

Über einige Platincyandoppelverbindungen.

Von **Roman Scholz.**

(Aus dem Laboratorium für analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule zu Wien.)

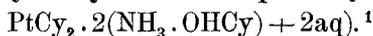
(Mit 6 Holzschnitten.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. November 1880.)

Gelegentlich der Darstellung von Sulfaten einiger Amine habe ich auf Veranlassung des Herrn Professors P. Weselsky versucht, dieselben auf Baryumplatincyantür wirken zu lassen, und habe einige Platincyandoppelverbindungen erhalten, welche sich theils durch ihre Krystallisationsfähigkeit, theils durch eine prachtvolle Fluorescenz auszeichnen.

Die Bestimmungen der Krystallform, sowie des optischen Verhaltens dieser Verbindungen hatte Herr Custos Dr. Aristides Březina die Güte zu übernehmen.

1. Hydroxylammoniumplatincyantür.



Diese Verbindung ist sehr leicht löslich in Wasser, Weingeist und Äther, und krystallisirt daher erst aus einer syrupösen Lösung; sie stellt dunkelorange, prismatische, an der Luft leicht zerfliessliche Krystalle dar, die eine blaue Fluorescenz besitzen; sie verliert das Wasser bei 55° C. vollständig und färbt sich gelb. Weiter erhitzt gibt dieselbe Blausäure ab, und es bleibt ein schmutziggelber Körper zurück, welcher Platincyantür ist.

0·9399 Grm. Substanz gaben bei 55° C. durch 3 Stunden getrocknet 0·0854 Grm. Wasser.

¹ Das Hydroxylamin wurde nach Lossen, *Annal. der Chemie und Pharmacie*, Suppl. VI, pag. 220, dargestellt.

- I. 0·8397 Grm. der getrockneten Substanz gaben nach dem Einäschern 0·4460 Grm. Platin.
 II. 0·6270 Grm. lufttrockener Substanz gaben 0·3035 Grm. Platin.

	Berechnet für $\text{PtCy}_2 \cdot 2(\text{NH}_3 \cdot \text{OH}, \text{Cy}) \cdot 2\text{aq.}$	Gefunden	
		I	II
H ₂ O	8·88	9·08	—
Pt	48·59	48·28	48·40

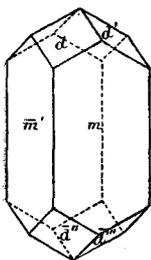
2. Äthylammoniumplatineyanür. $\text{PtCy}_2 \cdot 2(\text{NH}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{Cy})$.

Grosse, farblose, gut ausgebildete Krystalle, welche an der Luft nach und nach zerfliessen. Sie schmelzen anfangs zu einer wasserhellen Flüssigkeit, bei weiterem Erhitzen wird dieselbe gelb, in Folge der eintretenden Zersetzung. In Wasser und Weingeist lösen sich die Krystalle mit grosser Leichtigkeit; v. Thann¹ erhielt aus der alkoholischen Lösung gelbe Krystalle, welche er als Platineyanäthyl beschrieb. Mir ist es nicht gelungen, eine ähnliche Verbindung zu erhalten.

0·6369 Grm. der lufttrockenen Substanz gaben 0·3173 Grm. Platin.

	Berechnet für $\text{PtCy}_2 \cdot 2(\text{NH}_3\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{Cy})$	Gefunden
		Pt

Fig. 1.



Krystallsystem: Tetragonal.

Elemente: $a:a:c = 1:1:0\cdot7738$.

Formen: $m(110)$ $d(101)$.

Alle Flächen eben und glatt.

Spaltbarkeit: $m(110)$ ausgezeichnet.

	Winkel	Rechnung	Messung
md	110:101	64°22	64°22
dd'	101:011	51 17	51·14
dd''	101:101̄	—	101·32

Farbe: Wasserhell.

Optisch einaxig, positiv.

¹ Berichte der Wiener kais. Akad. XXXI, 13.

3. Diäthylammoniumplatincyänür. $\text{PtCy}_2 \cdot 2(\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cy})$.

Farblose Krystalle, welche bei 120°C . noch keinen Gewichtsverlust erleiden, bei 165°C . sich aber zu zersetzen beginnen.

I. 0.7400 Grm. bei obiger Temperatur getrockneter Substanz gaben 0.3229 Grm. Platin.

II. 0.7754 Grm. lufttrockener Substanz gaben 0.3395 Grm. Platin.

	Berechnet für	Gefunden	
	$\text{PtCy}_2 \cdot 2(\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cy})$	I	II
Pt	43.92	43.77	43.75

Krystallsystem: Triklin.

