

Krystallografisk-kemisk Undersøgelse over Platinets Dobbelthaloidsalte.

Af **Haldor Topsøe**, Cand. mag.

I. Platinbromidets Dobbeltsalte.¹⁾

1. Brombrinte-Platinbromid $Pt Br_2 \cdot 2 Br H. + 9 H_2 O$.²⁾

«Platinbromid» er af **Bonnsdorff** (Pogg. Ann. 19. 341) fremstillet ved at opløse Platin svamp i en Blanding af Brombrinte og Salpetersyre, og derpaa at inddampe Opløsningen til Tørhed ved en Temperatur af c. 70°. Herved erholdes en brun, krystallinsk, i Vand med gulrød Farve letopløselig Masse, hvis Sammensætning han ikke har angivet, men som han antager for det neutrale Bromid, der dog efter mine Iagttagelser ikke synes at kunne dannes paa denne Maade, idet Massen efter i længere Tid at være op-hedet til c. 100° endnu delvis fastholder Brombrinte, medens endel af Platinbromidet samtidig bliver sønderdelt i frit Brom og Platinbromür.

Ved Platinets Opløsning i Bromkongevand dannes ligesom ved dets Opløsning i almindelig Kongevand en krystallinsk Forbindelse indeholdende Kvælstofveilde, der udskiller sig — navnlig naar der har været anvendt et stort Overskud af Salpetersyre — som et mørkebrunt Krystalpulver, der under Mikroskopet viser sig som regulære Hexaëdre. I Berøring med Vand sønderdeles den under Udvikling af røde Damp — Kvælstof-

1) Dette Arbeide er — med Undtagelse af de krystallografiske Bestemmelser — forelagt for Videnskabernes Selskab i Mødet den 29de November 1867 og bedømt 31te Januar 1868 (see foran S. 2).

2) Anm. $H=1$; $O=16$; $Pt=197.4$.

ilter — ligesom den ved Henliggen i Luften — endog i fuldstændig tør Luft, over Chlorcalcium — hurtigt sønderdeles under Udvikling af Bromsalpetersyringdampe. Den taaler ikke Opvarmning, saa at det hidtil ikke har været mig muligt at befri det fine Krystalpulver for den vedhængende Moderlud uden samtidig at fremkalde Saltet Sønderdeling. De Analyser, jeg har foretaget med Saltet, tørret ved at trykkes mellem Filtrepapir, have givet saa uoverensstemmende Resultater, at der ikke efter dem kan opstilles nogen Formel for Forbindelsen. I Analogi med den af Hr. S. M. Jørgensen (se Videnskabernes Selskabs Skrifter 5te Række, 6te Bind, Pag. 8) fremstillede og analyserede Chlorforbindelse $PtCl_4 \cdot 2NOCl$, der ligeledes krystalliserer i Hexaëdre, maatte dens Formel være $PtBr_4 \cdot 2NOBr$, hvortil svarer 26.76 pCt. Platin, medens jeg ved Glødning har erholdt 26.65 pCt. — 28.1 pCt.

Behandles den ved Bromkongevand erholdte Platinopløsning derimod gjentagne Gange med et Overskud af Brombrinte uden at man inddamper til Tørhed, antager den rødgule Opløsning en prægtig karmoisinrød Farve, og der udkrystalliserer nu — ved Vædskens langsomme Fordampning under en Klokke over Kalk — smukke, klare, karmoisinrøde, monokliniske Krystaller, som sædvanligvis kun optræde med Flader af et Prisme og det basiske Pinakoid. Disse Krystaller ere en Forbindelse af Platinbromid med Brombrinte.

De ere overordentlig letopløselige i Vand, Alkohol og Æther, og henflyde øjeblikkelig i Luften. Allerede under 100° smelte de under Udvikling af Brombrinte, Brom og Vanddampe, og blive derpaa efter nogen Tids Forløb til en fast Masse, en Blanding af Platinbromür og Brombrinte-Platinbromid, som først ved en høiere Temperatur fuldstændig omdannes til Bromür. Ved Henliggen i en Exsiccator over Chlorcalcium blive de blanke Flader efter nogen Tids Forløb matte, idet der gaar noget Brombrinte bort.

1.331 ^{Gr.}, tørret først mellem Filtrerpapir og derpaa ved Henliggen i en Exsiccator, efterlod ved forsigtig Ophedning indtil Glødning 0.3125 ^{Gr.} Platin = 23.56 pCt.

0.8735 ^{Gr.}, tørret som ovenfor, gav ved Glødning 0.2055 ^{Gr.} Platin = 23.53 pCt.

1.219 ^{Gr.} digereredes ved almindelig Temperatur med Zink; efterat Vædsken var bleven næsten farveløs, tilsattes et Overskud af Ammoniak indtil det udskilte Zinkilte atter havde opløst sig klart, hvorpaa Digestionen fortsattes ved svag Varme. — Til Filtratet fra det saaledes ved Zinken udskilte Platin sattes salpetersurt Sølvilte og fri Salpetersyre. Det udfældede Bromsølv, hvis Vægt var 1.643 ^{Gr.}, omdannedes ved svag Opvarmning i en Strøm af tør Chlorluft til Chlorsølv, hvis Vægt: 1.2535 ^{Gr.}, svarer til 0.6988 ^{Gr.} Brom = 57.33 pCt.

1.3505 ^{Gr.}, tørret som ovenfor, gav efter at være sønderdelt ved Zink og Ammoniak paa den ovenfor omtalte Maade 1.835 ^{Gr.} Bromsølv; ved Behandling med Chlor blev dette omdannet til $AgCl$ = 1.4015 ^{Gr.} svarende til 0,7716 ^{Gr.} Brom = 57.13 pCt.

Efter disse Resultater bliver Saltets Sammensætning: $PtBr_4$.

$2BrH + 9H_2O$:

	Beregnet.	Fundet.	
Platin	23.46 pCt.	23.56	23.53
Brom	57.05 —	57.13	57.33.

Platinbromür. $PtBr_2$.

Det dannes ved Ophedning af den ovenfor beskrevne Forbindelse. Endskjendt Omdannelsen allerede foregaar ved 100° , maa man dog, forat fremstille en noget større Mængde, ophede til en betydelig højere Temperatur (c. 200°), da Omdannelsen ved svagere Varme gaar overordentlig langsomt for sig. Efter flere Timers Ophedning antager Massen en lysebrun Farve, og

indeholder nu en Blanding af Platinbromür og udekomponeret Bromid, hvilket sidste udvaskes med kogende Vand.

Det tilbageblivende Bromür er en brungrøn pulverformig Masse, der er uopløselig i Vand, men opløselig med brunrød Farve i Brombrinte. I Bromkalium opløses det i ringe Mængde med svag gul Farve. — Om det med Brombrinte og Brommetallerne danner Dobbeltssalte, har jeg endnu ej haft Lejlighed til at undersøge.

0.751 Gr., tørret ved 100° , efterlod ved Glødning 0.417 Gr. Platin = 55.52 pCt.

1.147 Gr., dekomponeret ved Digestion med Zink og Ammoniak, gav 1.186 Gr. Bromsølv, der omdannedes til Chlorsølv, hvis Vægt 0.911 Gr. svarer til 0.507 Gr. Brom = 44.27 pCt.

Til Formlen $PtBr_2$ svarer:

$$Pt = 55.24 \text{ pCt.}; Br = 44.76 \text{ pCt.},$$

medens de fundne Resultater ere: $Pt = 55.52$ — $Br = 44.27$ —

Denne Forskjel mellem det Fundne og det Beregnede hidrører aabenbart fra en ringe Del af Bromüret, der under Ophedningen er blevet sønderdelt under Udskilning af metallisk Platin. I Virkeligheden taber det ogsaa — dog kun meget langsomt — i Vægt ved i længere Tid at holdes ophedet til c. 200° . Denne Sønderdeling foregaar ogsaa, hvad følgende Forsøg beviser, ved dets Fremstilling af Brombrinte-Platinbromid, naar Ophedningen fortsættes i for lang Tid, selv om alt Bromidet endnu ikke er omdannet til Bromüret. En Portion af Brombrinteforbindelsen havde jeg ophedet ved den angivne Temperatur indtil dens Farve var bleven grønlig brun. Ved Udvasning med kogende Vand viste det sig, at den endnu indeholdt en stor Del udekomponeret Bromid, men desuagtet gav det udvaskede Platinbromür en Glødningsrest = 56.61 pCt. Platin (0.818 Gr. efterlod 0.4066 Pt.). — En kortvarig Ophedning selv til 240° paavirker det derimod ikke, ligesom det aldeles Intet taber i Vægt ved 100° , eller ved Behandling med kogende Vand.

2. *Platinbromid-Bromammonium. PtBr₄. 2NH₄Br.*

Fremstillet ved at fælde Bromidet med Bromammonium, viser det sig som et orangerødt, krystallinsk Pulver af Farve som Guldsvovl. Ved at opløse det fældede Salt i kogende Vand og langsomt afkøle Vædsken, eller ved at opløse det i koldt Vand og underkaste Opløsningen en langsom Fordampning ved almindelig Temperatur, beholdes det i store, karmoisinrøde, diamantglindsende Krystaller, der optræde med de regulære Former Oktaæder og Hexaæder (dette sidste i Reglen i underordnet Kombination med Oktaædret), saa at Saltet altsaa er isomorft med det tilsvarende Kaliumsalt (fremstillet af Bönnsdorff, Pogg. Ann. 33. 61) samt med Chlorplatinammonium og Chlorplatinkalium.

