Über Platinebromid.

Von A. Gutbier und M. Blumer.

Aus dem Laboratorium für Elektrochemie und Technische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart.

Gelegentlich einer Untersuchung über die Dampfdichte des naszierenden Broms bei hoher Temperatur beobachteten Victor Meyer und H. Züblin[1]), daß das Bromid $PtBr_4$ mit der größten Leichtigkeit rein zu erhalten sei, und daß es ganz unerwartete, von denen des sogen. Platinchlorids in jeder Hinsicht verschiedene Eigenschaften besitzt. Das Platinebromid bildet ein schwarzbraunes Pulver, das sich an der Luft aufbewahren läßt, ohne im geringsten zu zerfließen, und das man dadurch erhält, daß man Platinschwamm mit Brom und wäßriger Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohre auf 180° erhitzt. Die filtrierte Flüssigkeit wird eingedampft, der Rückstand bei 180° getrocknet und dann mit Wasser extrahiert. Die von einem geringen Rückstande (Platinebromid, $PtBr_2$) abfiltrierte Lösung wird eingedampft und der nun erhaltene Rückstand abermals bei 180° getrocknet.

In der Folgezeit hat sich, soweit wir aus der uns zur Verfügung stehenden Literatur entnehmen können, nur noch ein Forscher, W. Halberstadt[2]), mit dieser Verbindung beschäftigt. Er hat sie bei seiner Untersuchung über das Atomgewicht des Platins dargestellt und analysiert. Die von ihm mitgeteilten Analysen zeigen eine so vortreffliche Übereinstimmung und haben ja auch in der Diskussion über den Wert des Atomgewichts von Platin[3]) eine so große Rolle gespielt, daß wir

---

[1]) Ber. **13** (1880), 404.

[2]) Ber. **17** (1884), 2962.

[3]) K. Seubert, Ber. **21** (1888), 2179.

den Wunsch hatten, dieses Bromid zur Atomgewichtsbestimmung des Platins, mit der man z. Z. im hiesigen Laboratorium beschäftigt ist, ebenfalls mit heranzuziehen. Um die Verbindung, ihre Darstellungsmethoden und ihre Eigenschaften kennen zu lernen, haben wir im Anschluß an eine Arbeit von L. von Müller[1]) eine größere Reihe von Versuchen angestellt, deren Ergebnisse, soweit sie sich auf die Untersuchung des einen von uns (Blumer) beziehen, wir im folgenden ganz kurz beschreiben wollen.

Die erste Versuchsreihe wurde genau nach der Vorschrift von Meyer und Züblin, die auch von Halberstadt befolgt worden ist, ausgeführt.

Je 2 g Platinschwamm — chemisch reines Platin von W. C. Heraeus — wurden mit 5 bis 6 g Brom und 20 bis 30 ccm hochkonzentrierter Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohre 4 bis 7 Stunden lang auf 180° erhitzt. In den erkalteten Röhren war kein Druck zu bemerken, und die Umwandlung des Platinschwamms in Wasserstoffplatinebromid, dasjenige Reaktionsprodukt, das sich unter den gegebenen Umständen nach:

$$Pt + 2Br_2 + 2HBr \rightarrow H_2PtBr_6$$

zunächst bildet, vollzog sich in allen Fällen restlos. Die rotbraune Reaktionsflüssigkeit enthielt keine Spur von Platinschwamm mehr, und an den Wandungen der Röhren hatten sich jene schönen Kriställchen abgeschieden, durch die Wasserstoffplatinebromid ausgezeichnet ist.

Als der Röhreninhalt eingedampft war und der Rückstand vorschriftsmäßig bei 180° getrocknet wurde, zeigte es sich gleich bei den ersten orientierenden Versuchen, daß die Dauer dieses Trocknens von entscheidendem Einfluß auf die Natur des verbleibenden Rückstandes ist, da bei 180° schon Dissoziation nach:

$$PtBr_4 \rightarrow PtBr_2 + Br_2$$

eintritt. Der Grad dieser Dissoziation bei konstant gehaltener Temperatur von 180° erwies sich, wie in allen derartigen Fällen, als von der zeitlichen Dauer des Erhitzens direkt abhängig. Auf Grund zahlreicher Versuche kam man schließlich dazu, das erstmalige wie auch alles spätere Erhitzen der Substanzen auf 180° niemals über je 2 Stunden auszudehnen.

---

[1]) Inaugural-Dissertation. Erlangen 1912. Die von L. von Müller ausgeführten Versuche werden nicht mitgeteilt, da sie durch die Arbeit des einen von uns (Blumer) überholt sind.

Die Trockenrückstände wurden mit Wasser extrahiert, die Filtrate auf dem Wasserbade eingedampft und dann die neu erhaltenen Rückstände abermals 2 Stunden bei 180° getrocknet.

Auf diese Weise wurden verschiedene Proben des Bromids bereitet, die übereinstimmend schwarzbraune, amorphe Pulver bildeten und sich an der Luft beliebig lange aufbewahren ließen, ohne ihr Gewicht zu verändern.

Zur Analyse wurde die Substanz in einen tarierten Rosetiegel eingewogen und durch reinen, trockenen Wasserstoff zu Platin reduziert. Es verdient hervorgehoben zu werden, daß der Wasserstoff seine reduzierenden Eigenschaften dem Bromid gegenüber schon bei gewöhnlicher Temperatur zu entfalten beginnt. Sobald das Gas mit dem Bromid in Berührung kommt, entweichen die schweren Dämpfe von Bromwasserstoff, deren Bildung durch das entstehende fein verteilte Platin katalytisch in hohem Maße beschleunigt wird. Man unterstützt die vollständige Reduktion zu ihrer Vollendung später durch kräftiges Erhitzen.