Elemente: $a : b : c = 1.75 : 1 : 1.39$.

$\alpha = 83^\circ 11$; $\beta = 93^\circ 18$; $\gamma = 94^\circ 6$.

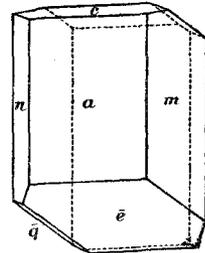
Formen: $a(100) c(001) m(110) n(\bar{1}10) e(\bar{1}01) q(\bar{1}12)$.

Flächenbeschaffenheit: Alle Flächen uneben, häufig etwas abgerundet. Messungen und Elemente ungenau.

Spaltbarkeit (101) undeutlich.

	Winkel	Rechnung	Messung
<i>ac</i>	100:001	—	87° 12
<i>ce</i>	001: $\bar{1}01$	—	39 20
<i>eā</i>	$\bar{1}01$: $\bar{1}00$	53° 28	53 30
<i>am</i>	100:110	—	57 37
<i>an</i>	100: $\bar{1}\bar{1}0$	—	63 17
<i>mā</i>	110: $\bar{1}\bar{1}0$	59 60	59 4
<i>cm</i>	001:110	—	94 13
<i>cn</i>	001: $\bar{1}\bar{1}0$	82 39	82 11
<i>cq</i>	001: $\bar{1}12$	40 31	40 19
<i>eā</i>	$\bar{1}01$: $\bar{1}\bar{1}0$	66 26	66 24
<i>eā</i>	$\bar{1}01$:110	79 29	79 17

Fig. 2.



Farbe: wasserhell.

Optische Orientierung: Auf *c* eine optische Axe, nach rechts rückwärts unter beiläufig 27° (in Glas gemessen) austretend; die zweite nach links austretend, ist nicht mehr durch *c* zu beobachten; Charakter positiv, $\rho < v$.

4. Triäthylammoniumplatincyänür. $\text{PtCy}_2 \cdot 2(\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cy})$.¹

Farblose, oft 2 Ctm. lange und 1 bis 3 Mm. breite, stark glänzende Krystalle, welche bei 80° C. schmelzen. Nach dem Erhitzen auf 120° C. wird die geschmolzene Masse beim Erkalten undurchsichtig.

0·6404 Grm. Substanz gaben bei 120° C. getrocknet 0·0454 Grm. Wasser.

0·5950 Grm. der getrockneten Substanz gaben 0·2318 Grm. Platin.

Berechnet für		
$\text{PtCy}_2 \cdot 2(\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cy}) + 2\text{aq.}$		Gefunden
H_2O	6·65	7·08
Pt	36·46	36·19.

Krystallform: Monoklin.

Elemente: $a : b : c = 1 \cdot 8014 : 1 : 0 \cdot 8959$.

$$\beta = 93^\circ 38 \cdot 5.$$

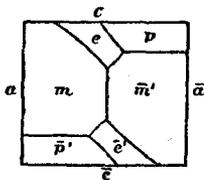
Formen: $a(100) c(001) m(110) e(021) p(\bar{1}11)$.

Flächenbeschaffenheit: $a c m p$ eben und glatt, e stark convex und gegen (011) hin schwankend.

Spaltbarkeit: $c(001)$ und $a(100)$ ausgezeichnet, $p(\bar{1}11)$ vollkommen.

	Winkel	Rechnung	Messung
am	100:110	60°55	60°55
mm'	110: $\bar{1}\bar{1}0$	—	58 10
ac	100:001	—	86 22
cm	001:110	88·14	88 14
cp	001: $\bar{1}11$	46 34	46 35
pp'	$\bar{1}11:\bar{1}\bar{1}1$	78 50	78 51
$\bar{a}p$	100: $\bar{1}11$	—	72 4

Fig. 3.



Farbe: Wasserhell.

¹ Die Äthylamine wurden nach Heintz (Ann. CXXVII, 43) dargestellt und nach der Methode von A. W. Hoffmann getrennt. (Berl. Berichte 1870, 776.)

Optische Orientierung: Ebene der optischen Axen senkrecht zur Symmetrieebene, Bisectrix in derselben, zwischen $c(001)$ und $\bar{a}(\bar{1}00)$ austretend (100) $\alpha = 133^\circ 25$; $\rho < v$; Axenwinkel in Glas für Na-Licht = 60° .