I fældet Tilstand er dets Farve lysere end Kaliumsaltets, hvorimod de krystalliserede Salte udvise det modsatte Forhold.

Det er tung opløseligt i Vand (1 Del af Saltet udkræver c. 200 Dele Vand af 15° til sin Opløsning), men selv en ringe Mængde er istand til at farve en stor Kvantitet Vand intensiv orangerød.

1.125 gr. af det fældede Salt, tørret ved 100°, efterlod ved Glødning 0.3125 gr. Platin = 27.78 pCt.

0.706 gr. krystalliseret, tørret ved 100°, efterlod 0,1955 gr. Platin 27.68 pCt.

Til Formlen $PtBr_4 \cdot 2NH_4Br$. svarer 27.72 pCt. *Platin*.

3. *Platinbromid-Bromnatrium. Pt. Br₄. 2NaBr + 6H₂O.*

Karmoisinrøde, letopløselige Krystaller, der holde sig ret godt i Luften. Saltet er undersøgt af Bönnsdorff (Pogg. 33.61), der har angivet den ovenfor anførte Formel, og paa Grund af dets Sammensætning antog det for isomorft med Chlorforbindelsen.

Det hører til det trikliniske System, og optræder med følgende Flader: 010, 0 $\bar{1}$ 0, 110, $\bar{1}\bar{1}$ 0, 100, $\bar{1}$ 00, der ligge i en Zone parallel med Hovedaxen; 101, 001, $\bar{1}$ 01 og tilsvarende Pa-

ralleflader, der ligge i en Zone med 100, $\bar{1}00$, og endelig 011,011, der ligge i Zone med 010, 001 og $0\bar{1}0$. Af disse Flader forekomme de to til Formen (011) hørende kun undtagelsesvis og da kun underordnet; Fladeparrene (100) og (001) optræde kun underordnede, medens Parret (010) er den fremherskende Form, der som oftest ved sin Overvægt giver Krystallerne en sammentrykt Tavleform. Regelmæssigt udviklede Krystaller forekomme kun meget sjældent; som oftest ere de saa fortrukne, at man kun ved en Maalning er istand til at orientere sig paa dem.

Fig. 12—13.

$$a : b : c = 0.6612 : 1 : 0.8695.$$

$$AC = 75^\circ 15' \quad BC = 53^\circ 50' \quad AB = 76^\circ 16'$$

(010). (110). (100). (101). (001). (011).

	Iagttaget.	Beregnet.
* 100 : 110	59° 24'	59° 24'
* $0\bar{1}0$: 110	137° 10'	137° 10'
* 110 : 010	43° 20'	43° 20'
100 : 010	78° 19'	77° 46'
100 : 101	»	53° 7'
100 : 001	»	88° 8'
101 : $\bar{1}01$	70° 42'	70° 59'
101 : 001	35° 3'	35° 1'
* $\bar{1}01$: 001	35° 58'	35° 58'
* $\bar{1}00$: $\bar{1}01$	55° 54'	55° 54'
001 : 011	»	56° 23'
101 : $0\bar{1}0$	69° 49'	69° 27'
* 110 : 101	43° 52'	43° 52'
101 : $\bar{1}\bar{1}0$	»	136° 8'
$0\bar{1}0$: 101	110° 19'	110° 14'
* 010 : 101	69° 46'	69° 46'
010 : $\bar{1}01$	52° 57'	52° 32'
$\bar{1}\bar{1}0$: $\bar{1}01$	c. 98°	98° 22'

Disse Maalninger stemme overeens med Marignacs Maalninger af Platinchlorid-Chlornatrium¹⁾ og bekræfte saaledes den af Bonnsdorff antagne Isomorfi mellem disse to Salte. — Jeg har opstillet Krystallen som Marignac, men har tydet et Par af Fladerne paa en anden Maade: Fladen 010, som jeg har opfattet som en Pinakoïdflade, opfattes af Marignac som en Flade hørende til et halvt Prisme, og Fladen 011, som jeg har antaget for en Domflade parallel med den til Pinakoïdet 100 hørende Axe, opstilles hos Marignac som en Flade hørende til en Tetartopyramide. Grunden til, at jeg har tydet disse Flader paa den angivne Maade, er den, at Krystallerne stedse ere uddannede tavleformigt efter (010), medens Prismet (110) stedse er underordnet, samt at jeg aldrig har iagttaget nogen Sideflade til 011, medens der dog kun sjældent iagtages en Tetartopyramide optrædende for sig uden Ledsagelse af det hosliggende Fladepar, henhørende til Nabotetartopyramiden. I det Hele taget forekomme Domflader ogsaa langt hyppigere i det trikliniske System end Pyramideflader. Da Fladerne 010, 001, 011, 010 ere beliggende i samme Zone, medfører Antagelsen af 010 som Pinakoïdflade tillige Antagelsen af 011 som Domflade og omvendt.

4. *Platinbromid-Brombaryum. PtBr₄. BaBr₂ + 10H₂O.*

Denne Forbindelse har jeg — som alle de efterfølgende — fremstillet ved at neutralisere Brombrinte-Platinbromidet opløst i Vand med en afvejet Mængde af det kulsure Metalilte.

Opløsningen giver ved langsom Fordampning under en Klokke over Svovlsyre tavleformige, rødbrune Krystaller, der ere henflydende i fugtig Luft, men holde sig nogenlunde i kold Vinterluft. Krystallerne henhøre efter al Sandsynlighed til det monokliniske System; sikkert kan jeg dog ikke afgjøre det, da

¹⁾ Recherches sur les formes cristallines etc. pag. 27 Genève 1855.

jeg aldrig har erholdt dem i Former, i hvilke Pyramidefladerne og Prismefladerne optræde nogenlunde tydeligt.

1.056 gr. gav ved Behandling med fortyndet Svovlsyre 0.248 gr. svovls. Baryt, svarende til 0.1457 gr. Baryum = 13.88 pCt.

Filtratet fra den udskilte svovlsure Baryt blev inddampet og fældet med Chlorammonium. Den derved erhholdte, med Alkohol og Ather udvaskede Platinsalmiak efterlod ved Glødning 0.215 gr. Platin = 20.36 pCt.

1.183 gr. blev langsomt ophedet i en lille Porcellænsdige til Glødhede. Resten blev udtrukken med Vand og Saltsyre, der efterlod 0.232 gr. Platin = 19.61 pCt.

Filtratet fra Platinet gav ved Fældning med Svovlsyre 0.2765 gr. svovls. Baryt, svarende til 0.1626 gr. Baryum = 13.74 pCt.

1.065 gr., dekomponeret ved Zink og Ammoniak, gav 1.204 gr. Bromsølv, der, omdannet til Chlorsølv, vejede 0.924 gr., svarende til 0.5151 gr. Brom = 48.37 pCt.

1.0175 gr., ophedet til 120° indtil Vægten blev constant, tabte i Vægt 0.1815 gr., svarende til 17.83 pCt. Vand.

Resten indtørredes¹⁾ med en stærk Opløsning af kulsurt Kali-Natron, og den tørre Masse underkastedes derpaa en Smeltning. Det vandige Udtræk fældet med salpetersur Sølvilte og Salpetersyre gav 1.136 gr. Bromsølv, der, omdannet til Chlorsølv, vejede 0.868 gr., svarende til 0.4839 gr. Brom = 47.56.

Til Formlen $PtBr_4 \cdot BaBr_2 + 10H_2O$ svarer:

	Beregnet.	Fundet.	
Platin	19.85	20.36	19.61
Brom	48.27		48.37 (47.56)
Baryum	13.78	13.88	13.74
Vand	18.1		17.83.

¹⁾ Indtørringen foretoges i Platindiglen. Ved den udviklede Kulsyre er der rimeligvis stænket noget af Vædsken ud af Diglen, der ved en Forglemmelse henstod uden Laag. Herfra hidrører da den ringe Brommængde.

5. *Platinbromid-Bromstrontium. PtBr₄. SrBr₂ + 10H₂O.*

Fremstillet paa samme Maade som Baryumforbindelsen. Ligesom denne optræder den kun som tavleformige Krystaller, der dog her ere saa tynde, at det ikke er muligt at iagttage andre Flader end det fremherskende Fladepar, hvis overordentlige Udvikling frembringer Tavleformen. Dets Farve er noget lysere og mere rødlig end Baryumforbindelsens. Krystallerne ere svagt henflydende.

1.038 ^{gr.}, fældet med fortyndet Svovlsyre, gav efter 24 Timers Henstand et Bundfald af svovls. Strontian, der efter Udvaskning med Alkohol og Glødning vejede 0.1945 ^{gr.}, svarende til 0.0928 ^{gr.} Strontium = 8.94 pCt.

Filtratet blev inddampet og fældet med Salmiak. Den derved udskilte Platinsalmiak — udvasket med Alkohol og Ather — efterlod ved Glødning 0.2045 ^{gr.} Platin = 19.7 pCt.

1.0845 ^{gr.}, dekomponeret ved Zink og Ammoniak, gav 1.271 ^{gr.} Bromsølv, der ved Chlor blev omdannet til Chlorsølv, hvis Vægt 0.978 ^{gr.} svarer til 0.54524 Brom = 50.27 pCt.

