

und ihre Abkömmlinge, die in die Handbücher¹⁾ der anorganischen Chemie mit mehr oder weniger deutlich ausgesprochenem Zweifel aufgenommen worden sind, lassen sich somit auf Salze des dreiwertigen Jods zurückführen, wodurch die anscheinende Mannigfaltigkeit der Jodoxyde auf ein natürliches Maß gebracht wird. Ganz neuerdings will freilich M. M. E. Muir²⁾ den Körper J_2O_4 als Oxyd des vierwertigen Jods, JO_2 , aufgefaßt wissen, ohne dafür einen vollgültigen Beweis zu erbringen. Daß dreiwertiges Jod als Kation Salze bilden kann, läßt sich an den bekannten organischen Verbindungen Phenyljodidchlorid, Jodosobenzolacetat, Jodosobenzoessäure, Diphenyljodiniumhydroxyd u. a. leicht erkennen.

Basel, Oktober 1909. Universitätslaboratorium I.

**595. Lothar Wöhler und F. Martin:
Die Oxydationsstufe dreiwertigen Platins.**

[II. Mitteilung³⁾, aus dem Chem. Institut der Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 18. Oktober 1909.)

3. Der Chloridkomplex des Platinsesquioxys.

Das in der ersten Abhandlung beschriebene Verhalten von Sesquichlorid sowohl als auch von Sesquioxidhydrat gegen Salzsäure, d. h. ihre Lösung unter Zerfall in die benachbarte Dioxyd- und Oxydulstufe, machten es von vornherein wahrscheinlich, daß die Komplexverbindung des Trichlorids mit Salzsäure unbeständig ist. Gehören doch gerade die Komplexverbindungen der langbekannten Platinchloride $PtCl_2$ und $PtCl_4$ mit Salzsäure oder Alkalichlorid zu den bestbekannten Verbindungen des Platins, ohne daß bei der Reduktion von komplexem Dioxychlorid zu Chlorür oder der Oxydation von Chlorür zu Tetrachlorid sich die mittlere Sesquistufe durch besondere Eigenschaften angezeigt hätte.

Die Reduktion von Platinchlorwasserstoffsäure vollzieht sich allerdings nur in der Hitze, ist also wohl überhaupt nicht geeignet zum Nachweis der gesuchten Mittelstufe. Zur Verminderung der Zersetzungsgeschwindigkeit wurde daher unter Eiskühlung eine Lösung von Kaliumplatinchlorür mit ungenügenden Mengen Chlorwasser von 0° oxydiert in der Absicht, das Kaliumsalz des komplexen Ses-

¹⁾ Vergl. z. B. Friedheim, Bd. I, Abt. 2, S. 344.

²⁾ Chem. Zentralbl. 1909, II, 174.

³⁾ Erste Mitteilung, Diese Berichte 42, 3958 [1909].

quichlorids als Fällung zu erhalten. Mit welcher Vorsicht aber auch gearbeitet wurde, es entstand immer der wohlbekannte und in deutlich erkennbaren gelben Oktaedern krystallisierende Niederschlag des der Dioxydreihe angehörigen unlöslichen Tetrachloriddoppelsalzes K_2PtCl_6 , während die rote Lösung noch unverändertes Oxydulsalz enthielt. Mit steigendem Atomgewicht der Alkalikomponente wird die Löslichkeit der komplexen Platinsalze geringer. Da aber auch Rubidiumplatinchlorür, Rb_2PtCl_4 , kein besseres Resultat ergab, so wurde derselbe Versuch mit Caesiumplatinchlorür, Cs_2PtCl_4 , ausgeführt, das sich aber nur wenig in Wasser löst, so daß bei 0° nur eine verdünnte Lösung anwendbar war, aber nun in der Tat mit dem gewünschten Ergebnis. Bei Zusatz von eiskaltem Chlorwasser in kleinen Portionen entstand zunächst eine neuartige, dunkelgrüne Fällung, die erst bei weiterer Chloreinwirkung in die bei den vorigen Versuchen erhaltene gelbe Fällung überging, wie sie die Caesiumplatinchlorürlösung, selbst mit wenig Chlor, bei Zimmertemperatur oder gar noch höherer Temperatur liefert. Die Lösung von Cs_2PtCl_4 , die man daher zur Vermeidung weitergehender Oxydation im Überschuß anwendet, stellt man sich am besten aus einer durch Reduktion von Wasserstoffplatinchlorid, H_2PtCl_6 , mittels schwefliger Säure erhaltenen konzentrierten Chlorürlösung durch Zugabe von Chlorcaesium, Absaugen und Wiederauflösen der fleischroten Krystallmasse dar.

