

Horizontalreihen angegebenen Ordnung, zeigen miteinander größere chemische Ähnlichkeit als mit den andern Gliedern der Gruppe, es gehören also nach ihren chemischen Eigenschaften zusammen: 1. Ruthenium und Osmium, 2. Rhodium und Iridium, 3. Palladium und Platin. Einen auffallenden Unterschied von den andern Gliedern zeigt das erste Metallpaar Ruthenium und Osmium. Während die vier andern Metalle die typischen Eigenschaften der Edelmetalle zeigen, also nur geringe Verwandtschaft zum Sauerstoff besitzen, vereinigen sich Osmium und Ruthenium beim Erhitzen an der Luft begierig mit Sauerstoff unter Bildung flüchtiger Verbindungen von sehr energischer physiologischer Wirkung. Über die Stellung der Platinmetalle im periodischen System s. S. 266.

Platin, Pt.

Atomgewicht 195.

Das Platin ist unter den Metallen der nach ihm benannten Gruppe das am reichlichsten vorkommende. Diese Metalle treten stets gemeinsam und in gediegenem Zustande auf, und zwar finden sie sich nur an wenigen Orten der Erde im Triebssande, aus dem sie vermöge ihres hohen spezifischen Gewichts leicht durch einen Schlämmpreß gewonnen werden können. Hauptfundorte des Platins sind das Uralgebirge und Brasilien, von wo es um die Mitte des 18. Jahrhunderts zuerst nach Europa gebracht und wegen seines silberartigen Aussehens Platina genannt wurde (Verkleinerungsform des spanischen Plata, Silber). Das natürlich vorkommende Platinerz enthält meistens 70–80% Platin, 5–8% Iridium, etwas weniger Osmium und in noch geringerer Menge die andern Platinmetalle, aber auch unedle Metalle, namentlich Eisen.

Zur Darstellung reinen Platins wird das Erz in Königswasser gelöst, in dem nur Osmium, Iridium und Rhodium unlöslich sind. Die Lösung wird nach Entfernung der überschüssigen Säure mit Ammoniumchlorid versetzt, wodurch das Platin als Ammoniumplatinchlorid, $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$, gefällt wird. Dieses Salz wird beim Glühen vollständig zerlegt, wobei das Metall als eine poröse, schwammartige Masse, Platinschwamm, zurückbleibt, die durch Zusammenschweißen oder Schmelzen in kompaktes Platin umgewandelt wird.

Eigenschaften. Das Platin ist ein grauweißes, glänzendes Metall, das in regulären Würfeln und Oktaedern kristallisiert. Es besitzt nach dem Schmelzen das spezifische Gewicht 21,4, ist etwa ebenso hart als Kupfer und sehr dehnbar, so daß es sich, wie das Gold, zu dünnem Draht ausziehen und zu dünnen Blättchen ausschlagen läßt. In glühendem Zustande läßt es sich sehr gut schweißen. Es schmilzt bei 1777°, sehr dünne Drähte lassen sich schon in der Stichflamme des Lötrohres schmelzen, größere Massen nur im Knallgasgebläse oder im elektrischen Ofen. Sein hoher Schmelzpunkt ist von großer Wichtigkeit für seine praktische Verwendung, wofür ferner seine Widerstandsfähigkeit gegen Sauerstoff, der es auch in der Hitze nicht angreift, und gegen Säuren in Betracht kommt, sowie der Umstand, daß das Platin durch die Wärme nahezu in demselben Maße ausgedehnt wird wie das Glas. Dadurch wird es ermöglicht, Platindrähte in Glasgefäße einzuschmelzen, ohne daß beim Erkalten eine

Lockerung eintritt. Hiervon wird z. B. bei den elektrischen Glühbirnen Gebrauch gemacht, in denen ein Kohlefaden an Platindrähten befestigt ist, durch die ihm der elektrische Strom zugeführt wird. Eine ausgedehnte Verwendung findet das Platin zur Darstellung chemischer Geräte, besonders von Tiegeln, Schalen, Draht und Blech, sowie namentlich in der Elektrotechnik. Auch in der chemischen Großindustrie wird es viel benutzt, so für die großen Destillierblasen zur Darstellung der Schwefelsäure. Konzentrierte Schwefelsäure, auch Flußsäure, greifen das Platin nicht an, von Königswasser wird es gelöst, aber viel schwerer als Gold. Das meiste im Handel vorkommende Platin enthält etwas Iridium, doch wird seine Brauchbarkeit dadurch nicht beeinträchtigt, es wird vielmehr fester und widerstandsfähiger. Der Preis des Platins ist infolge des zunehmenden Gebrauchs namentlich in der Elektrotechnik in andauerndem Steigen begriffen. Um das Jahr 1895 war er niedriger als der des Golds, heute beträgt der Wert eines Kilogramms Platin über 3500 Mark.