Fünf Versuche, in solcher Weise durchgeführt, lieferten folgende Ergebnisse:

Angewandt g Substanz	Gefunden g Pt	Gefunden % Pt
0,0870	0,0336	38,62
0,0859	0,0332	38,65
0,0769	0,0296	38,49
0,0819	0,0318	38,83
0,0852	0,0330	38,73
	Mittel:	38,66

Gefunden wurden im Mittel 38,66 % Pt, während sich für $PtBr_4$ 37,91 % berechnen.

Obwohl demnach mit einer Differenz von 0,75 % keineswegs eine derartig günstige Übereinstimmung erzielt wurde, wie sie namentlich Halberstadt mitgeteilt hat, dürfen wir nach dem heutigen Stande unserer Kenntnisse das Reaktionsprodukt mit Meyer und Züblin als Platinebromid ansprechen. Als Material für eine Atomgewichtsbestimmung möchten wir aber eine Substanz, die auf solche Weise bereitet werden muß, doch nicht verwendet wissen.

Es war von Interesse, zahlenmäßig festzustellen, in welchem Maße die Dissoziation:

$$PtBr_4 \rightarrow PtBr_2 + Br_2$$

mit Erhöhung der Temperatur fortschreitet. Es wurden deshalb je 2 Versuche, bei denen das Trocknen der Analysensubstanz bei 190° und bei 200° erfolgte, mit folgenden Ergebnissen angestellt:

a) bei 190° getrocknet:

Angewandt g Substanz	Gefunden g Pt	Gefunden % Pt
0,1027	0,0415	40,40
0,1026	0,0407	39,66
	Mittel:	40,08

b) bei 200° getrocknet:

Angewandt g Substanz	Gefunden g Pt	Gefunden % Pt
0,1016	0,0412	40,55
0,0970	0,0398	41,03
	Mittel:	40,79

Diese Versuche zeigen besonders deutlich, mit welch leicht zersetzlicher Substanz man es hier zu tun hat.

Der Wunsch, reines Platinebromid darzustellen, war also bisher nicht erfüllt worden. Es gab nun noch eine Möglichkeit, zu einem einheitlichen Reaktionsprodukt zu gelangen, und diese wurde noch ausprobiert.

Der schon öfters angeführte Prozeß:

$$PtBr_4 \rightarrow PtBr_2 + Br_2$$

ist umkehrbar, wie alle jene Reaktionen, bei denen unter Halogenabspaltung Reduktion eintritt. Es gilt also:

$$PtBr_4 \rightleftarrows PtBr_2 + Br_2.$$

Der Weg der direkten Synthese des Platinebromids nach:

$$PtBr_2 + Br_2 \rightarrow PtBr_4$$

ist, wie einige Versuche zeigten, ungangbar oder außerordentlich umständlich.

Der Ansatz des Massenwirkungsgesetzes liefert aber für die oben angegebene Gleichgewichtsgleichung die Beziehung:

$$\frac{[PtBr_4]}{[PtBr_2][Br_2]} = K,$$

und daraus folgt, daß eine Erhöhung der Bromkonzentration in unserem Systeme die Dissoziation des Platinebromids verhindern, zum mindesten verringern muß. Infolgedessen wurde versucht, ob es nicht auf diesem von der Theorie vorgezeichneten Wege gelingen könnte, zu einwandsfreien Resultaten zu gelangen.

Zu diesem Zwecke wurde eine sehr einfache Apparatur konstruiert: Ein kleines Asbesthäuschen, das die Einführung des Normalthermometers gestattete, diente zur Aufnahme des Glasrohrs, das die in Porzellanschiffchen abgewogene Menge des rohen Bromids enthielt. Über die Substanz wurde langsam ein mit Brom beladener Strom von sorgfältig getrocknetem Kohlendioxyd geleitet, und das Asbesthäuschen wurde, nachdem die Luft aus dem Apparate durch das Brom ersetzt war, langsam auf 180° angeheizt und 2 Stunden lang auf dieser sorgsam gehüteten Temperatur gehalten. Dann ließ man unter fortgesetztem Durchleiten von Brom erkalten und schickte nun erst einen lebhaften Strom von Kohlendioxyd durch die Röhre, um das Brom zu verdrängen.

Die auf diese Weise erhaltenen Substanzen stellten wiederum schwarzbraune, amorphe, nicht zerfließliche Pulver dar, die in oben beschriebener Weise analysiert wurden.

Angewandt g Substanz	Gefunden g Pt	Gefunden % Pt
0,1102	0,0431	39,11
0,1070	0,0417	38,97
0,1120	0,0439	39,19
0,1095	0,0424	38,72
0,1502	0,0580	38,61
0,1098	0,0417	37,97
	Mittel:	38,76

Das Mittel aus diesen Bestimmungen mit 38,76% Pt entspricht durchaus den Ergebnissen der ersten Versuchsreihe. Ein besseres Resultat, als es die ursprüngliche Vorschrift von Meyer und Züblin lieferte, wurde also auch auf diesem Wege nicht gewonnen.

Die chemischen Eigenschaften der Präparate stimmten mit denen, die Meyer und Züblin sowie Halberstadt mitgeteilt haben, vollkommen überein.

Stuttgart, im Oktober 1912.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Physikalisch-Medizinischen Sozietät zu Erlangen

Jahr/Year: 1912

Band/Volume: 44

Autor(en)/Author(s): Gutbier Alexander, Blumer M.

Artikel/Article: Über Platinebromid. 108-112