Til Formlen *PtBr₄. SrBr₂ + 10H₂O* svarer:

	Beregnet.	Fundet.
Brom	50.79 pCt.	50.27
Platin	20.99 —	19.7
Strontium	9.27 —	—8.94.

6. *Platinbromid-Bromcalcium. PtBr₄. CaBr₂ + 12H₂O.*

Fremstillet som Baryumsaltet. Det erholdes som zinnoberrøde, utydelige Krystalgrupper, hvis Individer optræde med matte, ujævne og ikke skarpt begrændsede Flader, der synes at henhøre til monokliniske Former. Jeg har aldrig — hverken ved at lade det udkrystallisere ved langsom Afkøling eller ved langsom Fordampning ved almindelig Temperatur — kunnet faa det som enkelte Krystaller, der kunde underkastes en Maal-

ning. — Saltet er meget letopløseligt i Vand, men holder sig temmelig godt i Luften.

1.103 ^{Gr.} blev inddampet med conc. Svovlsyre og derpaa underkastet en Glødning. Resten, der vejede 0.3915 ^{Gr.} = 35.49 pCt., bestod af *Pt* + *CaSO*₄. Heraf beregnes *Pt* = 21.01 pCt.; *Ca* = 4.26 pCt.

1.3685 ^{Gr.} blev behandlet med fortyndet Svovlsyre, og glødet. Resten = *Pt* + *CaSO*₄ vejede 0.4845 ^{Gr.} Ved Behandling med conc. Saltsyre og Udvaskning med kogende Vand opløstes den svovlsure Kalk og Resten 0.288 = 21.04 pCt. er da Platin. Trækkes Vægten heraf fra Vægten af Platin + svovls. Kalk, faas Vægten af den svovlsure Kalk = 0.1965, svarende til 4.22 pCt. Calcium.

1.2095 ^{Gr.} blev i længere Tid udsat for Glødhede under Luftens Adgang; Massen beflugtedes gjentagne Gange med kulsurt Ammoniak og glødedes atter. — Resten, behandlet med Saltsyre, efterlod 0.262 ^{Gr.} Platin = 21.15 pCt.

I det chlorbrintesure Filtrat blev [Kalken udfældet ved Tilsætning af Ammoniak og oxalsurt Ammoniak. Den oxalsure Kalk blev derpaa ved stærk Glødning omdannet til Kalk, hvis Vægt: 0.076 ^{Gr.} svarer til 0.0543 ^{Gr.} Calcium = 4.49 pCt.

1.1555 ^{Gr.} dekomponeredes ved Zinkspaaner og Ammoniak under svag Opvarmning. — Filtratet gav 1.389 ^{Gr.} Bromsølv, svarende til 0.5915 ^{Gr.} Brom = 51.19 pCt.

0.9345 ^{Gr.} blev ophedet til 120° indtil Vægten blev konstant. Vægttabet 0.1445 ^{Gr.} svarer til 15.46 pCt. Vand. Ved denne Temperatur bortgaar saaledes kun de 9 Atomer Vand; de andre 3 Atomer gaa først bort ved c. 200°, en Temperatur, som Forbindelsen ikke kan taale uden at dekomponeres.

Resten blev indtørret med en stærk Opløsning af kulsurt Kali-Natron og den tørre Masse derpaa smeltet. I det vandige Udtræk blev Bromet udfældet som *AgBr*, hvis Vægt 1.132 ^{Gr.} svarer til 0.4817 ^{Gr.} Brom = 51.55 pCt.

Efter disse Resultater er Saltets Formel $PtBr_4, CaBr_2 + 12H_2O$.

	Beregnet.	Fundet.		
Brom	51.21		51.19	51.55.
Platin	21.15	} 21.01	21.04	21.15
Calcium	4.29		4.26	4.22

7. *Platinbromid-Brommagnium.* $PtBr_4, MgBr_2 + 12H_2O$.

Denne Forbindelse krystalliserer overordentlig let og erhødes baade ved Opløsningens Afkøling og ved langsom Fordampning som store, rubinrøde holohexagonale¹⁾ Kombinationer af et Rhomboëder paa $114^\circ 12'$, et Prisme af 2den Orden og et omvendt spidst Rhomboëder med den dobbelte Hovedaxe. Krystallerne have i Reglen Hovedrhomboëdret fremherskende og de andre Former meget underordnet udviklede, ligesom de ofte ere fortrukne og antage Tavleformen ved ensidig Udvikling af to parallelle Rhomboëderflader.

Fig. 6—9.

π (111). π (401). (310). $c = 0.6974$.

	Iagttaget.	Beregnet.
111 : $\bar{2}01$	$65^\circ 48'$	$65^\circ 48'$
111 : $20\bar{1}$	$114^\circ 12'$	$114^\circ 12'$
111 : 301	"	$57^\circ 6'$
310 : 401	$47^\circ 31'$	$47^\circ 22'$

Krystallerne holde sig temmelig uforandrede i Luften. Ved Henliggen i en Exsiccator over Chlorcalcium henfaldte de hurtigt til et orangerødt Pulver, der kun indeholder 6 Atomer Vand. Ved 100° bortgik ligeledes Halvdelen af Saltets Krystalvand: 1.031 Gr., tabte ved Henliggen i en Exsiccator indtil Vægttabet blev konstant 0.1315 Gr. Vand = 12.66 pCt. Vægten forandredes nu ikke ved Ophedning til 120° . — Ved 180° bortgaar Resten af Vandet, medens dog samtidig Forbindelsen sønderdeles, idet den antager en mørkebrun Farve.

¹⁾ Schrauff, Sitzungsber. d. k. k. Akademie d. Wissenschaften 48.250. 1863.

0.976 gr. indtørredes med en stærk Opløsning af kulsurt Kali-Natron. Massen blev derpaa smeltet og i det vandige Udtræk Bromet udfældet som $AgBr = 1.1985$ gr. Omdannet til Chlorsølv vejede det 0.919 gr., svarende til 0.512 gr. Brom = 52.40 pCt.

1.067 gr. blev langsomt ophedet til Glødhede — mod Slutningen i en Strøm af tør Brint. Glødningsresten, behandlet med Saltsyre og kogende Vand, efterlod 0.230 gr. Platin = 21.55 pCt.

Filtratet gav ved Inddampning med Svovlsyre og Glødning 0.143 gr. svovls. Magnesia, svarende til 3.37 pCt. Magnium.

Efter disse Resultater beregnes Saltets Formel til $PtBr_4$.

$MgBr_2 + 12H_2O$.

	Beregnet.	Fundet.
Brom	52.32	52.40
Platin	21.52	21.55
Magnium	2.62	3.37

8. Platinbromid-Brommangan. $PtBr_4, MnBr_2 + 12H_2O$.

Dette Salt, som er isomorph med det ovenfor beskrevne Magniumsalt, krystalliserer som dette overordentlig let i store, veludviklede Krystaller af en noget mere høj rød Farve end hint.

Holoheksagonale Kombinationer fuldstændigt som Magniumsaltet. Hovedrhomboëdrets Polkantvinkel = $113^\circ 53'$.

Fig. 6—9.

π (111). π (401). (311) — $c = 0.70247$.

	Iagttaget.	Beregnet.
111 : 310	$56^\circ 56'$	$56^\circ 56'$
111 : $\bar{2}01$	$66^\circ 3'$	$66^\circ 8'$
* 111 : $20\bar{1}$	$113^\circ 53'$	$113^\circ 53'$
$\bar{2}01$: 010	$89^\circ 47'$	$90^\circ 0'$
310 : 401	$c 47^\circ$	$47^\circ 30'$
401 : $22\bar{1}$	"	$95^\circ 0'$
401 : $\bar{2}21$	"	$85^\circ 0'$

Bonnisdorff, der har fremstillet en Magnium, Mangan, og Zinkforbindelse (Pogg. 19. 316) uden dog nærmere at angive Sammensætning og Krystalform, mener, at disse tre Salte ikke alene ere indbyrdes isomorfe men tillige isomorfe med de tilsvarende Chlorforbindelser, der have Formlen $PtCl_4$. $MeCl_2 + 6H_2O$. Jeg har imidlertid ikke for noget af de tre Salte erholdt andre Hydrater, end det med 12 Atomer Vand, hvad enten jeg har ladet Saltene udkrystallisere ved langsom Afkøling eller ved langsom Fordampning, saavel ved almindelig Temperatur som ved Anvendelse af svag Varme.

Mangansaltet holder sig temmelig uforandret i Luften; i en Exsiccator henfalder det til et zinnerødt Pulver, idet det mister Vand.

0.9515 gr., inddampet med nogenlunde stærk Svovlsyre til Tørhed og derpaa underkastet en Glødning, efterlod en Rest = 0.346 gr., der altsaa bestod af Platin og svovlsurt Manganforilte. Ved Behandling med Saltsyre og kogende Vand opløstes dette sidste. Den uopløste Platinrest vejede 0.1935 gr. = 20.33 pCt. Ved et Uheld gik Filtratet tabt, saa at Manganet ikke blev bestemt direkte, men ved at trække Vægten af Platinet fra den samlede Vægt, faas $MnSO_4 = 0.153$ gr., svarende til 5.85 pCt. Mangan.

0.915 gr., ophedet til 110° , tabte 0.179 gr. = 19.56 pCt. Vand. Resten, indtørret og smeltet med kulsurt Kali-Natron, gav en vandig Opløsning, der var farvet grøn af Mangansyre. Ved et Par Draaber Svovlsyringvand blev denne sonderdelt og Filtratet fra det derved udskilte Manganiltehydrat gav nu, fældet med salpeters. Sølvilte, 1.082 gr. $AgBr$, som ved Behandling med Chlor frembragte 0.830 gr. $AgCl$, svarende til 0.4627 gr. Brom = 50.56 pCt.

