder ohne chemisch reines Aetzkali und mit Cyankalium dargestellt; von allen diesen Methoden scheint mir die beste im Eintragen von Platinchlorür in kleinen Antheilen in eine kochende, concentrirte Lösung von Cyankalium zu bestehen. Letzteres war chemisch reines Salz. Es scheint aber, dass nur auf diesem Wege das Kaliumsalz in jenen charakteristischen, bläulich fluorescirenden, platten Nadeln und mehr dichten Krystallmassen gewonnen werden kann, während dieselbe Verbindung aus den drei zuerst genannten Platinpräparaten mit Aetzkali und Cyankalium erhalten, immer ein anderes Aussehen hatte und meist sehr lange, einzeln ausgebildete, wasserklare Nadeln mit deutlichem Stich ins grünlich gelbe oder meergrünliche vorstellt, denen namentlich jene starke, violettblaue Fluorescenz oft ganz fehlt, statt dessen sich aber im dunklen Felde unter dem Mikroskop eher eine farbige Fluorescenz zeigt, vielleicht auch in Folge einer kaum wägbaren Beimengung von Natrium- oder Ammoniumsalzen resp. einer Bildung von Doppelsalzen. Namentlich scheinen die Salze gleich nach erfolgter Darstellung oft ganz anders, wie man vom Kaliumsalz erwartet, so dass ich oft geneigt war, anzunehmen, es bilde sich zu Anfang vielleicht ein anderes Salz, aus welchem nach längerem Stehen der frisch dargestellten Lösung, erst die langen, charakteristischen Nadeln des Kaliumsalzes hervorgehen. Denn wenn man Platinchlorid oder Chlorplatinkalium mit reinem Cyankalium behandelt, also in Abwesenheit jeglicher Beimengung von Natrium- oder Ammonsalzen, so erhält man nach vollendeter Reaction niemals gleich bläulich fluorescirende Krystalle vom Kaliumsalz, sondern neben Chlorkalium verästelte, gebogene, gras- und dendritenartige, farblose, dünne Krystalle ohne jede Spur von Fluorescenz; erst später und, wie es scheint, in grösserer Menge nach längerem Stehen der Lösung, bilden sich schwach fluorescirende und gelblich oder grünlich gefärbte, lange Nadeln des Gmelin'schen Salzes aus. Eine nähere Untersuchung dieser Verhältnisse lag mir indess zu weit vom eigentlichen Zweck meiner Arbeit, auch habe ich das Kaliumsalz nicht aus jeder Darstellung in vollkommen reinem Zustande gewonnen, sondern die Existenz desselben nach den bestbeglaubigten Arbeiten Anderer angenommen; es ist sehr möglich, dass in dem frisch dargestellten Pro-

duct noch andere Doppelsalze von Kaliumplatincyanür mit Cyankalium oder Chlorkalium enthalten sind, welche sich später dissociiren. Jedenfalls bin ich im Verlauf der Untersuchung über die Bildung der Additionsproducte, von denen ich weiter unten berichten werde, der Haloïde zum Gmelinsalz, namentlich dessen Verbindung mit Salzsäure, noch mehr in der Ansicht befestigt worden, dass es nicht ganz gleich sei, in welcher Form und von welcher Darstellungsmethode herrührend man das Kaliumsalz anwende, dass man z. B. aus frisch bereiteten, noch cyankaliumhaltigen Lösungen von Gmelinsalz nebst den anderen Beimengungen einmal mit Salzsäure mehr und leichter von dem Additionsproduct gewinnt, als ein anderes Mal aus reinem, früher dargestelltem Kaliumplatincyanür.

