

## 407. Karl Seubert: Ueber das Atomgewicht des Platins.

(Eingegangen am 20. Juni.)

In einer umfangreichen Abhandlung<sup>1)</sup> haben vor Kurzem die HH. W. Dittmar und John M'Arthur über eine Reihe von Versuchen berichtet, die zunächst zu dem Zwecke unternommen waren, die zur Bestimmung des Kaliums und Ammoniums in Form ihrer Platindoppelsalze üblichen Verfahren hinsichtlich der Constanz ihrer Ergebnisse zu prüfen, im weiteren Verfolge der Arbeit aber auch zu einer Neubestimmung des Atomgewichtes des Platins führten. Da in dieser Schrift vielfach auf meine Untersuchungen<sup>2)</sup> über den letztgenannten Gegenstand Bezug genommen ist, aus ihnen jedoch Folgerungen abgeleitet werden, welche mit den meinigen nicht übereinstimmen, dürfte eine sachliche Erörterung dieser Frage hier am Platze sein.

Die Endergebnisse ihrer Arbeit fassen Dittmar und M'Arthur in drei Sätzen zusammen, von denen die beiden ersten in wortgetreuer Uebersetzung folgendermaassen lauten (S. 632 d. cit. Abh.):

»1. Der Werth 194.8 (O = 16), den Seubert aus seinen Analysen von Chloroplatinaten ableitete, ist zu niedrig; seine eigenen Analysen zeigen, wenn richtig gedeutet (»if properly interpreted«), dass der wahre Werth um einen beträchtlichen Bruchtheil einer Einheit höher liegt.«

»2. Aus unseren eigenen Versuchen mit Kaliumplatinchlorid ist ersichtlich, dass das wahre »Pt« sehr nahe bei 195.5 liegt, wenn auch vielleicht eine Schattierung (»a shade«) tiefer. Dieser Werth stimmt vollkommen gut (»falls in perfectly well«) mit Seubert's Analysen überein; es ist dies daher zur Zeit der wahrscheinlichste Werth.«

Die von mir für Platin gefundene Zahl war 194.46, bezogen auf O = 15.96<sup>3)</sup>; durch Umrechnung der Wägungen auf den leeren Raum

<sup>1)</sup> »Critical Experiments on the Chloroplatinate Method for the Determination of Potassium, Rubidium, and Ammonium; and a Redetermination of the Atomic Weight of Platinum.« Transactions of the Royal Society of Edinburgh, Vol. XXXIII, Part II, p. 561—633. Von Hrn. Prof. Dittmar mir freundlichst übersandt. Refer.: Diese Berichte XXI, c, 412.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 207, 1; im Auszuge: Diese Berichte XIV, a, 865.

<sup>3)</sup> Die hier angeführten Werthe beziehen sich, wenn nicht ausdrücklich das Gegentheil angegeben, auf O = 15.96, also auch H = 1. Nach den neuesten Untersuchungen von J. P. Cooke und Th. W. Richards (Amer. Chem. Journ. 10, 81) und von E. H. Keiser (nach briefl. Mitth.) muss das Verhältniss O : H = 15.96 : 1 als der Wahrheit so nahe kommend angesehen werden, dass die für die Berechnung auf O = 16 und H = 1.0025 seinerzeit angeführten Gründe nunmehr in Wegfall gekommen sind.

wird dieselbe auf 194.3 (194.8, wenn  $O = 16$ ) herabgemindert. Dittmar's und Arthur's Zahl 195.5 bezieht sich auf  $O = 16$  und ist nicht auf das Vacuum umgerechnet; sie ergibt, wenn  $O = 15.96$  gesetzt wird,  $Pt = 195.0$ , welcher Werth nach ihrer Ansicht also die grösste Wahrscheinlichkeit für sich haben soll.