0.9155 gr., ophedet til 120° indtil Vægten blev konstant, tabte 0.1795 gr., svarende til 19.61 pCt. Vand. Da der til 12 Atomer Vand svarer 22.8 pCt., tilbageholder altsaa Saltet ved denne Temperatur omtrent $1\frac{1}{2}$ Molekule, der først

bortgaa ved en Temperatur (180°), ved hvilken hele Saltet begynder at sønderdeles.

Efter ovenstaaende Resultater beregnes S sammensætningen til Formlen $PtBr_4, MnBr_2 + 12H_2O$:

	Beregnet.	Fundet.
Brom	50.61	50.56 pCt.
Platin	20.80	20.33 pCt.
Mangan	5.80	5.85

9. *Platinbromid-Bromzink. $PtBr_4, ZnBr_2 + 12H_2O$.*

Krystaliserer som mørkerøde, holohexagonale Krystaller, der ere isomorphe med de to foregaaende Forbindelser. Deres Flader ere speilende og skarpt udviklede, ligesom deres hele Habitus er fuldstændigt som Magnium- og Mangansaltene; deres Farve er dog noget mørkere og mere karmoisinrød end disse, ligesom de ere noget henflydende i Luften.

Hovedrhomboëdrets Polkantvinkel = $114^{\circ} 6'$.

Fig. 6—9.

π (111). π (401). (310) — $c = 0.69895$.

	lagttaget.	Beregnet.
* 111 : $\bar{2}01$	$65^{\circ} 54'$	$65^{\circ} 54'$
111 : $20\bar{1}$	$114^{\circ} 8'$	$114^{\circ} 6'$
$\bar{2}01$: 010	$90^{\circ} 5'$	$90^{\circ} 0'$
401 : $\bar{2}21$	$85^{\circ} 12'$	$85^{\circ} 16'$
401 : 111	$42^{\circ} 43'$	$42^{\circ} 38'$

1.007 gr. blev dekomponeret med Zink og Ammoniak. Filtratet gav 1.1755 gr. Bromsølv. Det ved Chlor frembragte Chlor-sølv vejede 0.908 gr., svarende til 0.5062 gr. Brom = 50.02 pCt.

1.057 gr., tørret ved 120° indtil Vægten blev konstant, omdannedes herved til en gulbrun, halvsmeltet Masse af Vægten 0.819 gr. Vægttabet 0.238 gr. er Vand = 22.52 pCt.

Resten blev indtørret og derpaa smeltet med kulsurt Kali-Natron. I det vandige Udtræk udfældedes Bromet som

$AgBr = 1.2395$ gr., der atter omdannedes til Chlorsølv $= 0.9485$ gr., svarende til 0.5288 gr. Brom $= 50.02$ pCt.

Den efter Smeltningen i Vand uopløselige Del blev behandlet med fortyndet Saltsyre, der efterlod 0.215 gr. Platin svarende til 20.34 pCt.

Efter disse Resultater maa Sammensætningen være $PtBr_4 Zn Br_2 + 12 H_2 O$:

	Beregnet.	Fundet.
Brom	50.08	50.02
Platin	20.59	20.34
Vand	22.53	22.52

10. *Platinbromid-Bromkobalt.* $Pt Br_4. Co Br_2 + 12 H_2 O$.

Karmoisinrøde, overordentlig henflydende Krystaller, der sjældent er veludviklede. De ere holohexagonale Kombinationer (310) π (111) med fremherskende Prisme og et Rhomboëder paa $114^\circ 10'$, der dog kun sjældent træffes udviklet saa at det kan maales. Da det henflyder under Maalningerne, ere disse unøjagtige, hvad Resultaterne selv udvise.

Fig. 6—9.

(310). π (111) — $c = 0.6979$.

	Iagttaget.	Beregnet.
* 111 : 010 =	$57^\circ 5'$	$57^\circ 5'$
111 : $\bar{2}01 = c$	$66^\circ 30'$	$65^\circ 50'$
111 : $20\bar{1} =$	»	$114^\circ 10'$
$\bar{2}01 : 010 =$	$90^\circ 4'$	$90^\circ 0'$

Da den krystallografiske Bestemmelse har vist, at Saltet er isomorft med de af mig tidligere analyserede Bromforbindelser $PtBr_4. Me Br_2 + 12 H_2 O$ har jeg kun foretaget en enkelt Bestemmelse: 1.071 gr., smeltet med kulsurt Natron, gav Bromsølv $= 1.2635$ gr., svarende til 0.5377 gr. Brom $= 50.20$ pCt., medens den angivne Formel fordrer 50.20 pCt.

11. *Platinbromid-Bromnikkel.* $Pt Br_4. Ni Br_2 + 6 H_2 O$.

Denne Forbindelse krystalliserer som grønligbrune, overor-

dentlig henflydende holohexagonale Krystaller i Kombinationen (310) π (111) med fremherskende, lodret stribet Prisme og et Rhomboëder paa $127^\circ 34'$.

Fig. 1—5.

(310). π (111) — $c = 0.5136$.

	Iagttaget.	Beregnet.
* 111 : $\bar{2}01 = 52^\circ 26'$		$52^\circ 26'$
111 : $20\bar{1} = \text{»}$		$127^\circ 34'$
111 : $310 = 63^\circ 51'$		$63^\circ 47'$

Det er isomorft med den tilsvarende Chlorforbindelse, der er fremstillet af Bönnsdorff. — I Exsiccator over Chlorcalcium taber det hurtigt sit Vand og henfalder derved til et gult Pulver.

1.179 gr., tørret ved at trykkes mellem Filtrepapir, blev dekomponeret ved Zink og Ammoniak. Filtratet, fældet med salpeters. Sølvite og Salpetersyre, gav 1.553 gr. Bromsølv. Det ved Chlor heraf fremstillede *AgCl* vejede 1.1895 gr., svarende til 0.663 Brom = 56.25 pCt.

Zinkresten, opløst i Kongevand og fældet med Chlorammonium, gav Platinsalmiak, som ved Glødning efterlod 0.270 gr. Platin = 22.90 pCt.

Til Formlen $PtBr_4 \cdot NiBr_2 + 6H_2O$ svarer 56.86 pCt. Brom og 23.38 pCt. Platin; mine Bestemmelser passe ikke fuldstændigt til denne Beregning — vistnok som Følge af Saltets Henflyden i Luften — men jeg troer dog ikke, at der kan være nogen Tvivl tilstede om den angivne Formels Rigtighed, tilmed da Saltet er isomorft med Clorforbindelsen, hvis Sammensætning er analog med den angivne. Jeg har derfor ikke villit tilberede en ny Portion af dette Stof for dermed at foretage nye Analyser.

12. Platinbromid-Brombly. $PtBr_4 \cdot PbBr_2$.

Er meget vanskeligt at faa til at krystallisere. Det sætter sig stedse som Krystalskorper paa Afdampningskaalens Bund,

hvad enten Opløsningen udkrystalliserer ved Afdampning i Varmen eller ved almindelig Temperatur over Svovlsyre. Saltet er mørkebrunt, men pulveriseret antager det en gulbrun Farve. I Vand er det letopløseligt med rødgul, overordentlig intensiv Farve. Opløses Krystalskorperne i en større Mængde varmt Vand, sønderdeles Saltet delvis, idet der udskiller sig en Deel hvidt Brombly, medens Vædsken ved sin Fordampning foruden det oprindelige Salt afsætter en amorf, brun, gummiagtig Masse, blandet med krystallinsk Brombly. — I Luften holder det sig uforandret ligesom ogsaa ved Ophedning til 120° .

1.152 gr., dekomponeret med Zink og Ammoniak, gav 1.4585 gr. *AgBr*, som, omdannet til Chlorsølv, vejede 1.1145 gr., svarende til 0.6213 gr. Brom = 53.94 pCt.

1.0875 gr. blev i længere Tid digereret ved 100° med Zink og ren Natronopløsning. Den farveløse, fuldstændig klare Vædske blev filtreret fra det ved Zinken udskilte Platin og Bly, og fældet med salpetersurt Sølvilte og Salpetersyre. Bromsølvet vejede 1.393 gr., svarende til 0.5928 Brom = 54.51 pCt.

Zinkresten gav ved Behandling med Salpetersyre uopløst, sort, pulverformigt Platin, der efter Udvaskning blev behandlet med Salpetersyre og derpaa glødet. Vægten 0.2565 gr. svarer til 21.74 pCt.

0.970 gr., opløst i Vand og udfældet med Svovlsyre og Alkohol, gav 0.341 gr. *PbSO₄*, svarende til 0.233 gr. Bly = 24.02 pCt. Filtratet efterlod ved Inddampning og Glødning 0.209 gr. Platin = 21.55 pCt.

