

## 12. Wilhelm Biltz und Ernst Wilke-Dörfurt: Ueber die Pentasulfide des Rubidiums und Cäsiums.

[Mittheilung aus dem chemischen Institute der Universität Göttingen].

(Eingegangen am 15. December 1904; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

Die alte Frage nach der Existenz und den Existenzbedingungen der Sulfide und Polysulfide der Alkalimetalle<sup>1)</sup> kann man, wie es scheint, zur Zeit mit einigem Vortheil auf folgende zwei Arten der Lösung näher bringen: Einerseits ist man bekanntlich durch Aufnahme von Schmelzpunktscurven, also auf rein physikalischem Wege, im Stande, zu entscheiden, ob ein vorliegendes System ein Gemenge oder eine chemische Verbindung darstellt. Andererseits war zu erwarten, dass sich unter den Alkalimetallen in besonders hohem Maasse Rubidium und Cäsium durch Beständigkeit und Krystallisationsfähigkeit der Polysulfide auszeichnen würden. Dieser letzte Punkt bedarf einer kurzen Erläuterung. Wenn man die Polysulfidradicale als »homogene Complexe« den Polyhalogenradicalen der gleichen Beschaffenheit, ferner den aus mehreren Elementen oder Elementgruppen gebildeten Radicalen höher complexer Verbindungen an die Seite stellt, so erscheint von vornherein ein Analogieschluss aus der Beständigkeit dieser auf das Verhalten jener möglich. Wir begegnen nun der auffälligen Thatsache, dass vielfach da, wo es sich um den Aufbau negativer, complexer Radicale handelt, die Verwendung der Alkalimetalle von höherem Atomgewicht von grösstem Vortheil ist. Kaliumpentajodid ist nicht bekannt, Cäsiumpentajodid wurde als wohldefinirter Körper von Wells<sup>2)</sup> und seinen Mitarbeitern erhalten, wie denn überhaupt die Chemie der Polyhalogenverbindungen erst durch Verwendung der Rubidium- und Cäsium-Salze präparativ erschlossen worden ist. In der Reihe der Verbindungen, deren negative Complexe aus Metall und Halogen

<sup>1)</sup> Die ältere Litteratur ist von Schöne, Dissert. Berlin, 1867; Bull. Soc. des Nat. de Moscou 1866, IV, berücksichtigt worden. Von neueren Schriften sind besonders zu nennen: Drechsel, Journ. für prakt. Chem. [2] 4, 20 [1871]. — Böttger, Ann. d. Chem. 223, 335 [1884]. — Spring u. Demarteau, Bull. Soc. chim. [3] 1, 311, C. 1889, I, 502. — Byers, Am. chem. Journ. 28, 490 [1902]. — Bloxam, Journ. chem. Soc. 67, 277 [1895], ebenda 77, 752 [1900]. — Küster, Verh. d. Vers. Dtsch. Naturf. u. Aerzte 1901, 121, C. 1902, II, 925. — In dieser zuletzt genannten Arbeit ist die Frage nach der Existenz der Polysulfide auf Grund physico-chemischer Messungen an ihren wässrigen Lösungen discutirt worden.

<sup>2)</sup> Zeitschr. für anorg. Chem. 2, 255 [1892].

bestehen, zeigt sich eine ähnliche Regel. Es konnten des weiteren auch Cäsium- und Rubidium-Alaune mit Titansulfat<sup>1)</sup> erhalten werden<sup>2)</sup>.

Ueber die Sulfide und Polysulfide des Rubidiums und Cäsiums war bisher nichts bekannt. Die von uns nach den soeben entwickelten Gesichtspunkten ausgeführte Darstellung der Pentasulfide, sowie der Existenznachweis der Hexasulfide mit Hilfe von Schmelzcurven<sup>3)</sup> bestätigte bisher unsere Erwartungen durchaus.

Das als Ausgangsmaterial verwendete Rubidiumhydroxyd stellten wir uns theils selbst aus Rubidiumaluminiumalaun (Aschersleben) rein dar, wobei die von H. Erdmann<sup>4)</sup> angegebene Methode — Reinigung über den Rubidumeisenalaun — gute Dienste leistete; ein anderer Theil wurde aus der Kahlbaum'schen Fabrik bezogen. Cäsiumcarbonat lieferte die Schuchardt'sche Fabrik. Die Präparate wurden analytisch und spektroskopisch mit Hilfe eines Krüss'schen Universal-spektralapparates geprüft.

