

Studien über Platin.

Von A. Gutbier, F. Krauss und L. von Müller.

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

In Gemeinschaft mit Fr. Bauriedel und C. J. Obermaier hat der eine von uns vor einigen Jahren über Hexabromoplatineate organischer Ammoniumverbindungen berichtet¹⁾ und in diesen Abhandlungen schon betont, daß Bromosalze des Platins bisher kaum dargestellt wurden.

Ähnlich ist es auch mit den Alkalihexabromoplatineaten bestellt, denn soviel wir aus der uns zugänglichen Literatur entnehmen können, ist bisher nur das Ammoniumsalz, $(\text{NH}_4)_2[\text{PtBr}_6]$, und die Kaliumverbindung, $\text{K}_2[\text{PtBr}_6]$, bekannt, von denen das erstere durch Topsöe²⁾, die letztere durch Bonsdorff³⁾ zuerst dargestellt worden ist. Die ungenügende Untersuchung der Bromosalze des Platins mag ihren Grund mit darin haben, daß reines Wasserstoffplatinechlorid leicht darzustellen und auch Handelsprodukt ist, das Bromid dagegen infolge der Tatsache, daß Platin durch Brom auch im Entstehungszustande nur schwer angegriffen wird⁴⁾, heute noch zu den seltenen, man darf vielleicht sagen, zu den seltensten Reagentien zählt.

Wir haben geglaubt, im Anschluß an die Untersuchungen des einen von uns diese Lücken ausfüllen zu müssen, haben daher die Alkalihexabromoplatineate näher studiert und wollen über die Ergebnisse unserer Versuche hier ganz kurz berichten.

1) Ber. 42 (1909), 4243; 43 (1910), 3228.

2) Oefers. af k. Vetensk. Akad. Förh. 1868, 123.

3) Pogg. 19 (1830), 344; 33 (1834), 61.

4) Diese Berichte 44 (1912), 108.

Wasserstoffplatinebromid ist zuerst von Topsøe¹⁾ durch Erhitzen von Platin mit Bromwasserstoff- und Salpetersäure und Verdunsten der mehrmals mit überschüssiger Bromwasserstoffsäure abgerauchten Lösung über Kalk gewonnen worden. Nach unseren, mehrfach wiederholten Versuchen wird nur äußerst fein verteiltes, besonders also gefälltes Platin von dem Säuregemisch in befriedigender Weise angegriffen. Platinblech, selbst wenn es noch so dünn ist und möglichst fein zerschnitten wurde, kann, wie wir beobachteten, tagelang damit bei höherer Temperatur digeriert werden, ohne daß vollständige Lösung des Materials eintritt. Auch bei größeren Mengen von Platinmohr geht die Einwirkung nur sehr langsam vor sich.

Die gleiche Beobachtung wie wir scheinen auch schon Victor Meyer und H. Züblin²⁾ gemacht zu haben, denn sie empfehlen, ein Gemenge von Platinschwamm mit Brom und bei 126° siedender Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohre auf 180° zu erhitzen. Dieses Verfahren führt, wie besondere Versuche lehrten, recht gut zum Ziele, denn man findet, daß das Platin, das wir immer im gefällten Zustande anwandten, unter diesen Umständen glatt gelöst und vollständig in Wasserstoffplatinebromid übergeführt wird. Andererseits darf aber nicht übersehen werden, daß durch die Einwirkung der Bromwasserstoffsäure auf das Glas Verunreinigungen in die Lösung des Bromids gelangen, die mit Sicherheit nicht zu entfernen sind. Und diese Tatsache hat uns davon abgehalten, uns dieses Verfahrens zu bedienen.

Einar Biilmann und A. C. Andersen³⁾ erwärmen Platin mit Brom und Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbade in einem großen, mit eingesenktem Rückflußkühler versehenen Kolben und erreichen so vollständige Lösung von 24,2 g Platinschwamm durch 80 g 48%iger, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnter Bromwasserstoffsäure und 30 g Brom im Verlaufe von zehn Stunden.

Auch dieses Verfahren kann, was Einfachheit anbetrifft, nicht mit der Methode konkurrieren, die wir zur Bereitung des Wasserstoffplatinebromids verwendet haben.