Die Atomgewichtsbestimmung des Platins wurde seinerzeit von mir aus theoretischen Gesichtspunkten unternommen, welche früher schon und auch neuerdings<sup>1)</sup> wieder dargelegt worden sind. Bei ihrem Erscheinen begegnete meine Arbeit vielfach Bedenken, weil der Zweck und die ganze Richtung derselben von mancher Seite nicht richtig aufgefasst wurde. Man stellte der von mir für Platin gefundenen Zahl den von der analytischen Praxis seither angenommenen und durch die Erfahrung bestätigten Werth  $Pt = 198.6$  gegenüber und misstraute der neuen Angabe, weil hiernach das Kaliumplatinchlorid statt der seither angenommenen 30.56 pCt. Chlorkalium 30.70 pCt. dieses Salzes enthalten musste, was mit der practischen Erfahrung nicht übereinstimmte.

Es lag aber durchaus nicht in meiner Absicht, den Procentgehalt des bei der Kaliumbestimmung nach dem üblichen Verfahren resultirenden Kaliumplatinchlorids zu ermitteln oder, und hierum dreht sich für practisch-analytische Zwecke die Frage hauptsächlich, festzustellen, wieviel des Doppelsalzes aus einem gegebenen Gewichte reinen Chlorkaliums nach einem bestimmten Verfahren erhalten wird. Man wird mir wohl zutrauen, dass ich zur Ermittlung einer solchen stöchiometrischen Verhältnisszahl, die jeder geübtere Analytiker in anderthalb Tagen bequem bestimmt, nicht ebenso vieler Jahre bedurft hätte, um schliesslich doch noch zu einem falschen Ergebnisse zu gelangen.

Es wird auch heute noch vielfach nicht scharf genug unterschieden zwischen der Bedeutung, die unsere Atomgewichtszahlen als stöchiometrische Werthe für die analytische Praxis haben, und jener, die ihnen als Fundamentalconstanten der Natur zukommt. In ersterer Eigenschaft ist das Atomgewicht nur ein stöchiometrischer Mittelwerth zum bequemen Ausdruck der quantitativen Zusammensetzung einer Verbindung und zur Berechnung der Analysen. Es kann sich diese Zahl für das einzelne Element etwas ändern, je nach der Reinheit der Verbindung oder der Genauigkeit des analytischen Verfahrens, auf welche ihre Berechnung sich gründet. Streng genommen ist jede analytische Methode brauchbar, auch wenn sie mit Fehlern behaftet ist, unter der Voraussetzung, dass die Fehler constant sind und somit die Ausmittelung eines für diese bestimmte Methode gültigen empirischen Factors gestatten, den jedoch wohl Niemand als das Atom-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, a, 1839.

gewicht des betr. Elementes anerkennen wird. Denn das Atomgewicht in seinem eigentlichen und höheren Sinne ist der Ausdruck für die Masse des Atomes und muss sonach, wie das Atom selbst, als unveränderlich angesehen werden. Der mehr und mehr hervortretende Zusammenhang zwischen der chemischen Natur der Atome unserer Elemente und ihrem Atomgewicht legt den Gedanken nahe, dass die chemischen Eigenschaften eines Atomes durch seine Masse, die Qualität durch die Quantität bedingt sind. Diese Wahrnehmung, für deren Erklärung wir zur Zeit lediglich auf Hypothesen angewiesen sind, war die Ursache, dass in neuerer Zeit der Bestimmung der Atomgewichte und ihrer Berechnung aus schon vorhandenen stöchiometrischen Daten erhöhte Aufmerksamkeit zugewendet wurde, denn es handelte sich nunmehr um Feststellung von Fundamentalconstanten der Elemente, die von den Fehlern der einzelnen analytischen Methoden möglichst unabhängig gemacht werden mussten, ohne Rücksicht auf bequeme Berechnung der Resultate letzterer. Die Theorie vermag nur einen einzigen Werth als Atomgewicht eines Elementes anzuerkennen und es muss sich dieser aus allen stöchiometrischen Bestimmungen genau gleich ergeben. In dieser freilich ideellen Forderung ist der Weg vorgezeichnet, der zur Erlangung des Zieles einzuschlagen ist, und zugleich die Möglichkeit einer kritischen Prüfung der erlangten Resultate gegeben. Nahe Uebereinstimmung der auf verschiedenen und von einander möglichst unabhängigen Wegen ermittelten stöchiometrischen Werthe spricht für die Richtigkeit des Ergebnisses, grössere Unterschiede beweisen, dass mindestens eine, möglicherweise auch alle der angewendeten Methoden für diesen Zweck bis zur Unbrauchbarkeit fehlerhaft sind.