Endlich ist noch eine Form des Gmelin'schen Salzes zu nennen, in welcher ich dasselbe sehr häufig zu den später zu beschreibenden Versuchen angewandt habe; solche Mutterlaugen nämlich, aus denen sich wegen der grossen Anhäufung von anderen Beimengungen, wie Chlorkalium, Cyankalium und anderer Kaliumsalze, das Gmelin'sche Salz schwieriger durch Krystallisation zu trennen ist, fällt man am besten nach schwachem Ansäuern mit Salzsäure durch schwefelsaures Kupfer. Man erhält das schwer lösliche Kupferplatincyanür als amorphen, grünen bis bläulich grünen Niederschlag, der sich sehr langsam absetzt und schwierig filtriren lässt; man wäscht ihn zweckmässig durch Decantation mit kaltem Wasser aus, wobei übrigens namhafte Mengen vom Niederschlage gelöst werden, lässt auf dem Filter möglichst abtropfen und zersetzt den feuchten Niederschlag durch Kochen mit reinem Aetzkali. Die auf solche Weise erhaltenen Krystalle haben wiederum nicht die charakteristische, bläuliche Fluorescenz, wie das Präparat aus Platinchlorür und Cyankalium, welches mehr halbopake, krystallinische Massen und nicht so lange, einzeln ausgebildete Nadeln vorstellt, wie jenes, das immer in sehr langen, durchsichtigen, fast farblosen, oft meergrünen, strahlig vereinigten Nadeln resultirt.

Was die Eigenschaften des Kaliumplatincyanürs und seiner Doppelsalze angeht, die im Uebrigen gut untersucht sind, erlaube ich mir zur Ergänzung wenige Beobachtungen anzuführen. Dank der bekannten Beständigkeit der Doppelcyanüre gelingt es nicht, die Lösung des weissen oder gelben Kaliumsalzes durch den Strom eines kräftigen Bunsen'schen Elementes auch nur spurenweise zu zersetzen.

Von anderen Eigenschaften muss noch das gänzlich verschiedene Verhalten des einfachen Kaliumplatincyanürs und des orangegelben Kaliumnatriumdoppelsalzes beim Liegen an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur angeführt werden. Das Kaliumsalz irgend welcher Herkunft verwittert an der Luft sehr leicht und schnell unter Verlust eines Theiles Krystallwasser; die Krystalle werden opak, undurch-

sichtig und verlieren schon unter 120° C. alles Krystallwasser, indem sie dabei weisslich gelb, beim Erkalten aber hellgelb werden. Das Präparat aus Platinchlorür und Cyankalium ist in wasserfreiem Zustande schwach rosagelb gefärbt. Im Sonnenlicht wird die Färbung des wasserfreien Salzes nicht geändert.

Dagegen verwittert das orangegelbe Doppelsalz von Kalium- und Natriumplatincyanür selbst bei anhaltendem Liegen an der Luft gar nicht; gegen 120° C. verliert es ebenfalls sämtliches Krystallwasser und ist dann weisslich gelb bis mattgelb gefärbt. In diesem Zustande dem Sonnenlicht ausgesetzt, verändert es sich auffallend in der Färbung; es wird durch alle Nuancen strohgelb, gelbbraun bis röthlich braun und rein braun gefärbt, nimmt durch Wasseraufnahme beträchtlich an Gewicht zu, geht aber wieder, auf 120° erhitzt, in das ursprüngliche, hellgelbliche Salz über.