Das Platin bildet nicht nur mit den Metallen der Platingruppe, sondern auch mit Gold, Silber und vielen unedlen Metallen Legierungen. Eine solche natürlich vorkommende Legierung ist das Platin-erz. Von praktischer Bedeutung ist die Legierung des Platins mit Iridium, die sehr große Härte besitzt, sich walzen und hämmern läßt und von Königswasser fast gar nicht angegriffen wird. Mit Quecksilber amalgamiert sich das Platin sehr leicht. Münzen aus Platin kamen seit 1828 in Rußland zur Ausgabe, was aber bald eingestellt wurde, da durch den wachsenden Verbrauch des Platins in der Technik sein Wert zu starken Schwankungen ausgesetzt war.

Platingefäße bedürfen einer sorgfältigen Behandlung. So ist namentlich alles Glühen und Schmelzen von Metallen oder von Gemischen leicht reduzierbarer Metallsalze mit reduzierenden Stoffen zu vermeiden, da sich geschmolzene Metalle mit Platin zu leicht schmelzbaren Legierungen vereinigen, ferner das Erhitzen von Körpern, die dabei Chlor, Brom, Schwefel, Phosphor oder Arsen abgeben. Ebenso dürfen keine Alkalien oder Verbindungen, die bei höherer Temperatur in solche übergehen, in Platingefäßen geschmolzen werden, also kein Salpeter, Cyankalium u. dgl. Mit Kohle verbindet sich Platin in der Hitze leicht und wird dadurch brüchig. Auch die Einwirkung der Flamme ist zu beachten, so greifen es leuchtende Flammen stark an, wahrscheinlich unter vorübergehender Bildung von Kohlenstoffplatin, wobei die Oberfläche porös und rauh wird. Zur Reinigung der Platingefäße dient das Scheuern mit rundkörnigem Seesand, hartnäckige Flecken lassen sich durch Schmelzen mit Kaliumbisulfat entfernen.

In fein verteiltem Zustande übt das Platin bei vielen Reaktionen eine katalytische Wirkung aus. Es wird zu diesem Zwecke entweder als Platinschwamm angewandt, wie er beim Glühen von Platinsalmiak zurückbleibt, oder in noch feinerer Verteilung als Platinmohr, der in Form eines schwarzen Pulvers durch Reduktion eines Platinsalzes, z. B. durch Ausfällung von Platin aus einer Platinchloridlösung durch metallisches Zink, erhalten wird. Auch das kompakte Platin vermag Gase, namentlich Sauerstoff, auf seiner Oberfläche zu verdichten, aber diese Fähigkeit ist beim Platinschwamm und noch mehr beim Platinmohr wegen ihrer im Verhältnis zur Masse größeren Oberfläche viel stärker ausgeprägt. Der verdichtete Sauerstoff ist sehr reaktionsfähig, so daß sich brennbare Gase, die gegen den Platinschwamm strömen, entzünden. Hiervon wird beim DOBEREINER'schen Feuerzeug Gebrauch gemacht (S. 53), heute dient diese Erscheinung zur Selbstzündung der Leuchtgasflammen. Andere

katalytische Wirkungen des fein verteilten Platins sind die Zersetzung des Wasserstoffperoxyds (S. 71) und die Vereinigung von Schwefeldioxyd mit Sauerstoff beim Schwefelsäurekontaktverfahren (S. 131). Man bedient sich bei der Anwendung des Platins zur katalytischen Beeinflussung von Reaktionen zwischen Gasen in der Regel des Platinasbests, den man erhält, wenn man Asbest mit Platinchloridlösung trinkt und glüht.

Wasserstoff wird in der Glühhitze vom Platin aufgenommen und ebenso leicht wieder abgegeben, so daß glühendes Platin für Wasserstoff durchlässig ist, während es andere Gase nicht durchläßt (S. 51).

In kolloider Lösung wird das Platin durch elektrische Zerstäubung erhalten, wenn ein elektrischer Flammenbogen unter Wasser zwischen zwei Platindrähten erzeugt wird. Es entstehen dann tief-schwarze bis braune Lösungen von kolloidem Platin. Auch durch Einwirkung von Reduktionsmitteln, wie Hydrazin, auf eine mit Natriumkarbonat neutralisierte Lösung von Platinchlorid entstehen kolloide Platinlösungen, aus denen man durch Dialyse alle fremden Stoffe entfernen kann. Durch Eintrocknen dieser Lösung erhält man festes, in lauwarmem Wasser leicht lösliches kolloides Platin. Auch in kolloidem Zustande übt das Platin eine starke katalytische Wirkung aus, die durch fremde Substanzen stark beeinflußt wird. Eine eigentümliche abschwächende Wirkung haben manche Gifte, wie Blausäure, Arsenwasserstoff, Quecksilberchlorid, die schon in Spuren die katalytische Kraft kolloider Platinlösungen vernichten. Eine einwandsfreie Erklärung hat diese Erscheinung noch nicht gefunden.