Für die Atomgewichtsbestimmung des Platins erscheint das Kaliumplatinchlorid,  $K_2PtCl_6$  oder  $PtCl_4 \cdot 2KCl$ , besonders geeignet, da es eine mehrfache gegenseitige Controle der einzelnen stöchiometrischen Daten erlaubt. Ausserdem lassen sich seine Componenten Platin, Chlorkalium und selbst das bei der Reduction als Salzsäure entweichende oder, wie es gewöhnlich genannt wird, das an Platin gebundene Chlor mit genügender Genauigkeit bestimmen.

Die vollständige Analyse des Salzes ergab mir für dasselbe folgende Zusammensetzung<sup>1)</sup>:

Platin, Pt . . . . .	40.110 pCt.
Chlorkalium, 2KCl . . . . .	30.685 »
Chlor, Cl <sub>4</sub> . . . . .	29.211 » <sup>2)</sup>
	100.006 pCt.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm **207**, 44; diese Berichte XIV, a, 872.

<sup>2)</sup> Aus den, Ann. Chem. Pharm. **207**, 41, angegebenen Gründen halte ich den höchsten für Cl<sub>4</sub> gefundenen Procentgehalt für den richtigsten.

Stellt man statt des Maximums des Chlorgehaltes das Mittel mit 29.144 ein, so ergibt sich als Summe der Bestandtheile 99.939 pCt. Das geringe Deficit von 0.061 pCt. findet in Bestimmungsfehlern genügende Erklärung.

Aus der Thatsache, dass die Mengen der durch directe Bestimmung ermittelten Bestandtheile sich nahezu vollständig zum Gewichte des Salzes ergänzen, ist zunächst die genügende Genauigkeit des analytischen Verfahrens, sowie die Abwesenheit von irgend in Betracht kommenden Quantitäten anderer Elemente, also namentlich von Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff erwiesen.

Zur Berechnung des Atomgewichtes aus den oben angeführten Procentzahlen bieten sich die folgenden drei Wege:

1. Aus dem Platingehalte des Salzes,  $\text{Pt} : \text{K}_2\text{PtCl}_6$ ;
2. aus dem Platin und dem Chlorkalium,  $\text{Pt} : 2\text{KCl}$ ;
3. aus dem Platin und dem ihm entsprechenden Chlor,  $\text{Cl}_4$ , gewogen als Chlorsilber,  $\text{Pt} : 4\text{AgCl}$ .

Es ergaben sich so die folgenden Werthe:

1. Aus  $\text{Pt} : \text{K}_2\text{PtCl}_6$  . . .  $\text{Pt} = 194.392$ .
2. »  $\text{Pt} : 2\text{KCl}$  . . .  $\text{Pt} = 194.494$ .
3. »  $\text{Pt} : 4\text{AgCl}$  . . .  $\text{Pt} = 194.354$ .

Diese Zahlen fallen so nahe zusammen, als es sich billigerweise erwarten lässt. Sie beweisen, dass die betreffenden Bestandtheile im richtigen, durch die Formel verlangten stöchiometrischen Verhältnisse



in dem Salze enthalten waren. Berechnet man zur Controle das Verhältniss von Chlorkalium zu Chlor ( $\text{Cl}_4$ ), so ergibt sich dasselbe aus meinen Analysen des Kaliumplatinchlorids:

$$2\text{KCl} : 4\text{Cl} = 1.05046 : 1,$$

aus den Stas'schen Atomgewichten dieser Elemente aber berechnet sich, bis auf 0.14 pCt. des Werthes damit übereinstimmend:

$$2\text{KCl} : 4\text{Cl} = 1.05184 : 1.$$

Es ist somit einerseits erwiesen, dass nur die normalen Bestandtheile des Salzes, Platin, Chlorkalium und Chlor in demselben vorhanden waren, sowie andererseits, dass das Platin zu dem Chlorkalium, dem Chlor und zu der Summe beider in einem Verhältniss stand, das sehr nahe zu einer und derselben stöchiometrischen Zahl führte, und endlich, dass auch das Chlorkalium und Chlor untereinander die von der Theorie verlangte Beziehung zeigten. Da hierdurch die qualitative und quantitative Reinheit des Salzes verbürgt war und in der nahen Uebereinstimmung der auf verschiedenen Wegen ermittelten Zahlen auch der wichtigsten Anforderung der Kritik genügt wurde,