Til Formlen *PtBr₄. PbBr₂* svarer:

	Beregnet.		Fundet.	
Brom	54.20	53.94	54.51	
Platin	22.32		21.74	21.55
Bly	23.41			24.02

13. *Platinbromid-Bromkobber.* $Pt Br_4. Cu Br_2 + 8 H_2 O.$

Store, brune, tavleformige Krystaller, der ikke have spejlende Flader. De ere overordentlig henflydende og udkrystallisere først i en omtrent sirupstykt Opløsning. Ved Tørring henfalde de under Tab af Krystalvandet til et brunrødt Pulver. Paa Grund af Saltets Henflyden saasnart det kommer ud i Luften og dets mangelfuldt udviklede Flader, har jeg ikke nøiagtigt kunnet bestemme dets Krystalform. De synes at høre til det rhombiske System og ere da Kombinationer af et Prisme, hvis spidse Kant afstumpes af et Pinakoïd og hvis Basis begrændses af et Doma parallelt med Pinakoïdfladerne. Mellem Prisme- og Domfladerne optræde Flader, tilhørende en Pyramide: (100) (110) (101) (hkl). Pinakoïdet (100) er stedse fremherskende og give Krystallerne deres tavleformige Udvikling.

$$\bar{1}10 : 100 = 53^\circ 25' \text{ (tilnærmelsesviis)}$$

$$101 : 100 = 44^\circ 45' \quad \text{—}$$

af disse to Maalninger vil Axeforholdet under Forudsætning af rhombisk Krystalsystem beregnes til $a : b : c = 0.744 : 1 : 1.307.$

0.893 gr., behandlet med Zink og Ammoniak, gav ved Fældning med $AgNO_3$ 1,1435 gr. $AgBr$ svarende til 0.4866 gr. Brom = 54.68 pCt.

1.272 gr. tabte ved Ophedning til 110° 0.194 gr. = 15.25 pCt. Vand. Opløst i Vand og dekomponeret med Zink og Ammoniak gav Resten ved Fældning med $AgNO_3$ 1.607 gr. $AgBr$ svarende til 0.6838 gr. Brom = 54.18 pCt.

0.956 gr. blev inddampet i Vandbad med myresurt Natron i Overskud. Filtratet, der reagerede alkalisk, indeholdt ikke Spor af Kobber, saa at det udskilte Bundfald altsaa indeholdt alt Platin og Kobber. Efter Udvaskning blev det smeltet med $NaHSO_4$, og efterlod da ved Behandling med Saltsyre en uopløst Rest: 0.2125 gr. = 22.23 pCt. Platin. Opløsningen, udfældet med Natron, gav 0.083 gr. CuO , svarende til 0.066 gr. Kobber = 6.89 pCt.

1.052 gr. udfældet med Salmiak og Alkohol gav Platinsalmiak, som efter Udvaskning efterlod 0.2375 gr. Platin = 22.57 pCt.

Til Formlen $Pt Br_4, Cu Br_2 + 8 H_2 O$ svarer:

		Fundet.	
Platin	22.31 pCt.	22.23	22.57.
Brom	54.25 —	54.68	54.18
Kobber	7.12 —		6.89
Vand	16.32 —	15.25	

II. Platinchloridets Dobbeltsalte.¹⁾

1. Platinchlorid-Chlorbaryum. $PtCl_4 \cdot BaCl_2 + 4H_2O$.

Dette Salt er tidligere fremstillet og undersøgt af Bonnsdorff (Pogg. Ann. 17. 250), der har givet det ovenforstaaende Formel. Han beskriver det som «rhombiske Prismer paa omtrent 73° og 107° », der holde sig uforandret i Luften. Dets Farve er orangegul.

Efter mine Iagttagelser krystalliserer det i monokliniske Kombinationer, i hvilke der stedse optræder et Orthopinakoïd, et Basopinakoïd og et Prisme. Undertiden optræder tillige en Hemipyramide, beliggende over den spidse Axevinkel. Krystallerne ere hyppigt søjleformigt udviklede efter Orthodiagonalen, idet de to Pinakoïder da optræde lige stærkt udviklede; men meget ofte faas kun tavleformige Krystaller, hvor Orthopinakoïdets Flader ere saa stærkt udviklede, at alle de andre kun vise sig som svage Begrænsningsflader af det fremherskende Fladepar. De to Pinakoïders Flader ere i Reglen godt spejlende, hvorimod de andre — og navnlig Pyramidefladerne — kun give meget utydelige Billeder.

Maalningerne af de andre Flader kunne derfor kun betragtes som rent tilnærmelsesvise.

Fig. 10—11.

Formerne ere: (100). (001). (110). (111).

¹⁾ Denne Afhandling er forelagt det kgl. Videnskabernes Selskab i Mødet den 12te Juni 1868. (S. 91), bedømt 26de Juni (S. 95).

²⁾ Saltene ere fremstillede ved at mætte Chlorbrinte-Platinchlorid med en afvejet Mængde af Metalilterne eller de kulsure Salte. Saltopløsningerne bleve i Reglen afdampede ved almindelig Temperatur over Svovlsyre.

$$a : b : c = 0.948 : 1 : 1.48 \quad ac = 77^\circ 40'$$

	Iagttaget.	Beregnet.
100 : 001 =	102° 18'	102° 20'
* 100 : 001 =	77° 40'	77° 40'
* 100 : 110 =	55° 54'	55° 54'
* 100 : 111 =	72° 20'	72° 20'
001 : 110 = c	82° 0'	82° 21'
110 : 111 = c	44° 30'	44° 30'
100 : 111 = c	108° 0'	107° 40'

2. *Platinchlorid-Chlorcalcium. Pt Cl₄. Ca Cl₂ + 9 H₂ O.*

Dette Salt har Bonnsdorff beskrevet uden at angive andet om dets Sammensætning end at det indeholder over 20 pCt. Vand. Det er et lysegult, svagt henflydende Salt, der overordentlig vanskeligt krystalliserer i smaa kornede Krystaller, paa hvilke det ikke er muligt at opdage bestemte Flader. Undertiden faas det som tynde Lameller. Det udmærker sig ved en stor Blødhed, saa at Krystallerne, pressede mellem Filtrerpapir, klæbe sig sammen til hele Kager. Analyserne ere anstillede med Saltet, tørret ved i længere Tid at henligge ved almindelig Temperatur mellem flere Lag Filtrerpapir.

1.0125^{gr.} blev fældet med *Am Cl* og Alkohol. Efter Udvaskning med en Blanding af Alkohol og mættet Salmiakopløsning, efterlod Platinsalmiakken ved Glødning — mod Slutningen i en Brintstrøm — 0.323^{gr.} Platin = 31.90 pCt.

Filtratet fra Platinbundfaldet, fældet med oxals. Ammoniak og Ammoniak, gav oxalsur Kalk, som ved stærk Glødning efterlod 0.103^{gr.} *Ca O*, svarende til 0.0736^{gr.} Calcium 7.27 pCt.

1.127^{gr.}, indtørret med en stærk Opløsning af kulsurt Natron og derpaa underkastet en Smeltning, gav ved Behandling med Vand og — efter fuldstændig Udvaskning — med fortyndet Salpetersyre en uopløst Rest af 0.3535^{gr.} Platin = 32.25

pCt. Filtratet, i hvilket Chloret skulde bestemmes, gik ved et Uheld tabt.

Til Formlen $PtCl_4 \cdot CaCl_2 + 9H_2O$ svarer:

		Fundet.	
Platin	32.23 pCt.	31.90	32.25 pCt.
Calcium	6.53 —	7.27	

3. *Platinchlorid-Chlorbly.* $PtCl_4 \cdot PtCl_2 + 3H_2O$.

Lysegule, blanke, i Vand overordentlig letopløselige Krystaller, der stedse samle sig som en haard og sprød, tyk Krystalskorpe paa Skaalens Bund og Sider. Ved Opløsning i Vand dekomponeres de for en Deel, idet der udskilles en ringe Mængde Chlorbly, som ved Omkrystallisation af Krystallerne i Reglen først udkrystalliserer sammen med disse som smaa hvide Skjæl. I Luften holde Krystallerne sig uforandrede, medens de ved Opvarmning henfalde til et lysegult Pulver under Tab af Vand.

Krystalformen er regulær; Krystallerne forekomme stedse som Hexaædre, paa hvilke jeg ikke har iagttaget andre Flader. Hexaæderfladerne ere godt spejlende, men de ere stedse krumme og ved en mangfoldig Sammenvoxning — idet de større Krystaller ligesom ere dannede ved Sammenleiring af mindre — aftavlede saaledes, at enhver Flade giver en stor Mængde Billeder, der ikke tillade nogen nøiagtig Maalning. Jeg har saaledes fundet $001 : 010 = 89^\circ 33'$ istedetfor 90° .

At det imidlertid er regulære Krystaller, vise deres Forhold til det polariserede Lys. De vise en tydelig Gjennemgang efter Hexaæderfladerne.

1.047 gr., tørret ved 125° , tabte 0.0985 gr. = 9.41 pCt. Vand.

Ved Dekomposition med Zink og Natronopløsning og derpaa Fældning med salpetersurt Sølvilte erholdtes 1.3215 gr. Chlorsølv, svarende til 0.327 gr. Chlor = 31.21 pCt.

1.177 gr., behandlet paa samme Maade, gav 0.112 gr. Vand = 9.51 pCt. og 1.485 gr. $AgCl$, svarende til 0.3674 gr. Chlor = 31.21 pCt.

0.8055 gr., udfældet med Svovlsyre og Alkohol, gav 0.3635 gr. $PbSO_4$, svarende til 0.249 gr. Bly = 30.91 pCt.

Filtratet, inddampet og glødet, gav 0.235 gr. Rest = 29.17 pCt. Platin.

