

# Über einige neue Darstellungsmethoden von Platinchloriden und die wahrscheinliche Existenz eines Platinsubchlorides.

Von

M. CAREY LEA.<sup>1</sup>

Kaliumplatinchloride wurden bisher nach folgenden Methoden erhalten: 1. durch Erhitzen von Platinchlorid auf 250—300° C. und Behandeln des Rückstandes mit Chlorkalium; 2. durch Einleiten von schwefliger Säure in eine kochende Lösung von Platinchlorid unter Zusatz von Chlorkalium. Zu diesen älteren Methoden fügte THOMSEN ein drittes Verfahren, nach welchem man Kaliumplatinchlorid mit Kupferchlorür behandelt.

Alle diese Methoden sind nicht einwandfrei. Mit der ersten ist es nicht leicht, ein einheitliches Umwandlungsprodukt zu erhalten, während die zweite eine gewissenhafte Überwachung des Vorganges erfordert, um gerade den Augenblick zu treffen, in welchem die Umsetzung vollendet ist. Bei der dritten Methode bilden sich leicht inverse Reaktionen, durch welche Platinosalz auf Kosten des gebildeten Cuprichlorides wieder in Platinisalz übergeht. THOMSEN war der Ansicht, daß dieses eintritt, wenn man mit heißen Lösungen arbeitet. Es scheint jedoch, daß das Gelingen mehr von der Konzentration als von der Temperatur abhängig ist. Je größer die Menge des gebildeten Cuprichlorides in einer Lösung ist, desto leichter bilden sich inverse Reaktionen. Bei einem Versuche wurde  $\frac{1}{2}$  l einer das Platinosalz enthaltenden Mutterlauge zur freiwilligen Verdunstung hingestellt. In wenigen Tagen begannen sich große rote Krystalle zu bilden, die aber, anstatt zu wachsen, nach einigen Tagen wieder vollständig verschwanden.

Diese Mißlichkeiten veranlaßten mich, nach einer anderen Methode zu suchen. Ich habe zwei Verfahren gefunden, welche beide gute Ausbeute liefern.

## 1. Kaliumbisulfitmethode.

Man erwärme Kaliumplatinchlorid mit einer Lösung von Bisulfit schwach, und zwar empfiehlt es sich, 12 g Platinsalz und 9 g

---

<sup>1</sup> Nach dem Manuskripte des Verfassers deutsch von K. BAUMGÄRTEL.

Bisulfit auf 160 ccm Wasser anzuwenden. Die Mischung stellt man in einem bedeckten Gefäß auf ein heißes Wasserbad und überläßt sie sich selbst. Die Reduktion nimmt etwa 10—12 Stunden in Anspruch und ist beendet, so bald die Lösung eine rein rote, von gelben Nüancen freie Färbung angenommen hat. Dann nimmt man den Deckel ab und dampft die Flüssigkeit bis zur beginnenden Krystallisation ein.

Sollten zufällig andere Salze mit dem roten Chlorid zusammen auskrystallisieren, so löst man sie am besten wieder in wenig heißem, mit Chlorkalium gesättigtem Wasser. Das rote Salz krystallisiert dann zuerst aus.

## 2. Alkalihypophosphitmethode.

Wegen seiner großen Reduktionsfähigkeit ist eine sehr geringe Menge von unterphosphorigsaurem Alkali imstande, das gelbe Platinsalz in das rote umzuwandeln. Nach der Theorie vermag ein Teil Hypophosphit 9—10 Teile Platinchlorid zu reduzieren. Man kann die Operation durch Anwendung eines Überschusses von Hypophosphit etwas beschleunigen, muß aber dann bei niedrigerer Temperatur arbeiten; beide Methoden seien näher beschrieben.

Bei Anwendung eines Überschusses von Hypophosphit nimmt man am besten 10 g Platinsalz, 2 g oder ein wenig mehr Natrium- oder Kaliumhypophosphit und 600 ccm Wasser. Diese Mischung erhitzt man in einem Kolben sehr mächtig, etwa auf 66—70° C.