Der dunkelgrüne Krystallbrei wurde schnell unter ständiger Eiskühlung abgesaugt, mit Eiswasser das lösliche Platinsalz ausgewaschen und sofort mit Alkohol und Äther das Wasser entfernt. Die Substanz hatte alsdann, unter dem Mikroskop betrachtet, ein einheitliches Aussehen und zwar zeigte sie dem Tetrachloriddoppelsalz, dem Caesiumchloroplatinat ähnliche reguläre Krystalle.

Bei der Analyse des gewonnenen Salzes war die Leichtflüchtigkeit des Caesiumchlorids beim Glühen zu berücksichtigen, denn die Komplexsalze zersetzen sich in Luft oder in Wasserstoff, anders als die freien Chloride, erst beim Glühen. Durch Zusatz von Oxalsäure wird aber die Zersetzungstemperatur so erniedrigt, daß das Salz, ohne Caesiumchlorid zu verflüchtigen, im Wasserstoffstrom erhitzt werden kann, wobei das an Platin gebundene Chlor als Salzsäure unter Hinterlassung von Metall und Caesiumchlorid sich verflüchtigt. Der Gewichtsverlust beim ganz gelinden Glühen ergibt also direkt das an Platin gebundene Chlor und damit die Oxydationsstufe. Aus dem Glührückstande von Platin und Caesiumchlorid ist letzteres mit Wasser auswaschbar und das Platin dann direkter Wägung zugänglich. Die Berechnung wurde so ausgeführt, daß das an Platin gebundene Chlor auf die Summe von letz-

terem und Platinmetall bezogen wurde, der Caesiumchlorid-Gehalt dagegen auf die gesamte angewandte Menge (Analyse 1 und 2).

Löst man übrigens nasses Sesquioxhydrat in gut gekühlter Salzsäure bei Gegenwart von Caesiumchlorid, so erhält man ebenfalls das dunkelgrüne, einheitlich kristallisierende Sesquichloriddoppelsalz, nur in viel feineren Krystallen, indem die primär entstehende komplexe Säure H_2PtCl_5 mit Chlorcaesium als unlösliches Salz ausfällt und dadurch an ihrer Zersetzung behindert wird (3).

Angewandt	met. Platin	flüchtig	Cs Cl	% Cl	% Cs Cl
0.5364	0.1648	0.0988	0.2728	37.40	50.85 (1)
0.2667	0.0829	0.0491	0.1347	37.18	50.56 (2)
0.6609	0.2214	0.1302	0.3093	37.03	46.80 (3)

Cs_2PtCl_5 . Ber. Cl 35.31. Cs Cl 52.78.

Alle Analysen zeigten, so oft sie auch ausgeführt wurden, und obwohl die Brauchbarkeit des Analysenweges an bekannten Salzen geprüft worden war¹⁾, etwas zu viel Chlor, d. h. zu viel Glühverlust in Wasserstoff und zu wenig Caesiumchlorid. Dies wird verständlich, wenn man sich der hydrolytischen Spaltung des Platinchlorids erinnert, durch welche die Bestimmung des Kaliums als Kaliumplatinchlorid insofern fehlerhaft wird, als man die gefundenen Werte K_2PtCl_6 mit einem empirisch bestimmten Faktor multiplizieren muß, um richtige Resultate für Kalium und Platin zu erhalten, weil neben dem normalen Salz K_2PtCl_6 noch ein Körper der Formel $KHPtCl_5(OH)$ ausfällt. Spaltet sich nun H_2PtCl_5 hydrolytisch analog, so wird mit dem eigentlichen Caesiumplatinsesquichlorid, Cs_2PtCl_5 , auch das Produkt der Hydrolyse ausfallen. Tatsächlich zeigt auch das kristallinische Pulver, wenn es in einem Rohr erhitzt wird, kurz vor der Zersetzung Wasserbildung. Wenn daher das komplexe Caesiumsalz des Sesquichlorids nicht so vollständig rein ausfällt, wie uns das früher²⁾ bei der Darstellung der analogen Verbindung der neuen Sesquistufe des Palladiums gelang, so ist es durch seine charakteristische grüne Farbe doch sehr geeignet, auf einfache Weise die dreiwertige Sesquistufe des Platins nachzuweisen³⁾.