#### Bereitung der Monosulfidlösungen.

Zur Darstellung der Pentasulfide sollten in üblicher Weise Monosulfidlösungen mit der nöthigen Schwefelmenge gesättigt werden. Bei der Monosulfid darstellung ist zu beachten, dass die bei der Sättigung von Alkalilaugen mit Schwefelwasserstoff entstandenen Sulfhydratlösungen noch überschüssigen Schwefelwasserstoff absorbiren, und zwar,

<sup>1)</sup> Piccini, Zeitschr. für anorg. Chemie 17, 355 [1898].

<sup>2)</sup> Es ist fraglich, ob die eigenthümliche Beziehung zwischen den höher molekularen Verbindungen des Cäsiums und Rubidiums zu denen der übrigen Alkalimetalle lediglich durch die bessere Krystallisirbarkeit jener genügend gedeutet ist. Wie uns scheint, kann man vielmehr aus der Beständigkeit jener negativen Complexe auf eine ähnliche individuelle Beeinflussung der diesen Complexen zu Grunde liegenden einfachen negativen Bestandtheile (J, S) durch die Nachbarschaft des Rubidium- oder Cäsium-Atomes schliessen, wie sie in den organischen Verbindungen so überaus häufig ist. Wenn hier nach durch Rubidium oder Cäsium dem Jod oder Schwefel eine grössere Additionsfähigkeit »inducirt« wird, so ist dieser Vorgang wohl mit dem der »Aufzwingung einer Ionisirungstendenz« in Parallele, ja in eine innere Beziehung zu bringen; Abegg und Bodländer äussern sich in ihrer bekannten Theorie hierüber, unter anderem, wie folgt: »Hat einer von beiden« (Elektrolyt-) »Bestandtheilen eine sehr grosse Tendenz, Ionen zu bilden, so wird er dem anderen Bestandtheil diese Tendenz aufzwingen, auch wenn jener für sich nur geringe Ionisirungstendenz besitzt.« Zeitschr. für anorg. Chem. 20, 457, [1899].

<sup>3)</sup> Ueber diese wird später berichtet werden.

<sup>4)</sup> A., ch. d. Pharm. 232, 1 [1894].

wie sich herausstellte, je nach der Concentration der Lauge in verschieden hohem Maasse.

Die Versuche mit Kalilauge hatten folgendes Ergebniss:

Drei verschieden concentrirte Lösungen von Kalilauge wurden unter Ausschluss von Sauerstoff mit Schwefelwasserstoff unter Vermeidung grösserer Temperaturdifferenzen (die Aussentemperatur betrug im Mittel 5<sup>o</sup>) gesättigt. Zu bestimmten Zeiten wurden nach vorherigem sorgfältigem Umschütteln<sup>1)</sup> Proben entnommen, die auf Alkaligehalt<sup>2)</sup> und Schwefelgehalt hin analysirt wurden. Diese Doppelanalyse war deshalb unumgänglich nöthig, weil, wie bekannt, die concentrirten Lösungen beim Sättigen durch das bei der Reaction gebildete Wasser und z. Th. vielleicht auch durch die Substituierung des ursprünglich gelösten Stoffes durch einen anderen eine recht merkliche Volumenzunahme zeigten.

Die Volumenzunahme ergibt sich aus der folgenden Zusammenstellung.

Normalität	
der ursprünglichen	der mit H <sub>2</sub> S gesättigten Lauge
11.0	7.9
3.59	3.14
0.208	0.208.

Die übrigen Daten sind in den nachstehenden Tabellen enthalten, in deren erster Spalte die Zeit der Entnahme, in deren zweiter die von einem Mol. gelösten Kalis aufgenommene Menge Schwefel in Grammen verzeichnet ist.

I.		II.		III.	
Normalität: 7.9		3.14		0.21	
nach Stunden:	g S	nach Stunden:	g S	nach Stunden:	g S
41	32.3	40	33.1	42	39.2
67	32.4	66	33.1	67	46.2
183	32.4	161	33.2	183	45.5.