Man kann diese Temperatur sehr leicht für längere Zeit vollkommen konstant erhalten, wenn man einen gewöhnlichen Wasserbadschrank benutzt, von der Beschaffenheit, daß fünf Seiten des Innenraumes von Wasser umgeben sind. Dieser Schrank muß mit einer Vorrichtung für konstantes Niveau nach KÉKULÉ versehen und so reguliert sein, daß er gerade bis zur Hälfte mit Wasser gefüllt ist. Erhitzt man nun bis zum beginnenden Sieden, so findet man, daß oben aufgesetzte Lösungen eine vollkommen konstante Temperatur zwischen 55 und 72° C. annehmen, und zwar richtet sich die Temperatur nach der Form des angewandten Gefäßes, ist aber für ein und dasselbe Gefäß immer konstant. Die niedrigste Temperatur, gegen 55°, erhält man mit einer offenen flachen Porzellschale. Sie steigt um so höher, je mehr die Form des Gefäßes die Verdampfung der Flüssigkeit vermindert. Ein Literkolben, welcher ca. 3—4 cm<sup>1</sup> hoch mit Lösung angefüllt ist, erhält eine

<sup>1</sup> 1½ inches.

konstante Temperatur von ca. 66°, welche auch für die oben beschriebene Methode die günstigste ist.

Sogar mit einem Überschufs an Reduktionsmittel sind 10 bis 12 Stunden zur Reduktion erforderlich, wobei die Lösung nicht weiter als bis zur Hälfte eindampfen darf. Das Ende der Reaktion erkennt man an der vollkommen reinen, tiefroten Farbe der Lösung.

Die geringste Spur einer Orangefärbung verrät noch die Gegenwart von gelbem Platinisalz. Sicherer ist es, die Lösung der freiwilligen Verdunstung zu überlassen, da beim Eindampfen die Reduktion leicht weiter gehen kann. Es ist schwer zu entscheiden, welche von beiden Methoden vorzuziehen ist. Die Bisulfitmethode ist die sicherste, weil keine Gefahr vorliegt, daß die Reduktion zu weit geht. Nach der zweiten Methode hingegen scheidet sich das Salz leichter und vollkommener beim Krystallisieren ab.

Im allgemeinen ziehe ich die Methode, wenig Hypophosphit anzuwenden, und längere Zeit auf höhere Temperatur zu erhitzen, den anderen Verfahren vor. Ich bringe zu diesem Zwecke eine gewogene Menge Platinsalz mit der 30fachen Gewichtsmenge Wasser in einen Kolben und füge auf 9 Teile der Platinchloridgewichtsmenge 1 Teil Kaliumhypophosphit hinzu. Den Kolben stelle ich auf ein auf 80—90° erhitztes Wasserbad. Infolge der geringen Menge Hypophosphit verläuft die Reaktion sehr langsam und erfordert zur vollständigen Umwandlung 18—20 Stunden. Während dieser Zeit braucht man den Vorgang keineswegs zu überwachen, ausserdem wird die Lösung genügend konzentriert, um beim Erkalten auszukrystallisieren, und ausserdem ist nur eine sehr geringe Menge fremder Substanz in die Lösung gebracht, so daß es verhältnismässig leicht ist, ein reines Produkt zu gewinnen.

Bei 100° C. vollzieht sich die Reduktion zu rotem Salz in ca. 15 Minuten. Diese Methode ist zwar sehr praktisch, erfordert aber große Vorsicht. Kocht man nämlich ein oder zwei Minuten zu lang, so wird die Lösung plötzlich braun und die Reduktion ist zu weit gegangen.

---

Ist eine schnelle Reduktion erforderlich, so ist Bisulfit als Reduktionsmittel vorzuziehen; folgende Methode liefert dann genügend gute Resultate. In einen Kolben bringe man 300 ccm Wasser, 24 g Kaliumplatinchlorid und je 12 g Kaliumbisulfit und Chlorkalium. Natriumbisulfit ist nicht anzuwenden, da die Gegenwart von Natriumsalzen die Krystallisation beeinträchtigt, wenn auch

nicht bei Beginn derselben, so doch später. Diese Lösung wird schnell zum Kochen erhitzt und 25 Minuten in wirklichem Sieden erhalten. Die Lösung wird dem Erkalten überlassen, eventuell filtriert und in eine Glas- oder Porzellanschale mit ebenem Boden gebracht. Nach ein oder zwei Tagen beginnt das rote Salz sich in großen Krystallen auszuscheiden, und zwar bewirkt das hinzugefügte Chlorkalium, daß gerade das rote Salz zuerst auskrystallisiert.