¹⁾ s. Martins Dissertation.

²⁾ Ztschr. für anorgan. Chem. **57**, 409 [1908].

³⁾ Nachdem jetzt charakteristische Verbindungen von vier Wertigkeitsstufen des Platins bekannt sind, wird man sich zweckmäßig, zumindest für die Systematik, der Wernerschen Nomenklaturvorschläge bedienen, so daß H_2PtCl_4 , H_2PtCl_5 , H_2PtCl_6 , H_2PtO_4 bzw. heißen Tetrachlorplatosäure, Pentachlorplatisäure, Hexachlorplatisäure und schließlich Platonsäure.

Auf eine dritte Art läßt sich das komplexe Salz noch dadurch gewinnen, daß man die eiskalte wäßrige Lösung von Platinesquichlorid, PtCl_3 , mit Chlorcaesiumlösung versetzt. Die regulären Krystalle sind allerdings viel kleiner als sie aus der sehr verdünnten Caesiumplatinchlorürlösung durch Chlorwasser erhältlich waren. Auch sie zersetzten sich wie jene an feuchter Luft zu doppelbrechendem Chlorür, Cs_2PtCl_4 , und enthalten infolge hydrolytischer Spaltung des Sesquichlorids in wäßriger Lösung Verunreinigungen, wie die Analysen erkennen lassen¹⁾. Da wir ähnliche Verhältnisse bei der analogen Fällung einer wäßrigen Lösung von Platintetrachlorid in Wasser mit Chlorcaesium feststellten, nämlich immer einen zu geringen Chlorgehalt mit beträchtlichem Mangel an Chlorcaesium, und zwar mehr bei 0° als bei höherer Temperatur, so ist bei beiden Niederschlägen zu schließen, daß neben dem reinen Doppelsalz noch eine verunreinigende Substanz zugegen ist, die kein Caesiumchlorid, dafür aber einen flüchtigen Bestandteil enthält, der leichter als Chlor ist. Nun zeigen diese Niederschläge beim Darüberleiten von Wasserstoff schon in der Kälte etwas Reduktion unter Salzsäure-Entwicklung und Erwärmung, was wohl die freien Chloride des Platins, nicht aber die Komplexsalze tun. Dies läßt auf die Mitfällung von Platinoxychlorid schließen, und tatsächlich haben Dittenberger und Dietz²⁾ aus Überführungsversuchen an wäßrigen Platintetrachloridlösungen den Schluß gezogen, das beim Lösen von Platinchlorid in Wasser die primär entstehende Säure $\text{H}_2\text{PtCl}_4\text{O}$ unter Bildung eines Oxychlorids PtCl_2O sich zersetzt, so daß auch bei der Lösung von Trichlorid in Wasser ein ähnliches Oxyprodukt vorhanden sein wird, das bei der Ausfällung des komplexen Caesiumsalzes die beobachtete Verunreinigung bedingt.

Die freie Platinesquichlorid-chlorwasserstoffsäure, H_2PtCl_5 , zu gewinnen, ist wie sich hiernach voraussehen ließ, nicht möglich. Leitet man in gekühlte H_2PtCl_4 nur wenig Blasen Chlor ein, so kann man zwar durch sofortige Zugabe von Chlorcaesium die gebildete Sesquistufe durch Fällung des bekannten grünen Doppelsalzes nachweisen, bevor ihre Zersetzung eintritt. Nach der bekannten Stufenregel entsteht zuerst die komplexe Sesquichlorsäure H_2PtCl_5 , und durch die tiefe Temperatur ist dabei die Geschwindigkeit ihrer Zersetzung sehr verringert; aber schon nach einigen Minuten ist sie zerfallen und in der Lösung nicht mehr nachweisbar. Auch beim Lösen von Sesquioxhydrat in Salzsäure unter starker Kühlung wird bei Gegenwart von Caesiumchlorid das primär entstehende Wasserstoffplatinesquichlorid ohne Zersetzung in das unlösliche Caesiumsalz übergeführt,

¹⁾ F. Martins Dissertation.