In seinen Verbindungen tritt das Platin zweiwertig (Platino- oder Oxydulverbindungen) und vierwertig (Platini- oder Oxydverbindungen) auf, doch ist die Neigung zur Bildung der Ionen Pt^{2+} und Pt^{4+} sehr gering, hingegen besitzt das Platin, wie das Gold, ein sehr großes Bestreben zur Bildung von Komplexionen. Die beständigen Platinverbindungen sind daher alle komplexer Natur. In festem Zustande sind sie meistens rot oder gelb, beim Glühen werden sie sämtlich unter Hinterlassung metallischen Platins zerlegt.

Platinverbindungen.

Die Verbindungen des zweiwertigen Platins sind unbeständig, sie zerfallen leicht in Platinverbindungen und Platin. Beständiger sind die komplexen Salze.

Platinochlorid, $PtCl_2$, Platinchlorür, entsteht beim Überleiten von Chlor über erhitztes, fein verteiltes Platin als ein braunes, in Wasser unlösliches Pulver. Es löst sich in Salzsäure unter Bildung der Platinochlorwasserstoffsäure, H_2PtCl_4 (Chlorwasserstoffplatinchlorür), die nur in Lösung bekannt ist, aber beständige Salze gibt. Das **Kaliumplatinchlorür**, K_2PtCl_6 , dient in der Photographie zum Tönen der Bilder (S. 446) und zu dem als Platindruck bezeichneten photographischen Verfahren, bei dem das lichtempfindliche Papier durch Auftragen von Kaliumplatinchlorür und Ferrioxalat hergestellt wird. An den belichteten Stellen erleidet das Ferrioxalat Reduktion zu Ferrosalz, worauf das Bild durch Baden in einer Kaliumoxalatlösung „entwickelt“ wird. Hierbei wird das Platinsalz an den belichteten Stellen durch die reduzierende Wirkung des Ferrosalzes zu metallischem Platin reduziert. Platinchlorür absorbiert Kohlenoxyd und bildet damit die festen, leicht flüchtigen Verbindungen $PtCl_2 \cdot CO$, $PtCl_2 \cdot 2CO$, $PtCl_2 \cdot 3CO$. Ähnliche Eigenschaften, wie das Chlorür, haben Platinbromür, $PtBr_2$, und das Jodür, PtJ_2 . Das **Platincyanür**, $Pt(CN)_2$, bildet mit Blausäure die komplexe Säure $H_2Pt(CN)_4$, **Platinocyanwasserstoff**, deren Salze gut kristallisieren und die Erscheinung der Fluoreszenz zeigen. Man erhält das Kaliumsalz, $K_2Pt(CN)_4$, durch Auflösen von Platinchlorür in Kaliumcyanidlösung und aus ihm durch Umsetzung mit Bariumchlorid das grüngelbe **Bariumplatinocyanür**, $BaPt(CN)_4 \cdot 4H_2O$, das durch Radiumstrahlen und Röntgenstrahlen zum Leuchten gebracht wird und daher zur Erkennung dieser Strahlen dient (S. 334).

In derselben Weise, wie sich diese Verbindungen von der Blausäure ableiten, leiten sich auch komplexe Platinverbindungen von der salpetrigen und der schwefeligen Säure ab. Das Platinonitrit, $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2$, ist für sich nicht bekannt, doch besitzt es großes Interesse durch die Fähigkeit, mit andern Nitriten komplexe Verbindungen zu bilden, die weder die Reaktionen des Platins, noch die der salpetrigen Säure zeigen. Das Kaliumplatinonitrit, $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$, das als eine Vereinigung von zwei Molekeln Kaliumnitrit mit einer Molekel Platinonitrit aufzufassen ist: $2\text{KNO}_2 + \text{Pt}(\text{NO}_2)_2 = \text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$, erhält man durch Mischen der Lösungen von Kaliumplatinchlorür und Kaliumnitrit, wobei sich das farblose Kaliumplatinonitrit allmählich ausscheidet: $\text{K}_2\text{PtCl}_4 + 4\text{KNO}_2 = \text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4 + 4\text{KCl}$.