Während sich demnach in concentrirten Lösungen etwa die theoretische Menge Sulphydrat bildet, nehmen verdünntere noch viel mehr Schwefelwasserstoff auf, sodass man, falls man zu Lösungen, welche die Monosulfidbestandtheile im stöchiometrischen Verhältnisse enthalten sollen, gelangen will, am einfachsten eine entsprechend geringere Hydroxydmenge zufügen kann<sup>3)</sup>. Zur Erklärung dieser starken Löslichkeitsbeeinflussung durch Anwesenheit von Sulphydrat kommt, da bei

<sup>1)</sup> Die Diffusionsgeschwindigkeit von Alkalisulfid in concentrirten Laugen ist ausserordentlich klein.

<sup>2)</sup> Alkali titrimetisch mit Methylorange als Indicator, Sulfid nach Volhard mit titrirter Silberlösung.

<sup>3)</sup> Eine andere einwandfreie Methode zur Monosulfidardarstellung giebt Bloxam, loc. cit. an.

der minimalen Dissociation des Schwefelwasserstoffs das gleich-ionige Sulfhydrat, wenn überhaupt, so doch nur eine sehr geringe Löslichkeitsverminderung bewirken kann, eine Veränderung in der Natur des Lösungsmittels in Betracht, wie eine solche neuerdings mehrfach bei Versuchen constatirt worden ist, welche die Ermittlung von Löslichkeitsbeeinflussungen gewisser Stoffe durch gleichzeitig vorhandene andersartige und chemisch indifferente zum Ziele hatte<sup>1)</sup>.

Vor der Sättigung der Rubidium- und Cäsium-Hydroxydlösung musste das in ihnen enthaltene Carbonat durch den gerade nöthigen Zusatz von Baryumhydroxyd entfernt werden.

Der siedend gefällte Niederschlag wurde klar abgesaugt und die Lösung zunächst in einem reinen Wasserstoffstrom von Luft befreit. Reine Carbonatlösungen wurden selbstverständlich in der gleichen Weise vorbereitet. Die Sättigung mit Schwefelwasserstoff erfolgte in verschlossenem, mit doppelt durchbohrtem Stopfen versehenen Erlenmeyer-Kolben in Portionen von 50—100 ccm. Zur völligen Fernhaltung von Carbonat wurde der verwendete Schwefelwasserstoff mit Barytlauge gewaschen. Durch das zum Ausströmen des Schwefelwasserstoffs dienende Ableitungsrohr des Kolbens trat ein langsamer Wasserstoffstrom. Die Lösungen sedimentirten nur sehr geringe Mengen flockiger Verunreinigungen und blieben völlig farblos; sie waren meist 2—3-fach normal, die Sättigungsdauer betrug rund 4 Tage. Zur Monosulfidbereitung wurden je 10 ccm mittels Pipette entnommen und der Rest unter Wasserstoffdruck belassen.

### Bereitung von Pentasulfid.

Zur Pentasulfidbereitung beschiedten wir ein Rundkölbchen aus Jenesser Glas von 100 ccm Inhalt mit der nach der Analyse der Sulfhydratlösung berechneten Menge fein gepulverten Schwefels, sowie der berechneten Menge titrirter, carbonatfreier, 1—2-fach-normaler Lauge. Der weite Hals des Kölbchens war einerseits mit einem Entwicklungsapparat für reinen Wasserstoff verbunden, ein Ableitungsrohr diente gleichzeitig zum Einfüllen der Lösung. Nach völliger Verdrängung der Luft wurde die frisch entnommene Sulfhydratlösung einpipettirt. Nach einigen Minuten färbte sich schon in der Kälte die Lösung gelb. Bei vorsichtigem Anwärmen im ganz langsamen Wasserstoffstrom unter allmählicher Steigerung der Temperatur bis zum Sieden ging die Farbe der Lösung über Gelb, Rothgelb in Dunkelroth über, schliesslich wurde die Flüssigkeit undurchsichtig. Währendessen wurde der zu lösende Schwefel durch lebhaftes Umschwenken in der Flüssigkeit vertheilt. Der entweichende Wasserstoff ist anfangs natürlich schwach schwefelwasserstoffhaltig, der Geruch verschwindet indessen in dem

<sup>1)</sup> Vergl. besonders Rothmund, Zeitschr. für phys. Chem. 33, 401 [1900]; daselbst ausführliche Literaturangaben. — W. Biltz, ebenda 40, 185 [1902]; MacLauchlan, ebenda 44, 600 [1903]; Geffken, ebenda 49, 257 [1904] u. a.