Til Formlen $PtCl_4 \cdot PtCl + 3H_2O$ svarer:

	Fundet.			
Platin	29.41			29.17
Chlor	31.42	31.21	31.21	
Bly	30.83			30.91
Vand	8.94	9.41	9.51	

4—5. *Platinchlorid-Chlormagnium.*

A. $PtCl_4 \cdot MgCl_2 + 6H_2O$.

Bonnsdorff har fremstillet og analyseret et Salt, erholdt ved at afdampe en Opløsning af Platinchlorid og Chlormagnium, og krystalliserende i hexagonale Kombinationer af et Prisme og et Rhomboëder paa c. 130° . Han fandt ved Analysen 35.16 pCt. Platin og 4.66 pCt. Magnium, der svarer til den angivne Formel. Jeg har forsøgt at fremstille dette Salt for at bestemme dets Krystalform nøiagtigere, og har da iagttaget, at det kun udkrystalliserer af Opløsningen — hvad enten denne indeholder et Overskud af en af Bestanddelene eller kun det beregnede Forhold mellem Platin og Magnium — naar Afdampningen foretages ved noget højere Temperatur end den almindelige, eller naar en mættet Opløsning langsomt afkøles til henved 20° .

De Krystaller, der saaledes erholdes, ere lysegule, uigjennemsigtige og med Flader, der som oftest ere matte og gjen-nemædte eller overtrukne med en Vegetation af Smaakrystaller, hidrørende fra en anden Forbindelse, der udkrystalliserer, naar Temperaturen i Vædsken synker under 20° . Det er kun en enkelt Gang lykkedes mig at optage Krystallerne og ved Presning mellem Papir befri dem for Moderluden saa hurtigt, at Fladerne holdt sig uforandrede.

Ved Henliggen i Luften henfalde Krystallerne hurtigt, under Optagelsen af Vand, til et bleggult Pulver; deres Flader blive derfor meget hurtigt — endog under selve Maalningen — matte og ikke spejlende.

Krystallerne høre til det holohexagonale System og ere Kombinationer af et Prisme af 2den Orden og et Rhomboëder paa $127^{\circ} 17'$.

I Reglen er Prismet fremherskende og Krystallerne have da hyppigt et tavleformigt Ydre ved overvejende Udvikling af to parallelle Prismeflader.

Fig. 1—5.

$$(310). \pi (111) - c = 0.5169.$$

	Iagttaget.	Beregnet.
* 111: $\bar{2}01$ =	$52^{\circ} 43'$	$52^{\circ} 43'$
310: 111 =	$63^{\circ} 44'$	$63^{\circ} 39'$
111: $20\bar{1}$ =	"	$127^{\circ} 17'$

B. $PtCl_4, MgCl_2 + 12H_2O$.

Dette Salt udkrystaiserer af den samme Opløsning som det foregaaende, men derimod kun ved lavere Temperatur. Krystallerne ere mørkere end hine; deres Flader ere spejlende og de holde sig uforandrede ved Henliggen i Luften ved almindelig Temperatur. Ved Opvarmning henfalde de til et lysegult Pulver, idet de tabe Vand; ved 100° bortgaae de 6 Æquivalenter.

De høre til det holohexagonale System og ere Kombinationer af et Rhomboëder paa $113^{\circ} 40'$, et hexagonalt Prisme af 2den Orden og undertiden, dog stedse underordnet, et omvendt Rhomboëder med den dobbelte Hovedaxe (Polkantvinkel = $84^{\circ} 51'$.)

Krystallerne, paa hvilke i Reglen Rhomboëdret er fremherskende, ere som oftest ufuldkomment udviklede og stærkt fortrukne ved en overvejende Udvikling snart af to parallelle Rhomboëderflader, snart af to Prismeflader.

Fig. 6—9.

(310). π (111). π (401) — $c = 0.7057$.

	Iagttaget.	Beregnet.
* 111 : $\bar{2}01 =$	66° 21'	66° 20'
111 : $20\bar{1} =$	113° 55'	113° 40'
310 : 111 =	»	56° 50'
310 : 401 =	47° 36'	47° 35'
401 : $\bar{2}21 =$	85° 4'	84° 51'
111 : 401 =	42° 24'	42° 26'
401 : $22\bar{1} =$	»	95° 9'

0.955 Gr., indtørret med en stærk Opløsning af kulsurt Natron og derpaa underkastet en Smeltning, gav med $AgNO_3$ 1.248 Gr. $AgCl$, svarende til 0.3088 Gr. Chlor = 32.33 pCt.

1.067 Gr., tørret ved 110°, tabte 0.184 Gr. = 17.24 pCt. Vand.

Ophedet i længere Tid til Glødning, idet det oftere blev befugtet med Ammoniakvand, efterlod det en Rest = 0.292 Gr. ($Pt + Mg$), som ved Behandling med Salthsyre efterlod uopløst 0.319 Gr. Platin = 29.80 pCt., medens den chlorbrintesure Opløsning ved Fældning med Ammoniak og fosforsurt Natron gav 0.184 Gr. pyroforfors. Magnesia, svarende til 0.0395 Gr. Magnium = 3.70 pCt.

Til Formlen $PtCl_4. MgCl_2 + 12H_2O$ svarer:

		Fundet.
Platin	30.35 pCt.	29.80
Chlor	32.72 —	32.72
Magnium	3.69 —	3.70
{ $6H_2O$	16.61 —	17.24
{ $6H_2O$	16.60 —	

6—7. Chlorplatinmangan.

A. $PtCl_4. MnCl_2 + 6H_2O$.

Smukke, rødliggule, hexagonale Krystaller, der erholdes, naar en Opløsning af Platinchlorid og Chlormangan eller Chlorbrinte-

platinchlorid, mættet med kuls. Manganilte, bringes til at krystallisere ved høiere Temperatur, enten ved langsom Afdampning i Varmen eller ved langsom Afkøling af den mættede varme Vædske. Det holder sig uforandret ved almindelig Temperatur i Luften, men ved en noget højere Varme forvitre Krystallerne hurtigt under Tab af Vand.

Holohehexagonale System. Kombination af et hexagonalt Prisme af 2den Orden og et Rhomboëder paa $126^{\circ} 10'$. I Reglen er Prismet noget overvejende, men Krystallerne ere stedse — i Modsætning til de fleste af de andre analoge Salte — overordentlig regelmæssigt udviklede.

Fig. 1—5.

$$(310). \pi (111) - c = 0.531.$$

	Iagttaget.	Beregnet.
* 111: 310 =	$63^{\circ} 5'$	$63^{\circ} 5'$
111: $\bar{2}01$ =	$53^{\circ} 54'$	$53^{\circ} 50'$
111: 201 =	»	$126^{\circ} 10'$

Dette Salt er fremstillet og analyseret af Bonnsdorff, som fandt 33.57 pCt. Platin og 23.02 pCt. $MnCl$, der svarer til den angivne Formel.

B. $PtCl_4. MnCl_2 + 12H_2O$.

Dette Salt udkrystalliserer af den samme Opløsning som det foregaaende, men kun naar Temperaturen ikke overstiger tyve Grader. Det er endel lysere end det foregaaende og holder sig ret godt ved lavere Temperatur i Luften; i varm Luft forvittrer det øjeblikkelig paa Overfladen. Ved Ophedning til 100° tabe Krystallerne 10 Moleculer Vand.

Holohehexagonale System. Kombination af et Rhomboëder paa $113^{\circ} 34'$ og et Prisme af 2den Orden. Krystallerne ere næsten altid fortrukne, idet to parallelle Prismeflader udvikle sig paa de andres Bekostning. Disse to Flader optræde da med en stærkt fremtrædende Stribning parallel med Prismekanterne.

Fig. 6—9.

$$(310). \pi (111) - c = 0.7073$$

	Iagttaget.	Beregnet.
111 : 201 =	66° 26'	66° 26'
310 : 111 =	"	56° 47'
111 : 201̄ =	"	113° 34'

0.923 gr. tabte ved Ophedning til 100° 0.250 gr. Vand = 27.08 pCt.

Ved Indtørring med en stærk Opløsning af kulsurt Natron og derpaa foretagen Smeltning beholdtes ved Fældning med $AgNO_3$ 1.146 gr. $AgCl$, svarende til 0.2835 gr. Chlor = 30.72 pCt.

1.268 gr., fældet med Svovlbrinte, gav efter Udvaskning og Glødning af Svovlplatinet 0.352 gr. Platin = 27.76 pCt.

Filtratet, fældet med kuls. Natron, gav et Bundfald, der ved Glødning omdannedes til Mn_3O_4 = 0.1415 gr., svarende til 0.1027 gr. Mangan = 8.10 pCt.

0.864 gr., fældet med Chlorammonium og Alkohol, gav 0.249 gr. Platin = 28.82 pCt.

Til Formlen $PtCl_4.MnCl_2 + 12H_2O$ svarer:

		Fundet.
Platin	28.97 pCt.	27.76 28.82
Chlor	31.26 —	30.72
Mangan	8.07 —	8.10
{	$10H_2O$	27.49 — 27.08
	$2H_2O$	4.21 —

8. Platinchlorid-Jernforchlor. $PtCl_4.FeCl_2 + 6H_2O$.

Brungule, let henflydende Krystaller, der i Habitus ligner de andre analoge Salte og da navnlig Kobaltforbindelsen.