war der einzig mögliche und gerechtfertigte Schluss der, dass das Atomgewicht des Platins durch das Mittel aus diesen Zahlen sehr nahe richtig wiedergegeben wird, also  $Pt = 194.4$  zu setzen ist. Durch die etwas höhere Zahl (194.606), welche sich aus den Analysen des Ammoniumplatinchlorids ergab, erhöht sich der Mittelwerth auf 194.46.

Die richtige Auslegung dieser meiner Resultate ist nun nach Hrn. Dittmar's Ansicht (S. 590) die folgende. Zunächst werden die erhaltenen Procentzahlen (für Chlor will ich hier mit Dittmar das Mittel 29.144 pCt. annehmen, obgleich dasselbe etwas zu niedrig sein wird) auf Chlorkalium,  $2 KCl = 148.80$ , umgerechnet.

Es ergibt sich hierbei:

$$\begin{array}{rcccl}
 2 KCl & : & Pt & : & Cl_4 \\
 148.80 & & 194.50 & & 141.33 \\
 (2 \times 74.40) & & (4 \times 35.37 = 141.48) & & \\
 & & \text{Diff.} - 0.15. & & 
 \end{array}$$

Die Uebereinstimmung dieser Zahlen ist, wie auch schon aus dem oben angeführten sich ergab, eine sehr befriedigende. Aber mein Salz musste, nach Hrn. Dittmar's Ansicht »aller Wahrscheinlichkeit nach« oder, wie noch auf der gleichen Seite gefolgert wird, mit Nothwendigkeit (»was bound to contain . . .«) überschüssiges Chlorkalium enthalten. Setzt man den nach ihm richtigen Werth  $Pt = 195.0$  ein, so gestalten sich die gegenseitigen Verhältnisse folgendermaassen:

$$\begin{array}{rcc}
 2 KCl & Pt & 4 Cl \\
 149.25 & 195.0 & 141.76 \\
 \underbrace{\hspace{1.5cm}} & & \underbrace{\hspace{1.5cm}} \\
 (2 \times 74.40) + 0.45 & & (4 \times 35.37) + 0.28.
 \end{array}$$

Bei dieser Berechnungsweise ergibt sich, wie man sieht, neben einem Ueberschuss an Chlorkalium auch ein solcher an Chlor und zwar von 0.058 pCt. Das ist auffallend, denn das Verhältniss  $Pt : 4 Cl$  wird durch eine Beimischung von Chlorkalium in dem Salze nicht beeinflusst, es muss also das nach diesem Ansatz berechnete Atomgewicht richtig sein, auch wenn die Relation  $Pt : 2 KCl$  und  $Pt : K_2 Pt Cl_6$  zu kleine Zahlen liefert. Das Verhältniss von Platin zu dem bei der Reduction als Salzsäure entweichenden Chlor ist aber von mir durch directe Bestimmung ermittelt worden und ergab im Mittel  $Pt = 194.631$ . Diese Thatsache wird nun von Hrn. Dittmar dadurch beseitigt, dass der Ueberschuss von 0.058 pCt. Chlor als »mittlerer Versuchsfehler« abgestrichen wird, wodurch Platin und Chlor allerdings in das Verhältniss von  $195 : 4 \times 35.37$  kommen. Auch von den überschüssigen 0.45 Theilen oder 0.0926 pCt. Chlorkalium werden 0.21 Theile

oder 0.043 pCt. als mittlerer Versuchsfehler abgezogen und so schliesslich folgende Zahlen erhalten:

$$\begin{array}{rcccl}
 2 \text{ KCl} & : & \text{Pt} & : & 4 \text{ Cl} \\
 149.04 & & 195.0 & & 141.48 \\
 \hline
 (2 \times 74.40) + 0.24 & & & & 4 \times 35.37.
 \end{array}$$

Der Platingehalt meines Salzes müsste aber, vorausgesetzt dass Pt = 195.0 ist, 40.183 pCt. betragen haben, oder, unter Anrechnung eines Chlorkaliumüberschusses von 0.24 Theilen oder 0.0494 pCt., 40.160 pCt., während er sich im Mittel zu 40.110 pCt., im Maximum zu 40.130 pCt., also sicher niedriger ergab.