Maasse, als sich der Schwefel löst und macht schliesslich dem reinen »Schwefelgeruch« Platz. Das Ende der Operation erkennt man daran, dass beim Erkalten sich von der Oberfläche der Flüssigkeit an die Gefässwand kein Schwefelrand mehr ablagert. Es ist dazu nöthig, ziemlich weit einzuziehen. Die Masse ist dann etwa von der Consistenz concentrirter Schwefelsäure und adhärirt der Glasoberfläche nunmehr nur noch unvollkommen. Ist die Concentration richtig geleitet, so scheiden sich nach 10—20 Stunden dunkelkorallenrothe, innerhalb der Flüssigkeit völlig durchsichtige, scharf begrenzte Krystalle ab. Man entfernt die Mutterlauge, saugt einen Augenblick die Krystalle auf dem Saugfilter ab und trocknet sie im Vacuum über Chlorcalcium. Die Darstellungsweise ist für Rubidium- und Cäsium-Pentasulfid genau die gleiche; die Ausbeute beträgt etwa 4 bezw. 7 g.

### Rubidiumpentasulfid.

Rubidiumpentasulfid zerfliesst an der Luft in wenigen Minuten zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, aus der alsbald Schwefel krystallisirt. Ein Tropfen Wasser bewirkt, auf einen Krystall gebracht, sofort die gleiche Zersetzung.

Zur Analyse wurde hier, wie im Folgenden, behufs der Schwefelbestimmung die Probe entweder nach Bloxam mit Natronlauge und Brom in Sulfat übergeführt oder in wenig concentrirtem Ammoniak gelöst und mit ammoniakalischem Wasserstoffsperoxyd oxydirt. Statt Ammoniak kann man besser 70-procentigen Alkohol zum Lösen verwenden; man vermeidet dann sicher jede Abscheidung schwer oxydirbaren, pulvrigen Schwefels. Zur Metallbestimmung wurde das Polysulfid im Porzellantiegel vorsichtig zu neutralem Sulfat geröstet.

Die Rubidiumpentasulfid-Krystalle sind trotz längeren Verweilens im Vacuumexsiccator stets wasserhaltig.

0.2065 g Sbst.: 0.7196 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.3108 g Sbst.: 0.2465 g Rb<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Ber. S 48.41, Rb 51.59. Gef. S 47.85, Rb 50.76.

Rb : S = 2 : 5.022.

0.3580 g Sbst.: 1.2414 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.3923 g Sbst.: 0.3132 g Rb<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Ber. S 48.41, Rb 51.59. Gef. S 47.62, Rb 51.10.

Rb : S = 2 : 4.96.

Durch vorsichtiges Erhitzen der Substanz im Wasserstoffstrom konnte die Feuchtigkeit entfernt werden.

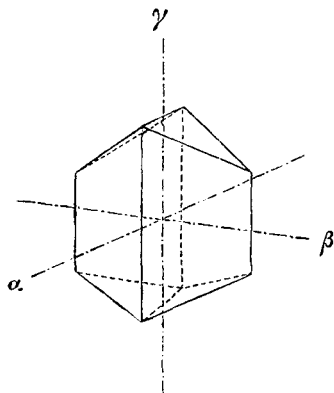
0.1491 g Sbst.: 0.5211 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.2165 g Sbst.: 0.7623 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.2959 g Sbst.: 0.2365 g Rb<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Ber. S 48.41, Rb 51.59. Gef. S 47.99, 48.35 (Mittel 48.17), Rb 51.16.

Rb : S = 2 : 5.036.

Zur krystallographischen Untersuchung des Rubidiumpentasulfids, für deren Ausführung wir Hrn. O. Weigel zu bestem Danke verpflichtet sind, wurden auserlesene Krystallindividuen unmittelbar aus

der Mutterlauge in Canadabalsam eingebracht, worin sie sich unverändert halten. Ueber die Ergebnisse der Untersuchung berichtet an der Hand der beistehenden Skizze Hr. Weigel, wie folgt.



Die dunkelrothen Krystalle sind vorwiegend begrenzt durch die Prismen  $\{110\}$  und  $\{011\}$ .

Die Ebene der optischen Axen ist 001; die erste Mittellinie fällt in die Richtung  $\alpha$ . Der Winkel der optischen Axen ist klein und für Roth kleiner als für Violett ( $e < v$ ). Der Charakter der Doppelbrechung ist positiv.

