Ueber die Löslichkeit des legirten Platins in Salpetersäure.

Von

Dr. Clemens Winkler,

Professor an der Königl. Bergakademie zu Freiberg.

Es ist eine seit Langem bekannte Thatsache, dass das in einfachen Säuren unlösliche Platin sich in legirtem Zustande durchaus nicht widerstandsfähig gegen Salpetersäure zeigt, sondern von demselben in erheblichem Grade mit aufgelöst wird. Das oxydable Metall der Legirung veranlasst dabei das Platin zur Sauerstoffaufnahme und, was bei Anwendung von reinem Platin nur schwer und unter Einschlagung von Umwegen möglich ist, erfolgt hier leicht direkt: das Platin wird in Platinnitrat übergeführt.

Es erinnert diese Beobachtung an gewisse andere Erscheinungen, denen man häufig begegnet und bei welchen das Verhalten des einen Körpers mehr oder minder bestimmend auf dasjenige des zweiten einzuwirken vermag. Man denke z. B. an die leichte Reducirbarkeit des Manganoxydes bei Gegenwart von überschüssigem Eisenoxyd, an die Verflüchtigung der Borsäure mit dem Wasserdampf, an das Niederreißen löslicher Salze durch unlösliche Niederschläge u. s. w.

Da die Löslichkeit des Platins unter gedachten Umständen von analytischer Wichtigkeit ist und selbst technische Bedeutung erlangen kann, so unternahm es auf meinen Wunsch Herr Wilh. Ohl aus Ahaussen, den Grad dieser Löslichkeit unter verschiedenen Verhältnissen durch Versuche festzustellen.

Zu diesem Zwecke wurden zunächst Legirungen des Platins mit verschiedenen, in Salpetersäure leicht löslichen Metallen dargestellt und zwar in wechselnden Gehaltsabstufungen, derart, dass der Platingehalt derselben annähernd 1, — 2,5, — 5 und 10 pCt. betrug. Man wählte hierzu die Metalle Silber, Kupfer, Blei, Wismuth und Zink im Zustande vollkommener Reinheit. Es wurden dieselben in der Quantität von 0,5 Grm. auf Kohle vor dem Löthrohr eingeschmolzen und das ge-

nau abgewogene, iridiumfreie Platin in kleineren Blechabschnitten in die flüssige Metallkugel eingetragen, worauf sich dieselben bei erneuertem Blasen leicht und vollständig zur homogenen Legirung darin auflösten. Bei der Darstellung der Zinklegirungen erfolgte das Zusammenschmelzen jedoch in einem kleinen, in den Kohlehalter eingesetzten Thontiegel unter einer Decke von Boraxglas, wodurch einer allzustarken Zinkverflüchtigung vorgebeugt wurde.

Die so erhaltenen und von anhaftender Kohle, beziehentlich Borax, sorgfältig gereinigten Metallkörner wurden hierauf genau gewogen; die Differenz zwischen dem gefundenen Gewichte und dem angewandten Platin ergab die Menge des zweiten in die Legirung eingegangenen Metalls.

Als Lösungsmittel diente vollkommen reine, von Chlor und den niedrigen Oxyden des Stickstoffs freie Salpetersäure in verschiedenen Concentrationsgraden. Die Volumgewichte derselben wurden zu

a) 1,398

b) 1,298

c) 1,190

bestimmt; ausserdem wurden einige Lösungsversuche mit reiner rauchender Salpetersäure vom V. G. 1,298 angestellt.

Die Operation des Lösens nahm man in folgender Weise vor:

Die Legirungen wurden in kleine, mit Trichtern bedeckte Glaskölbchen vertheilt, mit 17 Cbcm. Salpetersäure übergossen und hierauf mehrere Stunden lang auf einem Sandbade erhitzt, bis keine rothen Dämpfe mehr sichtbar waren und überhaupt alle und jede Wirkung der Säure aufgehört hatte. Der ungelöst bleibende Theil des Platins schied sich hierbei zumeist in äusserster Zertheilung in Gestalt eines sammet-schwarzen, sich lange schwebend erhaltenden Pulvers ab. Man verdünnte hierauf die erhaltenen Lösungen durch Auffüllen mit Wasser bis zum Kolbenhalse und überliess sie so lange der Ruhe, bis alles Platin sich klar abgesetzt hatte, was manchmal ziemlich rasch erfolgte, bisweilen aber auch mehrere Tage Zeit erforderte. Sodann goss man die Flüssigkeit vorsichtig durch ein kleines Filter ab, dessen Aschengehalt genau ermittelt war, spülte endlich das Platin nach und wusch es vollkommen mit heissem Wasser aus. Nach dem Trocknen wurde das Filter gesondert verbrannt und das Platin, nachdem man es längere Zeit geglüht hatte, gewogen. Die erhaltenen Lösungen zeigten sich durchweg von Platin gelb-, bei Kupfer grüngefärbt; in manchen derselben wurde der Platingehalt zur Erlangung einer Controle noch besonders bestimmt.