Diese beiden Methoden glaubte ich eingehender erörtern zu sollen, weil das rote Platinsalz wahrscheinlich eine immer größer werdende Anwendung in der Photographie finden wird, nicht allein in der Platinotypie, sondern auch als Ersatzmittel für Gold, zum Tonen der Bilder. Es unterliegt keinem Zweifel, daß Platin ein viel besseres Metall ist, um Silberpositive zu tonen, als Gold. Die Tonung wird eine bessere und die Einwirkung ist viel energischer.

Nach all' diesen Methoden erhält man das prachtvolle Salz in schönen, tiefroten Prismen.

#### **Wahrscheinliche Existenz eines Platinsubchlorides.**

Setzt man bei der Darstellung des Kaliumplatinchlorides mittels überschüssigen Hypophosphits die Erwärmung weiter fort, nachdem schon alles in rotes Salz umgewandelt ist, so geht die Farbe der Lösung in wenig Minuten von rot in dunkelbraun über. Der Körper, welcher der Lösung diese dunkelbraune Farbe verleiht, hat folgende Eigenschaften:

Er ist sehr zerfließlich und kann nicht krystallisiert erhalten werden. Eine genaue Methode, um ihn von den anderen gelösten Substanzen zu trennen, kennt man nicht. Beim Hinzufügen von Ätzkali scheint ein Oxyd des Platins auszufallen, und dieser Niederschlag löst sich, wenn er frisch gefällt ist, leicht in Salzsäure. Bringt man ihn aber aufs Filter und wäscht ihn aus, so geht fast alles durchs Filter. Diese Schwierigkeit kann zwar vermieden werden, wenn man mit einer verdünnten Lösung von Chlorkalium auswäscht, aber dann ist der Niederschlag nach dem Auswaschen nicht mehr in Salzsäure löslich, höchstens löst sich eine geringe Menge Oxydul, welche vom roten Salz herrührt und nicht mit reduziert worden ist.

Die braune Lösung zeigt folgende Reaktionen:

Salzsäure wirkt nicht ein.

Salpetersäure entfärbt sie.

Kalilauge bewirkt einen braunen Niederschlag, der sich im Überschufs des Fällungsmittels löst.

Ammoniak ruft ebenfalls einen braunen, aber im Überschufs unlöslichen Niederschlag hervor.

Die Lösung selbst ist wegen ihrer intensiven Farbe undurchsichtig. Hinreichend verdünnt ist sie gelbbraun und vollkommen durchsichtig.

Aus der Darstellungsmethode dieser Substanz kann man jedenfalls nur zwei Schlüsse auf ihre Natur ziehen: 1. dafs es metallisches Platin in gelöstem Zustande ist, welcher Annahme jedoch die soeben aufgeführten Reaktionen widersprechen; 2. dafs es ein Chlorid ist, welches weniger Chlor als das Platinchlorid enthält, dafs es also ein Subchlorid ist. Wäre der durch Kali erhaltene Niederschlag nach dem Auswaschen in Salzsäure löslich, so könnte seine Konstitution leicht ermittelt werden. Aber während des Waschens scheint er zu metallischem Platin reduziert zu werden. Ich habe beobachtet, dafs eine Lösung des tiefroten Salzes  $2\text{KCl.PtCl}_2$ , auf Papier gegossen und dem Sonnenlicht ausgesetzt, nicht schwarz wird, sondern eine gelbbraune Farbe annimmt. Es scheint demnach, dafs das Licht genau dieselbe Wirkung wie das Hypophosphit ausübt, indem es wahrscheinlich zu Subchlorid reduziert. Wäre die Reduktion bis zu metallischem Platin vorgeschritten, so würde man dies an der Bildung einer intensiv schwarzen Färbung erkennen.

Nach all' diesen Eigenschaften ist die Analogie mit Silbersalzen durchaus nicht zu verkennen. Reines Chlorsilber wird durch Einwirkung von Licht nicht zu Metall reduziert, denn nach dem Exponieren löst sich nichts in Salpetersäure. Beide Metalle scheinen also Subchloride zu bilden, deren entsprechende Oxyde sehr unbeständig sind.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. Oktober 1894.

---