¹⁾ l. c.

²⁾ Ber. 13 (1880), 404.

³⁾ Ber. 36 (1903), 1565.

Im Jahre 1909 hat der eine von uns mit M. Rieß¹⁾ beobachtet, daß die rotbraune Lösung von Wasserstoffiridechlorid beim Erwärmen mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure eine prachtvoll blaue Farbe annimmt. Und die nähere Untersuchung dieses Vorgangs lehrte damals, daß auf so einfache Weise Überführung in das entsprechende Bromid stattgefunden hatte.

Mit dieser Entdeckung war ein Weg gewiesen, auf dem man auch leicht zum Wasserstoffplatinebromid gelangt. Wir werden das Verfahren weiter unten beschreiben.

Die Darstellung der Verbindungen erfolgte so, daß man die Lösung des reinen, von C. A. F. Kahlbaum in Berlin bezogenen Alkalibromids zu der des Wasserstoffplatinebromids hinzufügte und die sich bildenden kristallinischen Niederschläge aus verdünnter Bromwasserstoffsäure umkristallisierte.

Die Bromosalze sind so leicht rein zu erhalten und kristallisieren alle in Form regulärer Oktaeder. Ihre Löslichkeit in Wasser und verdünnter Bromwasserstoffsäure sinkt mit steigendem Molargewicht, so daß die Rubidiumverbindung schon recht schwer löslich ist und das Caesiumsalz nur sehr schwer von den genannten Lösungsmitteln aufgenommen wird. Die Lösungen sind prächtig rot und werden beim Verdünnen mit Wasser rein gelb; sie werden durch Hydrazinhydrat unter Abscheidung von metallischem Platin und Entwicklung von Stickstoff leicht zersetzt.

Experimenteller Teil.

Als Ausgangsmaterial diente chemisch reines Platin, das in Blechform von W. C. Heraeus in Hanau geliefert worden war.

Zur Darstellung des Wasserstoffplatinebromids wurde das fein zerschnittene Material zunächst nach dem bekannten Verfahren in das Chlorid übergeführt, das man von der Salpetersäure durch Abrauchen mit Salzsäure so weit als möglich befreite.

Der erkaltete Rückstand wird nun mit höchst konzentrierter Bromwasserstoffsäure²⁾ übergossen. Nachdem man den Über-

¹⁾ Ber. 42 (1909), 3905.

²⁾ Präparat von C. A. F. Kahlbaum in Berlin.

schoß dieses Lösungsmittels auf dem Wasserbade abgeraucht und das ganze Verfahren etwa sechsmal wiederholt hat, fügt man Brom enthaltende Bromwasserstoffsäure hinzu und behandelt das Reaktionsprodukt in gleicher Weise drei- bis viermal. Schließlich nimmt man den Rückstand mit mäßig verdünnter Bromwasserstoffsäure auf, um die Flüssigkeit zu filtrieren.

Daß die so entstehende, schön dunkelkarmesinrote Lösung reines Wasserstoffplatinebromid enthält, ist von dem einen von uns und Fr. Bauriedel²⁾ früher schon nach zwei verschiedenen Verfahren einwandfrei nachgewiesen worden.

Die Konzentration der Lösung wurde so gewählt, daß die neu zu bildenden Verbindungen schon bei der ersten Abscheidung immer kristallisierte Form besaßen.

Die Analysen der mit verdünnter Bromwasserstoffsäure gewaschenen und an der Luft getrockneten Präparate wurden so ausgeführt, daß man die in Filtrierröhrchen abgewogene Substanz durch heißen Wasserstoff zersetzte und das Platin von dem Alkalisalze durch Waschen mit verdünnter Salzsäure, schließlich auch mit wenig Wasser befreite. Das Metall wurde zum Schlusse in Wasserstoff getrocknet, geglüht und unter sauerstofffreiem Kohlendioxyd abgekühlt.

Ammoniumhexabromoplatineat, $(\text{NH}_4)_2[\text{PtBr}_6]$.