5. Anilinplatincyanyür. $\text{PtCy}_2 \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCy})$

Perlmutterglänzende Blättchen, in Wasser leicht löslich. Beim Erhitzen wird die Verbindung unter Abspaltung von Anilin gelb, dann braun und endlich bleibt unter Verglimmen metallisches Platin zurück.

0.8871 Grm. bei 120°C . ohne Gewichtsverlust getrockneter Substanz gaben 0.3548 Grm. Platin.

Berechnet für $\text{PtCy}_2 \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCy})$	Gefunden
Pt.....40.33	39.99

Krystallsystem: Triklin.

Elemente: — in roher Näherung — $a:b:c = 1.33:1:1.25$.

$$\alpha = 95^\circ 49; \beta = 108^\circ 24; \gamma = 90^\circ 38.$$

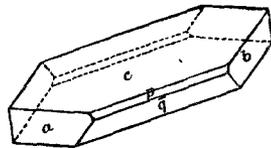
Formen: $a(100)$ $b(010)$ $c(001)$ $p(111)$ $q(\bar{1}\bar{1}1)$.

Flächen: c gewölbt, a und b abgerundet und matt, p sehr schmal, übrigens eben, q eben und glatt. Messungen sehr ungenau.

Spaltbarkeit: $c(\bar{1}00)$ und $q(\bar{1}\bar{1}1)$, beide ausgezeichnet.

	Winkel	Rechnung	Messung.
bc	010:001	—	83°39
ca	001:100	—	71 26
ab	100:010	87°23	—
$\bar{a}q$	$\bar{1}00:\bar{1}\bar{1}1$	—	65° 3
$\bar{b}q$	$0\bar{1}0:\bar{1}\bar{1}1$	—	45 17
cq	001: $\bar{1}\bar{1}1$	—	68 54
cp	001:111	45 52	44 23
$p\bar{q}$	111: $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	65 14	66 45.

Fig. 4.



Farbe: Hellbraungelb, an der Luft rasch gelb und undurchsichtig werdend.

Optische Orientierung: Auf c nach rückwärts und etwas nach rechts geneigt eine optische Axe (roth aussen, violett innen) unter

$((30^\circ))_{Na}$, auf q dieselbe Axe in der Richtung gegen c unter $((45-50^\circ))_{Na}$ austretend.

6. Paratoluidinplatincyaur. $PtCy_2 \cdot 2(C_7H_7NH_2 \cdot HCy)$.

Keilförmig gruppierte Krystalle von schwach rosenrother Farbe. Die anfangs schwach rosenroth gefärbte Lösung wird beim Eindampfen intensiv kirschroth.

1.3298 Grm. bei $120^\circ C$. getrockneter Substanz gaben 0.5063 Grm. Platin.

	Berechnet für	
	$PtCy_2 \cdot 2(C_7H_7NH_2 \cdot HCy)$	Gefunden
Pt	38.15	38.08.

Krystallsystem: Monoklin.

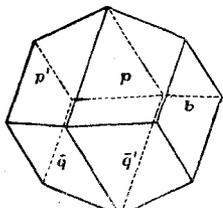
Elemente: $a : b : c = 0.6382 : 1 : 0.4465$.

$\beta = 91^\circ 22.4$.

Formen: $b(010)$ $p(111)$ $q(111)$.

Rechtwinkelig gestrickte Formen, nach den Axen Y und Z aneinandergereiht.

Spaltbarkeit: Ausgezeichnet $b(010)$.

Fig. 5.	Winkel	Rechnung	Messung
	bp 010:111	—	70° 7
	pp' 111:111	39°47	39 47
	bq 010:111	—	69 42
	qq' 111:111	40 37	40 37
	pq 111:111	—	65 9
	pq' 111:111	79 23	79 11

Farbe: Purpurviolett.

Optische Orientirung: Positive Mittellinie zur Spaltungsebene senkrecht; Axenebene im spitzen Winkel ZOX ; Axenwinkel in Glas 98° .

Schema: $(100) ca = 128^\circ 38$; $((AB))_{Na} = 98^\circ$.

7. α -Naphtylaminplatincyaur. $PtCy_2 \cdot 2(C_{10}H_7NH_2 \cdot HCy)$.

Rauchgraue, kleine glasglänzende Krystalle, welche in Wasser schwer löslich sind.