Eine Platte 1. Mittellinie liefert im weissen, convergenten Lichte zwischen  $\times$  Nic. ein in der Farbenvertheilung dysymmetrisches Interferenzbild, was auf das rhombische System hinweist.

Von einem Isomorphismus mit den Sulfaten kann hiernach nicht wohl die Rede sein. Etwaige Speculationen, die auf die Aufstellung diesbezüglicher, constitutiver Beziehungen zwischen Pentasulfid und Sulfat abzielen, werden durch dieses Ergebniss zum mindesten nicht gestützt.

Rubidiumpentasulfid schmilzt bei  $223-224^\circ$ , eine Angabe, die wir sowohl im gewöhnlichen Schmelzpunktsapparat, wie beim Schmelzen grösserer Mengen, in die das Thermometer unmittelbar eintauchte, häufig bestätigt haben.

Beim Anheizen färbt sich das Präparat von  $170-185^\circ$  ab schwarz, beginnt bald darauf stark zu sintern und schmilzt bei der angegebenen Temperatur glatt. Die Schmelze ist nach dem Erkalten rothgelb gefärbt.

Das spec. Gewicht von Rubidiumpentasulfid beträgt 2.618 ( $15^\circ$ ).

Der Körper ist sehr leicht löslich in 70-proc. Alkohol; eine sehr concentrirte, warm bereitete Lösung erstarrte nach einigen Tagen im Exsiccator zu einer rothen Krystallmasse, die sich nach Abscheidung der Mutterlauge auf Thon wiederum als Pentasulfid erwies.

0.1620 g Sbst.: 0.5668 g  $\text{BaSO}_4$ .

Ber. S 48.41. Gef. S 48.05.

Aus einer, in der Kälte mit überschüssigem Lösungsmittel bereiteten Auflösung erhielten wir ein alkoholhaltiges Präparat, über dessen Zusammensetzung die Analyse keine befriedigende Auskunft gab.

Rubidiumpentasulfid bleibt unverändert unter kaltem Alkohol, heissem Aethylsulfid und Chloroform. Dagegen wirkt heisses Nitro-

benzol, energischer noch Nitrobenzol, mit Aethyl- oder Amyl-Alkohol gemischt, ein. Die Lösung färbt sich deutlich lakmusroth, während die Hauptmenge der Substanz schmilzt. Ein krystallisirtes Product war aus den nur sehr armen Lösungen nicht isolirbar. Schwefelkohlenstoff reducirt das Pentasulfid langsam zu niedrigeren Verbindungsstufen.

1.140 g Rubidiumpentasulfid verloren bei 10-stündigem Extrahiren mit 80 ccm Schwefelkohlenstoff im Soxhlet-Apparat 0.045 g Schwefel, während ein Abbau z. B. auf Tetrasulfid 0.110 g erfordern würde.

Ein etwas anderes Verhalten beobachtet man, wenn man Pentasulfid, mit Schwefelkohlenstoff überschichtet, einige Tage stehen lässt. Die Krystalle färben sich allmählich durch und durch rein gelb und nehmen, wie die qualitative Analyse zeigt, dabei sehr reichlich Schwefelkohlenstoff auf. Eine ähnliche Gelbfärbung fand auch unter Aethylsulfid und in sehr geringem Maasse bei dem Extractionsversuch statt.

#### Cäsiumpentasulfid.

Im Gegensatz zur Rubidiumverbindung sind die Krystalle längere Zeit luftbeständig und zeigen vor allem keinerlei hygroskopische Eigenschaften. Sie blieben zwei Tage, auf offenem Uhrglase aufbewahrt, unverändert. Nach 4 Tagen hatten sie sich oberflächlich mit gelblich weissen, mikroskopischen, undeutlichen Nadeln bedeckt, doch war selbst nach 7 Tagen die Oxydation nicht bis in's Innerste der Krystalle vorgeschritten.

Nichtsdestoweniger sind die frischen Krystalle, wie die Analyse zeigte, noch wasserhaltig.