²⁾ Wiedem. Ann. **68**, 857, 1899.

während bei nachträglichem Zusatz von Chlorcaesium zu der salzsaurer Sesquiflösung immer bereits die Anzeichen eines mehr oder weniger weitgehenden Zerfalls in Gestalt des doppeltbrechenden Spaltproduktes Cs_2PtCl_4 zu beobachten sind.

Das Caesiumplatinsequichlorid, im Sinne von Werners Nomenklaturvorschlag das Cäsiumpentachlorplatiat, ist schon durch seine auffällig dunkelgrüne Farbe im Vergleich zum Rosa und hellen Gelb der Mono- und Dioxydsalze in seiner Sonderstellung gekennzeichnet. Als Haupteigenschaft, die seine frühere Auffindung verhinderte, zeigt es mit der ihm zugrunde liegenden Säure gemeinsam die große Neigung, in die beiden Seitenstufen zu zerfallen. Legt man unter das Mikroskop ein feuchtes Präparat, das frisch dargestellt reguläre und zwar deutliche erkennbare Oktaeder mit Würfelflächen darstellt, so kann man nach kurzer Zeit schon doppeltbrechende Stellen erkennen des durch Zerfall entstehenden Cäsiumplatinchlorürs, Cs_2PtCl_4 . Wird es in Wasser schwach erwärmt, so verschwindet die grüne Farbe sofort und macht der gelben des unlöslichen Tetrachloridkomplexes Platz, während die Lösung durch Chlorürdoppelsalz sich gelbrot färbt.

Noch eine auffallende interessante Eigenschaft zeigt die sonderbare Substanz. Sie ist außerordentlich empfindlich gegen Sonnenlicht, das sofortige Umlagerung in die zwei Seitenstufen, das Chlorür und Chloridsalz, hervorruft, sodaß sich diese Eigenschaft vielleicht in der Photographie zur Reproduktion verwenden läßt. Die Herstellung des Sesquisalzes muß daher auch im Dunkeln oder bei Abendlicht geschehen, direktes Sonnenlicht ist zu vermeiden, weil sich sonst die oberste Schicht sofort braun färbt, nach genügend langem Exponieren die grüne Farbe ganz verschwindet. Das Licht beschleunigt also den langsam verlaufenden Zerfallprozeß beträchtlich.

Ganz ähnlich verhält sich das Sesquichloriddoppelsalz beim Erhitzen. Seine charakteristische Farbe verschwindet unter Spaltung in die zwei extremen Oxydationsstufen ohne natürlich beim Erkalten wiederzukehren. Haltbar ist das Caesiumplatinsequichlorid infolgedessen nur im Dunkeln und in trockenem Zustande und nicht unbegrenzt lange.

Gelegentlich der Beschreibung des analogen Palladium-Komplexes hatten wir¹⁾ die Vermutung ausgesprochen, daß seine vielleicht noch mehr auffallende grünschwarze Farbe im Vergleich zum carmoisinroten Salz des vierwertigen und dem gelben des zweiwertigen Palladiums der Ausdruck seiner leichten freiwilligen Spaltung in diese zwei Seitenstufen sei, die nicht der gewöhnlichen Mittelstufeigenschaft

¹⁾ Ztschr. anorg. Chem. 57, 412 [1908].

entspricht und daher seine Sonderstellung bedingt. Nachdem indessen auch das freie Sesquichlorid des Platins PtCl_3 in seiner Farbe ebenso sehr abweicht von den Seitenstufen — vom Palladium ist das freie Sesquichlorid nicht bekannt — obwohl es auch energetisch sich als gewöhnliche Mittelstufe darstellt, d. h. aus den zwei Seitenstufen sich bildet, muß dieser Grund für die eigenartige Färbung fallen gelassen werden. Eine Änderung des Molekulargewichts bietet sich zwar als Ursache der auffallenden Färbung, läßt sich aber mangels geeigneter Lösungsmittel versuchlich nicht nachweisen.