Bemerkenswerth ist die ausserordentliche, hygroskopische Eigenschaft beider Salze im wasserfreien Zustande. Selbst unter dem Exsiccator über Chlorcalcium nimmt das trockene Salz Wasser auf; an der Luft geschieht dies so schnell, dass das Abwägen behufs Wasserbestimmung sehr rasch und möglichst im verschlossenen Gefäss geschehen muss. Lässt man das ausgetrocknete Salz (Gmelin'sches oder Kaliumnatriumdoppelsalz) einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur über Wasser lose mit einem Becherglas bedeckt stehen, so hat das Gewicht desselben beinahe bis zum theoretischen für den Wassergehalt beider Salze berechneten Werth zugenommen; die vollkommene Wiederwässerung, bis zur genau der Theorie entsprechenden Menge, erfolgt aber unfehlbar nach längerem Stehen über Wasser, d. h. etwa in 12 Stunden. Die Krystallwasserbestimmung lässt sich sogar auf diesem Wege der Wiederwässerung der vorher wasserfrei gewogenen Substanz am einfachsten und genauesten bewerkstelligen, da die grossen Krystalle schwer von anhängender Feuchtigkeit oder von lamellarer Flüssigkeit zu befreien sind, und ferner bei dem einfachen Kaliumsalz der Beginn der Verwitterung gar nicht zu vermeiden ist. Ich habe auch die Krystallwasserbestimmungen mit dem Kaliumsalze auf diesem Wege ausgeführt und ein befriedigendes Resultat bekommen. Zugleich gebe ich die Zahlen einer etwas vollständigeren Analyse des orangegelben Doppelsalzes, welche der Zusammensetzung von der Formel $2KCy.PtCy_2 + 2NaCy.PtCy_2 + 6H_2O$ entsprechen, obgleich ich bemerke, dass die Unterschiede in der procentischen Zusammensetzung desselben von der des Kaliumsalzes keine sehr bedeutenden sind, und noch weniger von der anderer Doppelsalze, welche z. B. nicht nach gleichen Molekülen zusammengesetzt sind. Die besondere Bestimmung von Kalium neben Natrium habe ich geglaubt, unterlassen zu dürfen, da ausser der Autorität des Entdeckers des Doppelsalzes auch alle physikalischen Eigenschaften, sowie die Farben-

übergänge bei der Bildung desselben bei Gegenwart von Natriumverbindungen Beweise für die wirkliche Existenz eines Doppelsalzes nach gleichen Molekülen bilden.

1) 1.0046 g wasserfreie, orangefarbene, ungereinigte Krystalle gaben: 0.5308 g Platin und 0.4518 g schwefelsaure Salze.

	Die Formel $2\text{KCy} \cdot \text{PtCy}_2$ + $2\text{NaCy} \cdot \text{PtCy}_2$ verlangt	Gefunden
Pt	54.00	52.83 pCt.
$\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}$	43.78	44.97 »

2) 0.4063 g desselben Salzes, umkrystallisirt, verloren bei 120°C . 0.0542 g Wasser und gaben 0.1891 g Platin und 0.1564 g schwefelsaure Salze.

	Die Formel $2\text{KCy} \cdot \text{PtCy}_2 + 2\text{NaCy}$ $\text{PtCy}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ verlangt	Gefunden
Pt	46.90	46.54 pCt.
$\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$	38.06	38.49 »
H_2O	13.00	13.34 »

Das wasserfreie Gmelin'sche Salz verlangt: 51.69 pCt. Pt und 46.17 pCt. K_2SO_4 .

Schliesslich erwähne ich noch, dass man durch Erwärmen einer Lösung des gelben Doppelsalzes mit genügend reinem Cyankalium wieder ganz farblose oder kaum merklich grünlich gelbe, wasserklare Nadeln vom einfachen Kaliumsalz erhält, also eine vollständige Vertretung von Natrium durch Kalium stattfindet. Diese Krystalle verwittern ausserordentlich leicht und verhalten sich überhaupt genau wie die beschriebenen Formen vom Gmelin'schen Salz, so dass ich ausser einer Krystallwasserbestimmung durch Wiederwässern einer gewogenen Menge wasserfreien Salzes über Wasser bei gewöhnlicher Temperatur eine vollständigere Analyse für unnöthig hielt. 4.7343 g wasserfreies Salz nahmen 0.7135 g Wasser auf, damit 5.4478 g klare, mit hellgrünlichem Stich versehene, wasserhaltige Krystalle bildend. Dies entspricht einer Menge von 13.09 pCt. Wasser, während die Formel des Gmelin'schen Salzes $2\text{KCy} \cdot \text{PtCy}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ 12.52 pCt. fordert.

St. Petersburg, Laboratorium der Kaiserl. Ingenieur-Akademie.