1. 0.1543 g Sbst.: 0.4002 g  $\text{BaSO}_4$ . — 1a. 0.1494 g Sbst.: 0.3976 g  $\text{BaSO}_4$ . — 2. 0.1805 g Sbst.: 0.4760 g  $\text{BaSO}_4$ . — 2a. 0.2169 g Sbst.: 0.5634 g  $\text{BaSO}_4$ . — 3. 0.1055 g Sbst.: 0.2762 g  $\text{BaSO}_4$ . — 3a. 0.1773 g Sbst.: 0.4614 g  $\text{BaSO}_4$ . — 1. 0.2273 g Sbst.: 0.1834 g  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$ . — 2. 0.3689 g Sbst.: 0.2987 g  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$ . — 3. 0.2434 g Sbst.: 0.1960 g  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$ .

Ber. S 37.62. Gef. S 35.64, 36.56, 36.21, 35.67, 35.95, 35.74.

Ber. Cs 62.38. Gef. Cs 59.29, 59.50, 59.17.

Aus dem Mittel der Analysen:

1. berechnet sich das Verhältniss Cs: S = 2:5.048.
2. » » » » » S = 2:5.012.
3. » » » » » S = 2:5.027.

In der Substanz 3 wurde eine Wasserbestimmung ausgeführt, indem 0.7939 g Substanz im Wasserstoffstrom durch ein schnell angeheiztes Paraffinbad bis eben zum Schmelzen erhitzt wurden; nach dem Verjagen der deutlich auftretenden Wassertröpfchen zeigte sich

eine Gewichtsabnahme von 0.0371 g. Die Totalanalyse des Productes 3 ergibt sich also, wie folgt:

$$\begin{aligned} \text{S} &= 35.85 \text{ pCt.} \\ \text{Cs} &= 59.17 \text{ »} \\ \text{H}_2\text{O} &= 4.67 \text{ »} \\ &99.69 \text{ pCt.} \end{aligned}$$

Die Analyse eines wasserfreien Cäsiumpentasulfides ergab die nachstehenden Werthe:

$$\begin{aligned} 0.2077 \text{ g Sbst.: } 0.5683 \text{ g BaSO}_4. & \quad - \quad 0.3316 \text{ g Sbst.: } 0.9015 \text{ g BaSO}_4. & - \\ 0.3615 \text{ g Sbst.: } 0.1652 \text{ g Pt } ^1). & & \\ \text{Ber. S } 37.62, & & \text{Cs } 62.38. \\ \text{Gef. » } 37.57, 37.33, \text{ Mittel } 37.45, & & \text{» } 62.35. \end{aligned}$$

Der Körper löst sich schon in der Kälte reichlich in 70-proc. Alkohol zu einer dunkelrothgelben Flüssigkeit, aus der ohne Schwefelabscheidung wiederum rothe Krystalle anschiessen; die Cäsiumbestimmung ergab einen Werth, der sich der Theorie noch etwas besser anschliesst, als die der frisch dargestellten, wasserhaltigen Präparate.

$$\begin{aligned} 0.3877 \text{ g Sbst.: } 0.3167 \text{ g Cs}_2\text{SO}_4. & \\ \text{Gef. Mittelwerth aus den Analysen} & \quad \text{Ber.} \\ \text{der frischen Präparate} & \\ \text{Cs } 60.02 & \quad 59.32 & \quad \text{Cs } 62.38. \end{aligned}$$

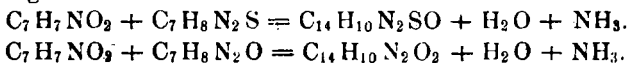
Das specifische Gewicht beträgt 2.806 (16°).

Der Schmelzpunkt ergibt sich, im Schmelzpunktsapparat bestimmt, zu 202°, beim Schmelzen grösserer Mengen, in welche das Thermometer unmittelbar eintaucht, zu 204–205°.

### 13. Br. Pawlowski: Neue, directe Synthesen der Keto-chinazolinderivate.

(Eingegangen am 5. December 1904.)

Der Monophenylthioharnstoff und Monophenylharnstoff condensiren sich mit der Anthranilsäure ziemlich leicht im Sinne der Gleichungen:



Man erhielt dabei die schon früher nach anderen Verfahren dargestellten und bekannten Verbindungen, nämlich: das 2-Thio-3-phenyl-

<sup>1)</sup> Cs<sub>2</sub>S<sub>5</sub> wurde in das Chlorid durch Ansäuern mit Salzsäure übergeführt, dieses als Cs<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> gefällt, die im Neubauer'schen Platintiegel gesammelte Substanz durch Glühen zerstört und mit Wasser extrahirt.