Die Anlagerungsverbindung scheidet sich bei der Vereinigung der Komponenten sogleich als dunkelbraunroter Niederschlag aus und kristallisiert aus verdünnter Bromwasserstoffsäure in wohl kleinen, aber sehr gut ausgebildeten, tief dunkelbraunen regulären Oktaedern. Das Salz hinterläßt beim Erhitzen schön glänzendes metallisches Platin.

0,1634 g Sbst. gaben 0,0447 g Pt.

0,1382 g Sbst. gaben 0,0379 g Pt.

0,2020 g Sbst. gaben 0,0553 g Pt.

0,1878 g Sbst. gaben 0,0516 g Pt.

Berechnet für $\text{N}_2\text{H}_8\text{PtBr}_6$:

27,46% Pt.

Gefunden:

27,36; 27,42; 27,38; 27,48% Pt.

²⁾ l. c.

Kaliumhexabromoplatineat, $K_2[PtBr_6]$.

Das Salz scheidet sich schnell in Form eines braunroten kristallinischen Pulvers aus, das bei der Reinigung aus Bromwasserstoffsäure in dunkelbraunen regulären Oktaedern kristallisiert. Die kleinen Kristalle halten, selbst wenn sie zu einem feinen Pulver verrieben sind, Spuren von Wasser recht hartnäckig zurück; infolgedessen verknistern sie beim Erhitzen.

0,1890 g Sbst. gaben 0,0491 g Pt.

0,1534 g Sbst. gaben 0,0400 g Pt.

0,3021 g Sbst. gaben 0,0785 g Pt.

0,1655 g Sbst. gaben 0,0431 g Pt.

Berechnet für K_2PtBr_6 :

25,92% Pt.

Gefunden:

25,98; 26,07; 25,98; 26,04% Pt.

Rubidiumhexabromoplatineat. $Rb_2[PtBr_6]$.

Scheidet sich, wenn man die einzelnen Bestandteile in Lösung zusammenbringt, sogleich in Form eines gelbroten kristallinischen Niederschlages aus, der in verdünnter Bromwasserstoffsäure recht schwer löslich ist und daraus in rotgelben, kleinen, aber gut ausgebildeten regulären Oktaedern erhalten wird. Auch diese Anlagerungsverbindung hält Spuren von Wasser hartnäckig zurück und verhält sich daher beim Erhitzen genau wie das Kaliumsalz.

0,1200 g Sbst. gaben 0,0275 g Pt.

0,1933 g Sbst. gaben 0,0457 g Pt.

0,1870 g Sbst. gaben 0,0429 g Pt.

0,1333 g Sbst. gaben 0,0309 g Pt.

Berechnet für Rb_2PtBr_6 :

23,08% Pt.

Gefunden:

22,92; 23,64; 22,94; 23,18% Pt.

Caesiumhexabromoplatineat. $Cs_2[PtBr_6]$.

Beim Vermischen der gelösten Komponenten fällt sofort ein dunkelgelber Niederschlag aus, der, trotzdem er dem unbewaffneten Auge amorph erscheint, sich bei der Betrachtung unter dem Mikroskope als kristallinisch erweist. Er ist in verdünnter Bromwasserstoffsäure sehr schwer löslich und kristallisiert daraus in rotgelben, sehr kleinen regulären Oktaedern. Die Kriställchen gleichen in ihrem Verhalten durchaus denen des Kalium- und Rubidiumsalzes.

0,2188 g Subst. gaben 0,0471 g Pt.

0,0990 g Subst. gaben 0,0204 g Pt.

0,1787 g Subst. gaben 0,0377 g Pt.

0,3289 g Subst. gaben 0,0679 g Pt.

0,2001 g Subst. gaben 0,0419 g Pt.

Berechnet für Cs_2PtBr_6 :

Gefunden:

20,76% Pt.

21,52; 20,61; 21,10; 20,64; 20,94% Pt.

Bei dieser Untersuchung standen, wie auch hier mit Dank erwähnt sei, Mittel aus der Jubiläumsstiftung der deutschen Industrie zur Verfügung.

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: 1913

Band/Volume: [45](#)

Autor(en)/Author(s): Gutbier Alexander, Müller L. von, Krauss F.

Artikel/Article: [Studien über Platin. 25-30](#)