Platinhydroxyd, $\text{Pt}(\text{OH})_2$, oder Platinhydroxydul, entsteht durch Einwirkung von Kalilauge auf Platinchlorür als braunschwarzes Pulver, das sich frisch gefällt sowohl in konzentrierter Kalilauge, als auch in konzentrierten Säuren auflöst. Beim Erhitzen entsteht daraus Platinooxyd, PtO (Platinooxydul), das aber nicht wasserfrei erhalten werden kann, da es in der Wärme leicht in Platin und Sauerstoff zerfällt. Platinsulfid, PtS (Platinsulfür), wird als dunkelbrauner Niederschlag aus Lösungen der Platinverbindungen durch Schwefelwasserstoff gefällt.

Platinverbindungen.

Platinchlorid, PtCl_4 . Durch Auflösen von Platin in Königswasser und Eindampfen der Lösung erhält man eine rotbraune Kristallmasse, die aber nicht aus der Verbindung PtCl_4 besteht, sondern eine komplexe Säure aus Platinchlorid und Chlorwasserstoff, H_2PtCl_6 , Platinchlorid-Chlorwasserstoff, darstellt. Beim Erhitzen spaltet diese Verbindung Chlorwasserstoff und Chlor ab, erhitzt man sie aber im Chlorstrom, so verliert sie nur Chlorwasserstoff und es hinterbleibt rotbraunes, in Wasser leicht lösliches Platinchlorid, PtCl_4 . Aus seiner wässrigen Lösung kristallisiert es mit 5 Molekeln Kristallwasser.

Platinchlorid-Chlorwasserstoff, H_2PtCl_6 , entsteht bei der Auflösung von Platin in Königswasser; beim Eindampfen der Lösung kristallisiert es in rotbraunen, sehr hygroskopischen Kristallen der Zusammensetzung $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Dies ist die Verbindung, die in der Regel einfach als Platinchlorid bezeichnet wird und als Reagens Verwendung findet. Sie ist in Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich und stellt eine typische Säure dar, indem sie mit Metallen gut charakterisierte Salze bildet. Ihre wässrige Lösung reagiert sauer, sie enthält H^+ -Ionen und PtCl_6^- -Ionen. Durch Schwerlöslichkeit ist das im regulären System kristallisierende Kaliumsalz, K_2PtCl_6 , ausgezeichnet, während das Natriumsalz leicht löslich ist, die Platinchlorwasserstoffsäure dient daher in der Analyse zur Erkennung des Kaliums und zu seiner Trennung vom Natrium. Auch die Salze des Rubidiums und Caesiums sind schwer löslich, ebenso das Ammoniumsalz $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$, Platinsalmiak, und die Salze der Platinchlorwasserstoffsäure mit vielen organischen Basen, zu denen auch die Alkaloide gehören, sie dient daher zur Erkennung und Charakterisierung der Alkaloide. Da die Lösung des Platinchlorwasserstoffs keine Chlorjone enthält, so wird durch Silbernitrat in der Kälte kein Silberchlorid, sondern Silberplatinchlorid, Ag_2PtCl_6 , gefällt, das erst beim Erwärmen oder durch viel Wasser in Silberchlorid und Platinchlorid zerlegt wird: $\text{Ag}_2\text{PtCl}_6 = 2\text{AgCl} + \text{PtCl}_4$. Beim Erhitzen verliert die Platinchlorwasserstoffsäure ihr Kristallwasser, Chlorwasserstoff und Chlor und geht in Platinchlorür, PtCl_2 , über, das bei weiterem Erhitzen in Platin und Chlor zerfällt. Durch Reduktionsmittel, wie Ferrosulfat, ebenso durch die meisten Metalle, wird aus der Lösung metallisches Platin gefällt.

Prüfung. 1 T. Platinchlorwasserstoff löst sich in 10 T. Alkohol klar auf, ein grügelber Bodensatz würde auf Platinchlorür hinweisen. Die wässrige Lösung soll rein gelb sein, rote oder dunkelbraune Farbe könnte von einem Gehalt an Chlorür oder an Iridium herrühren. Zur Erkennung eines Gehalts an unedlen Metallen werden 2 g des Präparates geglüht, der rückständige Platinschwamm wird mit verdünnter Salpetersäure eine Viertelstunde auf dem Wasserbade digeriert und abfiltriert. Das Filtrat wird eingedampft und der Rückstand geglüht, wobei nur ein sehr unbedeutender (höchstens 4–5 mg betragender) Rückstand hinterbleiben darf. Der Platiningehalt, der 37,5 % beträgt, wird durch vorsichtiges Glühen des Platinchlorwasserstoffs im Porzellantiegel und Wägen des Rückstandes ermittelt.