4. Beständigkeit der Verbindungen in der Sesquioxydreihe.

Die Verbindungen der Stufe des dreiwertigen Platins sind durch den Wechsel ihrer Beziehungen zueinander ausgezeichnet je nach dem oxydischen, oxydhydratischen, chloridischen oder komplexchloridischen Charakter derselben. Gerade das Sesquioxyd selbst zeigt diesen Wechsel markant. Während Dissoziationsversuche mit Dioxyd- und Sesquioxydhydrat bewiesen, daß das wasserfreie Sesquioxyd freiwillig zerfällt, also unbeständig ist, ist das Hydrat an sich durchaus beständig und auch beim Durchleiten von Sauerstoff durch eine kochende Suspension bleibt es im Sauerstoffgehalt unverändert. Anders liegen die Verhältnisse bei den Chlorverbindungen der Sesquistufe. Tetrachlorid hat einen Chlordruck von 1 Atm. bei 275° , Trichlorid erst bei einer um 100° höheren Temperatur, während Dichlorid im Chlorstrom sich erst bei Rotglut zersetzt. Demnach liegt die Dissoziations-Drucktemperaturkurve des Trichlorids etwas tiefer als diejenige des Tetrachlorids, aber wesentlich höher, als die des Platinchlorürs. Seine Spaltung in die Seitenstufen, wie bei dem wasserfreien Oxyd ist also ausgeschlossen und die Darstellung der Mittelstufe dadurch ermöglicht¹⁾.

Beim Lösen in Wasser, d. h. bei der Hydratisierung des Trichlorids, vermutlich zu der Säure $\text{H}_2\text{PtCl}_3\text{O}$, erleidet die Beständigkeit keine auffallende Änderung, denn wie beschrieben, kann diese wäßrige Lösung zur Gewinnung des komplexen Caesiumsalzes, sowie zur Sesquioxyd-Darstellung durch Alkali verwendet werden. Das Hydratationsprodukt steht wie das Sesquichlorid zwischen der entsprechenden Verbindung der Dioxydreihe, $\text{H}_2\text{PtCl}_4\text{O}$, und der Dichlorplato-säure, $\text{H}_2\text{PtCl}_2\text{O}$. Sie spaltet sich also nicht in diese ihr nächststehenden Stufen und muß sich notwendigerweise daher aus ihnen

¹⁾ Über diese allgemeine Druckbeziehung der chemischen Mittelstufe zu den Seitenstufen bei der Dissoziation und das abweichende Verhältnis der elektrochemischen Potentialmessungen ihrer Elementarbildung und -zersetzung siehe Martins Dissertat., Karlsruhe 1909; vergl. auch die Notiz Ztschr. f. Elektrochem. **15**, 792 [1909].

bilden, wie auch der Versuch zeigt. Zwar ist es nicht möglich, reines $\text{H}_2\text{PtCl}_2\text{O}$ als Ausgangssubstanz herzustellen, da Platinchlorür in Wasser nur unter Druck löslich ist und sich dabei in Platin und die entsprechende Dioxydverbindung spaltet¹⁾. Reduziert man dagegen eine wäßrige Lösung von Platintetrachlorid mit Schwefligsäure, so entsteht aus dem bekannten Hydratationsprodukt des ersteren, der Säure $\text{H}_2\text{PtCl}_4\text{O}$, das Chlorürhydrat, und es ist deutlich erkennbar, daß beim Zusammenbringen dieser reduzierten Lösung mit einer wäßrigen Lösung des Tetrachlorids sich die dazwischen liegende Sesquistufe bildet, leicht nachweisbar durch die Bildung der charakteristischen grünen Fällung mit Caesiumchlorid. Natürlich entsteht auch bei der Reduktion des freien Platintetrachlorids in wäßriger Lösung zuerst dreiwertiges Platin, durch denselben Niederschlag nachweisbar.