Die ganze, etwas umständliche Neuberechnung meiner Resultate kommt, wie man leicht erkennt, lediglich darauf hinaus, dass diejenigen meiner Versuche, welche Pt = 195 oder eine diesem Werthe naheliegende Zahl ergeben, einseitig bevorzugt werden; so namentlich bei der Chlorbestimmung das Minimum, aus dem ich selbst Pt = 194.88 berechnete, ebenso beim Chlorkalium eine der niedersten Zahlen. Aus dem Verhältnisse des Platins zum Chlorkalium habe ich ebenfalls als obersten Grenzwert Pt = 195.00 berechnet und aus einer Reihe von Analysen des Platinsalmiaks meiner IV. Darstellung sogar Pt = 195.03. Es wirft sich aber die Frage auf: Ist es berechtigt, aus einer Anzahl von gleich glaubwürdigen Versuchsergebnissen einen extremen Werth herauszugreifen, wenn nicht triftige sachliche Gründe dafür vorhanden sind, oder ist es nicht vielmehr billig, hier das Mittel als richtigste Zahl anzusehen? Und wenn eine Methode unter Fehlerquellen leidet, welche das Resultat zweifellos zu niedrig, nicht aber zu hoch ergeben können, verdient dann das Minimum oder das Maximum den Vorzug? Während ich mich in beiden Fällen für die zweite Auffassung entschied, ist Herr Dittmar der entgegengesetzten Ansicht; von einer gewissen Vorliebe für die Zahl 195.0 (bezw. 195.5 gegen O = 16) beseelt, als deren Ursache vielleicht die Prout'sche Hypothese in der Dumas'schen Fassung geahnt werden darf, wählt er aus der grossen Zahl meiner Analysen die wenigen heraus, welche mit seiner Annahme übereinstimmen. So ergibt sich denn auch bei seiner kritischen Sichtung meiner Analysen des Ammoniumplatinchlorids ein der Zahl 195.0 sehr nahe kommender Werth.

Bezüglich aller Einzelheiten muss ich auf die Original-Abhandlung verweisen, doch glaube ich hier soviel mitgetheilt zu haben, dass ein vorläufiges Urtheil über nachstehende von Dittmar und M'Arthur gezogene Folgerung ermöglicht ist: »Wir sind daher zu dem Schlusse berechtigt, dass seine (Seubert's) Analysen des Kaliumplatinchlorids besser mit unserem Pt = 195.0, als mit seinem eigenen 194.46 übereinstimmen«.

Das günstige Ergebniss der vollständigen Analyse des Kaliumsalzes und die nahe Uebereinstimmung der aus ihr auf drei verschiedenen Wegen erhaltenen Werthe hatten mir die Ueberzeugung aufgedrängt, dass das von mir gefundene Atomgewicht  $Pt = 194.46$  der Wahrheit sehr nahe kommen müsse, wenn auch immerhin eine Unsicherheit von etwa 0.1 Einheiten nach oben oder unten als möglich zuzugeben war <sup>1)</sup>. Es war mir gleichwohl sehr erwünscht, dass wenige Jahre später (1884) W. Halberstadt <sup>2)</sup> in seiner ausführlichen (von Dittmar und M'Arthur nicht erwähnten und daher denselben wohl nicht zur Kenntniss gekommenen) Arbeit eine vollständige Bestätigung meiner Resultate geben konnte. Halberstadt untersuchte nicht nur die von mir gewählten Kalium- und Ammoniumsalze der Platinchlorwasserstoffsäure, sondern auch die entsprechenden Salze der Platinbromwasserstoffsäure, sowie das Platintetrabromid,  $PtBr_4$ . Es hat die Analyse der letztgenannten Verbindung namentlich deshalb ein besonderes Interesse, weil hier ein Gehalt an überschüssigem Alkalisalz als Fehlerquelle selbstverständlich ausgeschlossen ist. Aus der Analyse des Tetrabromids berechnete Halberstadt  $Pt = 194.26$ , als Mittel seiner 97 Versuche aber 194.576, während sich aus meinen 39 Versuchen  $Pt = 194.461$  ergeben hatte.