Verarbeitung der Platinrückstände. Um platinhaltige Rückstände, die sich im Laboratorium ansammeln, wieder auf Platinchlorwasserstoffsäure zu verarbeiten, dampft man sie zur Trockne ein und zerlegt die darin enthaltenen Platinverbindungen durch starkes Glühen. Den Glührückstand, der das Platin als Metall enthält, kocht man mit Salzsäure aus, löst ihn in Königswasser, vertreibt die Salpetersäure und fällt das Platin durch Ammoniumchlorid als Platinsalmiak. Diesen wäscht man mit wenig Wasser aus und glüht ihn vorsichtig im bedeckten Porzellantiegel. Das erhaltene Platin löst man von neuem in Königswasser, vertreibt Salpetersäure und Salzsäure vollständig und dampft im Wasserbade ein, bis ein herausgenommener Tropfen beim Erkalten erstarrt.

Den Chlorverbindungen entspricht in der Zusammensetzung das Platinbromid, PtBr_4 , und die Platinbromwasserstoffsäure, H_2PtBr_6 , das Platinjodid, PtJ_4 , und die Platinjodwasserstoffsäure, H_2PtJ_6 .

Platinhydroxyd, $\text{Pt}(\text{OH})_4$, erhält man als rotbraunes Pulver bei der Einwirkung von Alkalien auf Platinchlorid oder Platinchlorid-Chlorwasserstoff. Es ist in Wasser unlöslich, löst sich aber in Säuren und in Kalilauge, besitzt also sowohl basische als saure Natur. Seine Verbindungen mit Basen, die der allgemeinen Formel M_2PtO_3 entsprechen (wo M ein einwertiges Metall bedeutet) werden Platinate genannt.

Platinsulfid, PtS_2 , fällt als dunkelbrauner Niederschlag aus der Lösung des Platinchlorids durch Schwefelwasserstoff. In Schwefelammonium löst es sich langsam mit dunkelbrauner Farbe.

Platinammoniakverbindungen, Platinbasen. Wie die Verbindungen vieler anderer Metalle besitzen auch die Platinsalze die Fähigkeit, wechselnde Mengen von Ammoniak zu addieren und mit ihnen komplexe Verbindungen einzugehen. So vereinigt sich das Platinchlorid mit 6 Molekeln Ammoniak unter Bildung von $\text{Pt}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_4$, aber auch ammoniakärmere Verbindungen sind bekannt, und zwar walten hierbei ganz dieselben Verhältnisse ob, wie bei den „Metallammoniak“ des Kobalts (S. 426), es sind also stets sechs Gruppen mit dem Platin zu einem Komplex vereinigt, so daß auch das Chlor teilweise oder ganz dem komplexen Kation angehören kann. In der Verbindung $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4$ sind alle vier Chloratome an der Komplexbildung beteiligt, die Verbindung ist mithin nicht mehr jonisierbar und es ist kein Chlor durch Silbernitrat fällbar. Werden auch noch die beiden letzten Ammoniakgruppen durch Chloratome ersetzt, so wird der Platinkomplex zu dem zweiwertigen Anion PtCl_6 , das der Platinchlorwasserstoffsäure, H_2PtCl_6 , zugrunde liegt. Das Platinchlorür addiert im Höchsthalle vier Molekeln Ammoniak: $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$, doch kennt man auch die Verbindungen $\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_2$ und $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$. Hier finden sich dieselben Verhältnisse, wie bei den Platinverbindungen, nur mit dem Unterschiede, daß stets vier Gruppen mit dem Platin zur Komplexbildung zusammengetreten sind. Während also in der Verbindung $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ beide Chloratome jonisierbar und daher durch Silbernitrat fällbar sind, bildet $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ keine Ionen, sondern einen nicht dissoziierten Komplex und das Chlor wird durch Silbernitrat nicht gefällt.

Iridium, Ir.

Atomgewicht 193,1.

Das Iridium ist ein steter Begleiter des Platins. In der Regel enthalten die Platinerze nur wenige Prozent Iridium, doch findet sich auch ein Platiniridium genanntes Erz, das bis zu 70 % Iridium enthält. Beim Behandeln des Platinerzes mit Königswasser bleibt das Iridium neben Osmium ungelöst. Man schließt diese Rückstände durch Erhitzen mit Kochsalz im Chlorstrom auf, wobei sich das Osmium als Osmiumtetroxyd verflüchtigt, während das Iridium ein lösliches Doppelchlorid mit Natriumchlorid bildet. Aus der Lösung der Schmelze wird durch Ammoniumchlorid