Eine Umkehrung der Beziehungen tritt jedoch durch Komplexbildung mit Salzsäure oder Alkalichlorid ein. War das freie Chlorid beständig, daher aus den Seitenstufen herzustellen, so ist der Sesquichloridkomplex PtCl_5'' durch spontanen leichten Zerfall in dieselben charakterisiert. Dadurch ist die freie Säure H_2PtCl_5 nur vorübergehend beständig, das entsprechende Kalium- und Rubidiumsalz unzugänglich, und das schwerst lösliche Caesiumsalz nur unter bestimmten Vorsichtsmaßregeln zu bekommen. Diese große Zerfallstension zeigt den bedeutenden Gewinn an freier Energie an bei der Spaltung in die Seitenstufen. Das Salz der komplexen Sesquistufe besitzt also im Gegensatz zu den freien Chloriden einen höheren Chlorderuck als das Komplexsalz des vier- und zweiwertigen Platins.

Diese leichte Umkehrbarkeit der energetischen Beziehungen durch Prozesse, die an und für sich von geringer Energieänderung begleitet sind, wie die der Komplexbildung oder Hydratation, wird verständlich, wenn man in Betracht zieht, daß man es mit den Verbindungen eines Edelmetalls zu tun hat, bei dem also die Bildung der Oxyde und Chloride selbst mit so geringem Energieumsatz verknüpft ist, daß durch die scheinbar unbedeutenden Vorgänge der Hydratation oder Komplexbildung weitgehende Verschiebungen bis zu Umkehrungen in dem Verhältnis ihrer Beständigkeit stattfinden können²⁾. Es ist da-

¹⁾ L. Wöhler und F. Martin, *Ztschr. f. Elektrochem.* **15**, 791 [1909].

²⁾ Dazu gehört z. B. auch die Erscheinung des Alterns von manchen amorphen, wasserreichen Oxyhydraten, durch ungewöhnliche Verminderung der Reaktionsfähigkeit gekennzeichnet und nur durch freiwilligen Wasserverlust bedingt, während die wasserfreien Oxyde sich freiwillig hydratisieren bis zu einem beständigen Hydrat mittleren Wassergehalts (*Ztschr. f. Elektrochem.* **15**, 773 [1909]).

her zu erwarten, daß solche Änderungen insbesondere bei den Edelmetallen anzutreffen sind.

So haben L. Wöhler und Witzmann¹⁾ nachgewiesen, daß wohl Iridiums sesquioxydhydrat beständig ist, das freie Oxyd Ir_2O_3 jedoch freiwillig zerfällt. Bei Untersuchungen über die Sesquioxydverbindungen des Palladiums²⁾ zeigte sich ebenfalls, daß, ganz ähnlich wie bei Platin, wasserhaltiges Palladiumtrichlorid bezüglich seines Chlordrucks zwischen Dichlorid und Tetrachlorid steht, aus beiden daher darstellbar ist, daß dagegen umgekehrt der zugehörige Komplex PdCl_3'' mit Leichtigkeit sich in die extremen Stufen PdCl_4'' und PdCl_6'' zerlegt, aus diesen also nicht entstehen kann. Auch die bekannte Umlagerung von Platinjodür in Metall und Platinjodid im Vergleich zum beständigen Platinchlorür gehört zu dieser Art von Umkehrungen der Beständigkeit infolge geringer Änderung des Energieinhalts durch Ersatz des Chlors durch Jod.

Analoge Erscheinungen finden sich beim Quecksilber wieder. Aus Quecksilber und Sublimat entsteht bekanntlich unlösliches Kalomel. In umgekehrter Richtung aber geht die Reaktion, wenn mit Chlornatrium Komplexbildung eingetreten ist: das Chlorürsalz spaltet sich dann in wäßriger Lösung in metallisches Quecksilber und das komplexe Chloridsalz ($\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{NaCl} \rightarrow \text{HgCl}_2 \cdot 2\text{NaCl} + \text{Hg}$). Als letztes sei noch auf das Goldchlorür (AuCl) hingewiesen, das unter Bildung von metallischem Gold in Goldchlorid AuCl_3 übergeht, während die entsprechende Komplexverbindung mit Chlorkalium vollständig stabil ist.