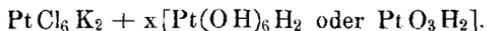
Die von Dittmar und M'Arthur befürwortete Zahl 195.0 ist als directes Versuchsergebniss aus kaum mehr als einem halben Dutzend von Analysen abgeleitet, aus den übrigen aber nur unter Anbringen einer Correction zu berechnen. Als richtig und maassgebend wird das Verhältniss zwischen Platin und Chlorkalium im Kaliumplatinchlorid und zwar in dem aus Wasser oder auch aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirten Salze zu Grunde gelegt. Damit ist zunächst ein Fehler begangen, zu dessen Bezeichnung ich Margnac's Worte <sup>3)</sup> entleihe: »Es ist im allgemeinen unklug, ein Aequivalent durch eine einzige Methode bestimmen zu wollen, denn es ist unmöglich, alle Fehlerquellen vorauszusehen, mit denen eine Verfahrensart beständig behaftet sein kann«. Aber abgesehen davon, dass die äusserst wichtige gegenseitige Controle der aus ein und demselben Körper auf verschiedenen Wegen und durch directe Bestimmung zu ermittelnden Werthe damit aus der Hand gegeben ist, leidet gerade das hier als normal angenommene Verhältniss  $Pt : 2 KCl$  in dem umkrystallisirten Salze unter einer Fehlerquelle, welche den Werth für Platin zu hoch finden lässt. Es ergibt sich dies nicht nur aus Versuchen von mir (so S. 17 und 37 meiner früheren Abhandlung), sondern

<sup>1)</sup> Eine ausführlichere Darlegung der Gründe ist Ann. Chem. Pharm. 207, 35—44, gegeben.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, b, 2962.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 44, 11.

auch aus Angaben, welche die Verfasser selbst hierüber machen. Nach Dittmar sind die nicht durch Umkrystallisiren gereinigten Chloroplatinate des Kaliums, solange nicht der Beweis der Reinheit des Salzes geliefert ist, anzusehen als Gemenge der Formel (S. 583):



Wie aus derselben leicht ersichtlich, wird durch die Gegenwart der Hydroxylverbindung das Verhältniss zwischen Platin und Chlorkalium in der Weise verschoben, dass je grösser  $x$  wird, desto grösser auch der Werth für Platin ausfallen muss. Der Hydroxylgehalt des Salzes verschwindet aber, wie auch zugegeben wird, beim Umkrystallisiren nicht vollständig. Eine directe Bestimmung des in dem Doppelsalze etwa enthaltenen Sauerstoffs erwies sich als unthunlich, denn die zur Prüfung des Verfahrens angestellten Controlversuche ergaben 11.6 (S. 579) und 13.9 mg (S. 580) Sauerstoff in notorisch sauerstofffreien Probesubstanzen. Das gleiche gilt bis zu einem gewissen Grade von der Wasserbestimmung.

Herr Dittmar fand dieselbe zwar (S. 578) »so leicht, dass er sich wundert, dass Seubert dieselbe nicht bei seinem Kaliumplatinchlorid ausführte und so die Wolke der Ungewissheit zerstreute, die über jenen von seinen Berechnungen lagert, welche sich auf das Verhältniss des Platins zu dem Rest des Salzes stützen«. Nun kommt bei solchen Untersuchungen neben der Leichtigkeit auch die Genauigkeit eines Verfahrens in Betracht und es waren mir bei der Frage einer Wasserbestimmung hinsichtlich der letzteren Bedenken aufgestiegen, die durch Herrn Dittmar's eigene Erfahrung eher bekräftigt als zerstreut werden. Eine Bestimmung, welche bei einer Gesamtmenge von 0.356 pCt. einen Fehler von 0.087 pCt. einschliessen kann (S. 585) oder von der unentschieden gelassen werden muss, ob die erhaltenen 0.081 pCt. Wasser wirklich in der Substanz enthalten waren oder auf Versuchsfehlern beruhen (S. 577), erscheint angesichts der geringen Mengen, um die es sich überhaupt handelt, wenig geeignet, den Nebel der Ungewissheit zu zertheilen. So sind denn die Herren Dittmar und M'Arthur zur Bestimmung des in ihrem Salze enthaltenen Hydroxyls (Oxychlorids) auf die Berechnung angewiesen und diese basirt sich lediglich auf das Verhältniss zwischen Platin und Chlorkalium, das aber seinerseits eben durch diese Verunreinigung beeinflusst wird. Als indirecte Controle bietet sich zwar die Ergänzung der so berechneten Bestandtheile zu dem Gewichte des Salzes, die aber nur von bedingtem Werthe ist, da durch zufällige Ausgleichung von Fehlern ein scheinbar gutes Resultat erreicht werden kann.