Holoheksagonale System. Kombinationen er den almindelige som oftest med fremherskende Prisme, hvis Flader ere stærkt stribede parallelt med Prismekanten. Rhomboëdrets Polkantvkl. = 127° 30'.

Fig. 1—5.

$$(310). \pi (111) - c = 0.5144.$$

	Iagttaget.	Beregnet.
* 111: $\bar{2}0\bar{1}$	52° 30'	52° 30'
310: 111	63° 41'	63° 45'
111: $20\bar{1}$	"	127° 30'

Bonnsdorff har analyseret Saltet og fundet 35.16 pCt. Platin og 9.22 pCt. Jern, medens den angivne Formel fordrer: 34.37 pCt. Platin 9.76 pCt. Jern.

9. *Platinchlorid-Chlornikkel.* $PtCl_4 \cdot NiCl_2 + 6H_2O$.

Olivengrønne, store, letopløselige Krystaller, der ved Pulverisering give et grønliggult Pulver. Som de andre Forbindelser er Krystalformen holoheksagonal med Kombinationen π (111), i hvilken Rhomboëdret som oftest er fremherskende. Prismefladerne ere sribede lodret og det ene Fladepar stærkt udviklet, saa at Krystallen tildeels bliver tavleformig, og erhoder Udseende af en monoklinisk Kombination. Rhomboëdrets Polkantvkl. er 127° 22'.

Fig. 1—5.

$$(310). \pi (111) - c = 0.5162.$$

	Iagttaget.	Beregnet.
* 310: 111	= 63° 37'	63° 41'
* $\bar{2}0\bar{1}$: 111	= 52° 33'	52° 38'
$20\bar{1}$: 301	= 127° 32'	127° 22'
010: $\bar{2}0\bar{1}$	= 89° 59'	90° 00'

Saltet, der er fremstillet men ikke undersøgt af Bonnsdorff, har ved Analysen givet følgende Resultater:

1.225^{gr.}, opløst i Vand og behandlet under svag Ophedning med rent metallisk Kviksølv, gav en uopløst Rest af Platin og Kviksølv, der ved Glødning efterlod 0.415^{gr.} Platin = 33.88 pCt.

Filtratet, fældet med Natronhydrat, gav et Bundfald af Nikkelilte og Kviksølville, af hvilket det sidste ved Glødning fjernedes. Resten = 0.147^{gr.} NiO , svarer til 0.115^{gr.} Nikkel = 9.47 pCt.¹⁾

¹⁾ Dette Resultat er for ringe, paa Grund af et Uheld, ved hvilket en ringe Mængde af det blandede Bundfald før Glødningen gik tabt.

1.167 gr., dekomponeret med Zink og udvasket med fortyndet Salpetersyre, gav ved Bundfældning med $AgNO_3$ 1.710 gr. $AgCl$, svarende til 0.423 gr. Chlor = 36.25 pCt.

Til Formlen $PtCl_4 \cdot NiCl_2 + 6H_2O$ svarer:

	Fundet.	
Platin 34.20 pCt.	33.80	
Chlor 36.90 —	36.25	
Nikkel 10.12 —	(9.47)	

10. Platinchlorid-Chlorkobalt. $PtCl_4 \cdot CoCl_2 + 6H_2O$.

Gulbrune, overordentlig henflydende Krystaller, der ved Op-hedning under Tab af Vand henfalde til et rødligt Pulver. De ere som de andre Forbindelser holohexagonale Kombinationer; (310) π (111) med et Rhombøder paa $127^\circ 32'$. Undertiden forekommer dette sidste alene og er da overordentlig regelmæs-sigt udviklet. Prismefladerne ere alle stærkt sribede og give derfor slette Billeder.¹⁾

Fig. 1—5.

(310). π (111) c = 0.5140.

	Iagttaget.	Beregnet.
* 111: $\bar{2}01$ =	$52^\circ 28'$	$52^\circ 28'$
111: $20\bar{1}$ =	$127^\circ 35'$	$127^\circ 32'$
111: 310 =	$63^\circ 23'$	$63^\circ 46'$

11. Platinchlorid-Chlorzink. $PtCl_4 \cdot ZnCl_2 + 6H_2O$.

Holohexagonale store, lysegule, veludviklede Krystaller, der holde sig godt i Luften. De ere som de andre Salte af samme Formel, Kombinationen (310). π (111), i hvilken Pris-met i Reglen er stærkt udviklet, vertikalt sribet og med et fremherskende Fladepar, der giver Krystallerne en tavleformig

¹⁾ Af dette Salt har jeg foretaget en Analyse, der viste, at det indeholdt et Overskud af Chlorkobalt; jeg har ikke været i Besiddelse af saa meget Salt, at jeg har kunnet rense det ved Omkrystallisation, men dets kry-stallografiske Forhold godtgjør uomtvisteligt, at dets Formel maa være som ovenfor angivet: $PtCl_4 \cdot CoCl_2 + 6H_2O$.

monoklinisk Habitus. (Tilsyneladende Kombinationen (110) (010) (101) (111), hvor den ene Rhomboëderflade synes at være en Orthodomflade og de to andre Fladerne af en Hemipyramide.) Naar derimod Prismet og Rhomboëdret ere i Ligevægt og de to parallelle Prismeflader udvide sig paa de andres Bekostning, faa Krystallerne Udseende som en tetragonal Kombination: (111) (100), hvor to Rhomboëderflader og to Prismeflader synes at danne Pyramiden ved den ene Axepol, medens det abnormt udviklede Prismefladepar og to parallelle Rhomboëderflader optræde som det tetragonale Prisme af 2den Orden. Paa denne Maade kan man let forklare Hünefeldts Iagttagelse¹⁾, at dette Salt krystalliserer i Former som Zirkonen. Maalningerne godtgjør uomtvisteligt, at Krystallerne ere holoheksagonale med et Rhomboëder paa $127^{\circ} 18'$.

Fig. 1—5.

$$(310). \pi (111) \quad c = 0.5169.$$

	Iagttaget.	Beregnet.
* 111 : $\bar{2}01$ =	$52^{\circ} 42'$	$52^{\circ} 42'$
111 : 301 =	$63^{\circ} 49'$	$63^{\circ} 39'$
111 : $20\bar{1}$ =	»	$127^{\circ} 18'$

Hünefeld har analyseret Saltet og fundet dets Sammensætning svarende til Formlen $PtCl_4 \cdot ZnCl_2 + 6H_2O$, der udkræver $Pt = 33.84$ pCt., $Cl = 36.47$ pCt., $Zn = 11.14$ pCt., medens han har fundet:

$$Pt = 33.34 \text{ pCt.}, Cl = 35.26 \text{ pCt.}, Zn = 10.76 \text{ pCt.}$$

For at være sikker paa, at det var det samme Salt, som jeg bestemte krystallografisk, har jeg gjort en enkelt Bestemmelse:

0.767 gr. tabte ved 100° 0.0975 gr., svarende til 12.71 pCt. og gav derpaa ved stærk Ophedning i længere Tid en Rest, som ved Behandling med Saltsyre efterlod 0.255 gr. Platin = 33.24 pCt.

¹⁾ Schweigger Journal f. Chemie u. Physik 60. 197.

Den ved 100° mistede Vandmængde svarer til 4 Molekuler Vand.

2. *Platinchlorid-Chlorkadmium*. $PtCl_4 \cdot CdCl_2 + 6H_2O$.

Holoheksagonale Krystaller, der fuldstændig ligne Zinksaltet. Saltet holder sig godt ved almindelig Temperatur i Luften; ved Ophedning til 100° bliver det vandfrit. Rhomboëdrets Polkantvkl. = $126^\circ 46'$.

Fig. 1—5.

$$(310). \pi (111) c = 0.5235.$$

	Iagttaget.	Beregnet.
* 111: 310 =	$63^\circ 23'$	$63^\circ 23'$
111: $\bar{2}01$ =	$53^\circ 20'$	$53^\circ 14'$
111: $20\bar{1}$ =	$126^\circ 33'$	$126^\circ 46'$
$\bar{2}01: 010$ =	$90^\circ 10'$	$90^\circ 0'$

Dette Salt er fremstillet, men ikke undersøgt af Bonnsdorff.

1.2555 gr. tabte ved 105° 0.220 gr. Vand = 17.53 pCt.

1.014 gr., opløst i Vand, inddampet med Svovlsyre og endelig underkastet en stærk Glødhede, efterlod en Rest, der ved Behandling med Vand gav 0,313 gr. Platin = 30.96 pCt.

0.912 gr. gav ved Dekomposition med Zink, Udvaskning med Vand og Fældning med $AgNO_3$ 1.238 gr. $AgCl$, svarende til 0.3063 gr. Chlor = 33.59 pCt.

Til Formlen $PtCl_4 \cdot CdCl_2 + 6H_2O$ svarer:

		Fundet.
Platin	31.31 pCt.	30.96
Chlor	33.79 —	33.59
Kadmium	17.17 —	
Vand	17.10 —	17.53.

13. *Platinchlorid-Chlorkobber*. $PtCl_4 \cdot CuCl_2 + 6H_2O$.

Holoheksagonale, brunliggrønne, overordentlig hentflydende Krystaller, der sjældent optræde med tydeligt udviklede Flader, men i Reglen erholdes som smaa, riflede Prismer uden tydelige

Endeflader. Kun engang er det lykkedes mig efter flere Forsøg at erholde Krystaller, der egnede sig til Maalning. De vare Kombinationer af et Rhomboëder paa $126^{\circ} 53'$ med et fremherskende Prisme, hvis Flader ere lodret sribede og med den sædvanlige Udvikling af det ene Fladepar. De ere saa henflydende, at Fladerne under selve Maalningen blive overtrukne med en Fugtighedshinde.