Wie eine starke Verschiebung des Gleichgewichts einer Reaktion infolge Komplex- oder Hydratbildung in diesen Fällen bewirkt wird, so ist sie auch zu erwarten durch Temperatureinfluß, und zwar wieder um so mehr, je geringer der Austausch freier Energie beim Vorgang selbst ist, also gerade bei den Edelmetallen. Bose³⁾ hat jüngst qualitativ einige Reaktionen, welche dies allgemeine Prinzip bestätigen, mitgeteilt; so den starken Einfluß geringer Temperaturänderung auf das erwähnte Gleichgewicht: $3\text{AuCl} \rightleftharpoons \text{AuCl}_3 + 2\text{Au}$. Ähnliches wurde am Silber in wäßriger Lösung beobachtet: $\text{Ag}^+ + \text{Ag}(\text{met}) \rightleftharpoons \text{Ag}_2^+$. Die Unmöglichkeit aber, in der Schmelze von Silbernitrat und Metall die analoge Bildung von Subnitrat zu verwirklichen, vermutet Bose mit Recht bedingt durch den Mangel an Wasser bei dieser Anordnung.

¹⁾ Ztschr. f. Elektrochem. **14**, 101 [1908].

²⁾ Wöhler und Martin, Ztschr. f. anorgan. Chem. **57**, 411 [1908].

³⁾ Ztschr. f. Elektrochem. **14**, 85, 314 [1908].

Nach den oben beschriebenen Tatsachen ist kein Zweifel, daß hier Hydratation das Gleichgewicht in der Richtung der Beständigkeit von Subnitrat verschiebt. Ist doch wenigstens am Silbersubfluorid¹⁾ nachgewiesen, daß ohne Hydratation die Reaktion gerade umgekehrt verläuft, wie von Bose in verdünnter wäßriger Lösung am Nitrat gefunden wurde, nämlich so, daß das System bei Zimmertemperatur in der Richtung der Bildung von Subhaloid verschoben ist: $\text{AgF} + \text{Ag} \rightarrow \text{Ag}_2\text{F}$, bei annähernd 100° aber umgekehrt liegt. Bei den Subhaloiden des unedleren Calciums aber fanden L. Wöhler und Rodewald²⁾ die Verschiebung der Systembeständigkeit nach der Seite der Mittelstufe zu erst durch starke Temperatursteigerung.

Das von Bose beobachtete Gleichgewicht $\text{Pt} \cdots + \text{Pt} \rightleftharpoons 2 \text{Pt} \cdots$ scheint der von uns festgestellten Tatsache³⁾ zu widersprechen, wonach Platinchlorür in wäßriger Lösung beim Erhitzen auf 120° Metallfolie abscheidet, doch ist dies sehr wohl mit obigem Gleichgewicht vereinbar in der Beschränkung, daß in der Hitze wie in der Kälte das Gleichgewicht nach der Richtung der Zersetzung von zweiwertigem Platin sehr verschoben ist, so daß nur Spuren von Platinchlorür auch bei 100° beständig sind, die daher bei Zimmertemperatur auch nur Spuren von metallischem Platin wieder abscheiden können, wie das eben von Bose beschrieben ist. In salzsaurer Lösung⁴⁾ dagegen ist, wie wir zeigten, das Gleichgewicht infolge des beschriebenen Einflusses der Komplexbildung nach der Seite der Bildung von zweiwertigem Platin verschoben, so daß auch dort nur Spuren von metallischem Platin selbst in der Kälte entstehen können, deren Menge alsdann durch Temperaturverschiebung sich ebenfalls etwas ändern wird.

¹⁾ L. Wöhler und Rodewald, Ztschr. f. anorgan. Chem. **61**, 65 [1909].

²⁾ Ebenda **20**, 90.

³⁾ Ztschr. f. Elektrochem. **15**, 791 [1909].

⁴⁾ Es ist nicht zu ersehen, ob Bose neutrales Platinchlorid oder H_2PtCl_6 angewendet hat, in welchem letzterem Fall bei Zersetzung Salzsäure sich bildet.