Ich habe bei dem Studium der Abhandlung von Dittmar und M'Arthur den Eindruck gewonnen und werde hierin wohl nicht vereinzelt dastehen, dass weder in ihrem analytischen Verfahren, noch in

der Berechnungsart ihrer Versuche der von ihnen erhobene Anspruch auf die Richtigkeit ihrer Zahl gegenüber der meinigen begründet erscheint, und dass daher die beiden ersten Sätze ihrer Schlüsse besser dahin abzuändern wären:

1. Der Werth  $Pt = 195.0$  ( $O = 15.96$ ), oder  $Pt = 195.5$  ( $O = 16$ ), den Dittmar und M'Arthur aus ihren Analysen des Kaliumplatinchlorids ableiten, ist etwa eine halbe Einheit zu hoch.

2. Aus K. Seubert's Versuchen, sowie denen von Halberstadt, berechnet sich als Mittelwerth von 136 Analysen  $Pt = 194.5$  oder, auf Vacuum reducirt,  $Pt = 194.3$ ; diese Zahl ist gegenwärtig für das Atomgewicht des Platins die wahrscheinlichste.

Den dritten Punkt der Dittmar'schen Thesen kann ich nur voll und ganz bestätigen, dass nämlich die Berechnung des Chlorkaliums oder Chlorammoniums aus ihren nach den üblichen analytischen Verfahren erhaltenen Doppelsalzen weder mit  $Pt = 194.3$ , noch  $= 195.0$  oder selbst  $196.0$  ganz befriedigende Resultate giebt, weil diese Methoden mit constanten Fehlerquellen behaftet sind, die für jede derselben die Berechnung eines besonderen empirischen Factors erheischen. Dass der hieraus abgeleitete stöchiometrische Werth für Platin, der im Maximum mit der Berzelius'schen Zahl  $Pt = 198,6$  zusammenfällt, heute keinen Anspruch auf den Rang eines Atomgewichtes dieses Elementes mehr hat, liegt auf der Hand.

Die Differenz von 0.5 Einheiten, wie sie sich zwischen Dittmar's und M'Arthur's Zahl und der meinigen ergibt, ist übrigens bei einem Elemente von so hohem Atomgewichte eine recht geringe und liegt an der Grenze der Versuchsfehler, so dass ich aus diesem Umstande an und für sich keinen Anlass zu einer Erwiderung entnommen hätte; die Formulirung der Ergebnisse ihrer Arbeit aber rief diese Zeilen hervor, welche dem Anscheine entgegentreten sollen, als habe ich die richtigen Folgerungen aus meinen Versuchen nicht ziehen können oder, was schlimmer wäre, nicht ziehen wollen.

Zum Schlusse aber spreche ich meine aufrichtige Freude darüber aus, dass das wesentlichste Ergebniss meiner Untersuchung über diesen Gegenstand auch durch Dittmar's und M'Arthur's fleissige Arbeit auf's neue bestätigt wurde, dass nämlich das Atomgewicht des Platin's kleiner ist, als das des Goldes, und das Platin somit im natürlichen Systeme der Elemente zwischen dem Iridium und dem Golde an seinem richtigen, ihm schon zuvor von der Theorie angewiesenen Platze steht.

Tübingen, 17. Juni 1888.