Fig. 1—5.

$$(310). \pi (111) c = 0.5219.$$

	lagttaget.	Beregnet.
* 111: $\bar{2}01$	$= 53^{\circ} 7'$	$53^{\circ} 7'$
111: 310	$= 63^{\circ} 40'$	$63^{\circ} 27'$
111: $20\bar{1}$	$= "$	$126^{\circ} 53'$

1.3385 gr., inddampet i Vandbad med myresurt Natron, gav et Bundfald, der indeholdt alt Platin og Kobber. (I Filtratet, der reagerede alkalisk, kunde jeg ikke paavise Kobber.) Bundfaldet gav ved Smeltning med $NaHSO_4$ en i Saltsyre uopløselig Rest: 0.455 gr. Platin = 33.32 pCt. — Opløsningen, fældet med Natron, gav 0.2005 gr. CuO , svarende til 0.160 gr. Kobber = 11.98 pCt.

1.335 gr., behandlet i en varm Opløsning med metallisk Kviksølv, gav en Rest af Platin og Kviksølv, der efter Glødning vejede 0.4425 gr. = 33.32 pCt. Platin.

1.062 gr., behandlet med Zink, gav ved Fældning med $AgNO_3$ 1.5635 gr. $AgCl$, svarende til 0.3868 gr. Chlor = 36.42 pCt.

0.880 gr., tørret ved 110° , tabte 0.115 gr. Vand = 13.13 pCt., svarende til 4 Molekuler.

Til Formlen $PtCl_4 \cdot CuCl_2 + 6H_2O$, svarer:

			Fundet.
Platin	34.28 pCt.	33.32	33.32
Chlor	+ 36.61 —		36.42
Kobber	10.91 —	11.98	
{ $4H_2O$	12.36 —		13.13 pCt.
{ $2H_2O$	6.18 —		

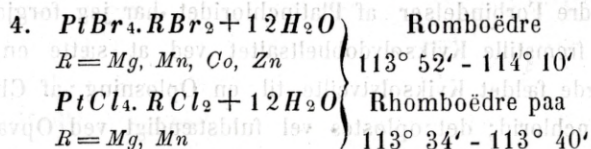
Af andre Forbindelser af Platinchloridet har jeg forgjæves forsøgt at fremstille Kviksølv dobbeltsaltet ved at sætte en afvejet Mængde fældet Kviksølvtveilte til en Opløsning af Chlorbrinte-Platinchlorid; det opløstes vel fuldstændigt ved Opvarmning, men ved Vædskenes Afkøling udskilte det sig som lange Naale af Kviksølvchlorid.

Jeg har forsøgt at fremstille Strontiumforbindelsen i Krystaller, som lode sig maale; men jeg har aldrig faaet dem i anden Form end som en halvgelatinøs Masse, i hvilken der fandtes enkelte store, tynde Lameller. Saltet er af Bonnsdorff bestemt som $PtCl_4 \cdot SrCl_2 + 8H_2O$.

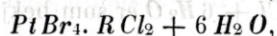
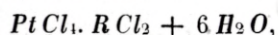
Natriumforbindelsen $PtCl_4 \cdot 2NaCl + 6H_2O$ er som bekendt undersøgt af Bonnsdorff og krystallografisk bestemt af Margnac.

Af de i det Ovenforstaaende anførte Resultater af en krystallografisk-kemisk Undersøgelse over Platinchloridets og Platinbromidets Dobbeltsalte fremgaar, at de Salte, der indeholde de samme Metaller, hyppigt have analoge Formler og da stedse have vist sig, forsaavidt Krystalformen har kunnet bestemmes, til lige at være isomorfe. Saaledes haves følgende Rækker af de to Arter Dobbeltsalte:

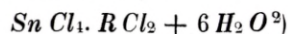
- | | | |
|----|------------------------------|----------------|
| 1. | $PtBr_4 \cdot 2RBr$ | } Regulære |
| | $R = K, NH_4, NO$ | |
| | $PtCl_4 \cdot 2RCl$ | |
| | $R = K, NH_4, NO$ | |
| 2. | $PtBr_2 \cdot 2NaBr + 6H_2O$ | } Trikliniske. |
| | $PtCl_4 \cdot 2NaCl + 6H_2O$ | |
| 3. | $PtBr_4 \cdot RBr_2 + 6H_2O$ | } Rhomboëdre |
| | $R = Ni$ | |
| | $PtCl_4 \cdot RCl_2 + 6H_2O$ | } Rhomboëdre |
| | $R = Mg, Ma, Fe, Co,$ | |
| | $Ni, Zn, Cd.$ | |
- paa c. $127^\circ 34'$
paa $127^\circ 32' - 126^\circ 10'$



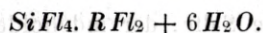
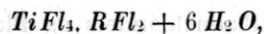
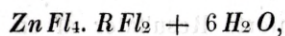
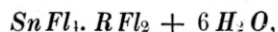
Foruden denne Analogi mellem Brom- og Chlordobbelt-saltene har denne lille Række Undersøgelser tillige godtgjort Rigtigheden af den af Hr. S. M. Jørgensen tidligere fremsatte Anskuelse¹⁾, at Platinet skulde høre til samme Gruppe som Tin, idet mine Maalninger paavise den fuldstændigste Isomorfi mellem Platinforbindelserne:



Tinforbindelserne:



samt alle de af Marignac fremstillede Fluordobbelt-salte:

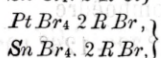
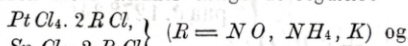


Oversigt over de undersøgte Forbindelser:

$PtBr_2$	Side 125
$PtBr_4 \cdot 2HBr + 9H_2O$	— 123
$PtBr_2 \cdot 2NH_4Br$	— 127
$PtBr_4 \cdot 2NOBr$	— 124
$PtBr_4 \cdot PbBr_2$	— 138

¹⁾ Videnskabernes Selskabs Afhdl. Bd. 6. p. 1. 5te R.

²⁾ Foruden disse Rækker tillige de regulære



af hvilke sidste jeg har fremstillet Ammonium og Kaliumforbindelserne.

<i>PtBr</i> ₄ . <i>2 Na Br</i> + <i>6 H₂ O</i>	Side	127
<i>PtBr</i> ₄ . <i>Ni Br</i> ₂ + <i>6 H₂ O</i>	—	137
<i>PtBr</i> ₄ . <i>Cu Br</i> ₂ + <i>8 H₂ O</i>	—	140
<i>PtBr</i> ₄ . <i>Ba Br</i> ₂ + <i>10 H₂ O</i>	—	129
<i>PtBr</i> ₄ . <i>Sr Br</i> ₂ + <i>10 H₂ O</i>	—	131
<i>PtBr</i> ₄ . <i>Ca Br</i> ₂ + <i>12 H₂ O</i>	—	131
<i>PtBr</i> ₄ . <i>Mg Br</i> ₂ + <i>12 H₂ O</i>	—	133
<i>PtBr</i> ₄ . <i>Mn Br</i> ₂ + <i>12 H₂ O</i>	—	134
<i>PtBr</i> ₄ . <i>Zn Br</i> ₂ + <i>12 H₂ O</i>	—	136
<i>PtBr</i> ₄ . <i>Co Br</i> ₂ + <i>12 H₂ O</i>	—	137
<i>PtCl</i> ₄ . <i>Pb Cl</i> ₂ + <i>3 H₂ O</i>	—	144
<i>PtCl</i> ₄ . <i>Ba Cl</i> ₂ + <i>4 H₂ O</i>	—	142
<i>PtCl</i> ₄ . <i>Mg Cl</i> ₂ + <i>6 H₂ O</i>	—	145
<i>PtCl</i> ₄ . <i>Mn Cl</i> ₂ + <i>6 H₂ O</i>	—	147
<i>PtCl</i> ₄ . <i>Fe Cl</i> ₂ + <i>6 H₂ O</i>	—	149
<i>PtCl</i> ₄ . <i>Ni Cl</i> ₂ + <i>6 H₂ O</i>	—	150
<i>PtCl</i> ₄ . <i>Co Cl</i> ₂ + <i>6 H₂ O</i>	—	151
<i>PtCl</i> ₄ . <i>Cu Cl</i> ₂ + <i>6 H₂ O</i>	—	153
<i>PtCl</i> ₄ . <i>Zn Cl</i> ₂ + <i>6 H₂ O</i>	—	151
<i>PtCl</i> ₄ . <i>Cd Cl</i> ₂ + <i>6 H₂ O</i>	—	153
<i>PtCl</i> ₄ . <i>Ca Cl</i> ₂ + <i>9 H₂ O</i>	—	143
<i>PtCl</i> ₄ . <i>Mg Cl</i> ₂ + <i>12 H₂ O</i>	—	146
<i>PtCl</i> ₄ . <i>Mn Cl</i> ₂ + <i>12 H₂ O</i>	—	148

De her foreliggende Undersøgelser ere foretagne i Universitetets kemiske Laboratorium; for den Velvillie og Liberalitet, med hvilken Bestyreren Hr. Professor J. Thomsen har stillet det kostbare Materiale til min Raadighed, maa det her være mig tilladt at udtale min Erkjendtlighed.