I. 0.2920 Grm. der bei 120° C. ohne Gewichtsverlust getrockneten Substanz gaben 0.0970 Grm. Platin.

II. 0.9294 Grm. derselben Substanz gaben 0.3086 Grm. Platin.

	Berechnet für	Gefunden	
	$\text{PtCy}_2 \cdot 2(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2 \cdot \text{HCy})$	I	II
Pt	33.49	33.22	33.12.

Krystallsystem: Rhombisch.

Elemente: $a : b : c = 0.5112 : 1 : 1.2033$.

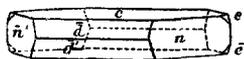
Formen: $c(001) d(101) e(011) n(130)$.

Flächenbeschaffenheit: d und e glatt und glänzend, c schwach schildförmig erhöht, n stark convex.

Spaltbarkeit: $c(001)$ vollkommen.

Winkel	Rechnung	Messung	
$d\bar{d}$	101:101	46° 2	46° 4
ee'	011:011	79 27	79 31
de	101:011	75 32	75 32
dn	101:130	59 49	59 39

Fig. 6.



Farbe: Neutralgrau.

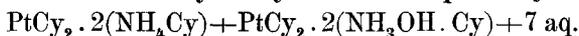
Optische Orientirung wegen der geringen Durchsichtigkeit der Substanz nicht bestimmbar.

Die Platineyanverbindungen der Formel $\text{PtCy}_2 \cdot 2\text{RCy}$ oder $\text{PtCy}_2 \cdot \text{RCy}_2$ geben, wie Martius gezeigt hat, mit anderen Verbindungen dieser Reihe schön krystallisirbare und fluorescirende Doppelverbindungen.

Ich habe in dieser Richtung ebenfalls Versuche angestellt und die Hydroxylammoniumplatineyanür-Verbindung in äquivalenten Verhältnissen mit den Platineyan-Verbindungen der Alkali- und Erdalkaligruppen gemischt.

Es ist mir jedoch nur gelungen, das Lithium-Hydroxylammonium- und das Ammoniumhydroxylammoniumplatineyanür darzustellen.

8. Ammonium-Hydroxylammoniumplatineyanür.



Gelbe, prismatische Krystalle mit prächtig zeisiggrünem Reflex in der Richtung der Hauptaxe. Dieselben werden bei

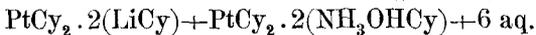
längerem Liegen am Lichte, selbst in verschlossenem Gefäße braun mit kupferfarbigem Metallreflex, wahrscheinlich unter Bildung eines dem Ammoniumplatinsesquicyanid analogen Körpers.

Von einer Bestimmung des Wassers musste wegen der leichten Zersetzbarkeit der Verbindung Umgang genommen werden. Bei langsamer Krystallisation aus Wasser erhält man kleine, wohl- ausgebildete Krystalle.

0·9626 Grm. lufttrockener Substanz gaben nach dem Ein- äschern 0·4100 Grm. Platin.

Berechnet für		Gefunden
$\text{PtCy}_2 \cdot 2(\text{NH}_4\text{Cy}) + \text{PtCy}_2 \cdot 2(\text{NH}_3\text{OHCy}) + 7\text{aq.}$		
Pt	47·40	47·53

9. Lithium-Hydroxylammoniumplatinecyanür.



Purpurrothe, prismatische, hygroskopische Krystalle mit prächtig smaragdgrünem Metallreflex. Beim Trocknen im Luft- bade werden sie zuerst olivengrün, dann orange, endlich bei 120° C. schwefelgelb. Bringt man die so getrocknete Substanz an feuchte Luft, so wird sie sofort dunkelkirschroth, zuletzt dunkelgrün. Concentrirte Schwefelsäure entzieht dieser Verbindung das Wasser, sie wird nachher ebenfalls orange, zuletzt gelb.

1·1810 Grm. bei 120° C. getrocknet, gaben 0·1636 Grm. Wasser.

1·0150 Grm. Substanz gaben 0·1714 Grm. Lithiumsulfat und 0·5873 Grm. Platin.

Berechnet für		Gefunden
$\text{PtCy}_2 \cdot 2(\text{LiCy}) + \text{PtCy}_2 \cdot 2(\text{NH}_3\text{OH. Cy}) + 6\text{aq.}$		
H_2O	13·62	13·86
Li	1·76	1·85
Pt	49·79	49·85.