Die Ergebnisse der in solcher Weise angestellten Versuche sind im Nachstehenden zusammengestellt und zeigen, dass die Löslichkeit des Platins in Salpetersäure unter Umständen eine sehr erhebliche sein kann.

1. Platin und Silber.

Die Legirungen des Platins mit Silber zeigten weisse Farbe, geringe Dehnbarkeit und erschienen auf der Oberfläche gestrickt. Sie wurden von Salpetersäure leicht angegriffen und gaben, unter gleichzeitiger Abscheidung von schwarzem, feinpulvrigem Platin, gelbgefärbte Lösungen.

A. Behandlung mit Salpetersäure vom V. G. 1,398.

Angewendete Legirung. Gelöstes Platin in Procenten.

a) 90,83 pCt. Ag.	}	56,95 pCt. Pt.
9,17 « Pt.		
b) 95,42 pCt. Ag.	}	69,28 « «
4,58 « Pt.		
c) 97,57 pCt. Ag.	}	62,12 « «
2,43 « Pt.		
d) 99,24 pCt. Ag.	}	75,00 « «
0,76 « Pt.		

Durchschnittliche Löslichkeit = 65,84 pCt. Pt.

B. Behandlung mit Salpetersäure vom V. G. 1,298.

Angewendete Legirung. Gelöstes Platin in Procenten.

a) 90,24 pCt. Ag.	}	44,43 pCt. Pt.
9,76 « Pt.		
b) 94,96 pCt. Ag.	}	57,46 « «
5,04 « Pt.		
c) 97,95 pCt. Ag.	}	61,40 « «
2,05 « Pt.		
d) 99,05 pCt. Ag.	}	70,00 « «
0,95 « Pt.		

Durchschnittliche Löslichkeit = 57,82 pCt. Pt.

C. Behandlung mit Salpetersäure vom V. G. 1,190.

Angewendete Legirung. Gelöstes Platin in Procenten.

a) 89,84 pCt. Ag.	}	69,33 pCt. Pt.
10,16 « Pt.		
b) 94,59 pCt. Ag.	}	50,66 « «
5,41 « Pt.		

c) 97,39 pCt. Ag.	}	69,23 pCt. Pt.
2,61 « Pt.		
d) 98,96 pCt. Ag.	}	75,86 « «
1,04 « Pt.		

Durchschnittliche Löslichkeit = 66,27 pCt. Pt.

D. Behandlung mit rauchender Salpetersäure vom V. G. 1,298.

Angewendete Legirung. Gelöstes Platin in Procenten.

a) 90,44 pCt. Ag.	}	37,45 pCt. Pt.
9,56 « Pt.		
b) 94,92 pCt. Ag.	}	35,23 « «
5,08 « Pt.		

Durchschnittliche Löslichkeit = 36,34 pCt. Pt.

2. Platin und Kupfer.

Die Legirungen des Platins mit dem Kupfer sind etwas spröde und liefern bei der Behandlung mit Salpetersäure grüne bis gelbgrüne Lösungen. Das rückbleibende Platin ist sehr zart vertheilt und setzt sich nur langsam aus der Flüssigkeit ab.

A. Behandlung mit Salpetersäure vom V. G. 1,398.

Angewendete Legirung. Gelöstes Platin in Procenten.

a) 90,24 pCt. Cu.	}	45,60 pCt. Pt.
9,76 « Pt.		
b) 95,56 pCt. Cu.	}	36,01 « «
4,44 « Pt.		
c) 97,80 pCt. Cu.	}	51,78 « «
2,20 « Pt.		
d) 99,00 pCt. Cu.	}	52,00 « «
1,00 « Pt.		

Durchschnittliche Löslichkeit = 46,35 pCt. Pt.

B. Behandlung mit Salpetersäure vom V. G. 1,298.

Angewendete Legirung. Gelöstes Platin in Procenten.

a) 89,89 pCt. Cu.	}	26,57 pCt. Pt.
10,11 « Pt.		
b) 95,22 pCt. Cu.	}	33,87 « «
4,78 « Pt.		

c) 97,57 pCt. Cu. }	40,32 pCt. Pt.
2,43 « Pt. }	
d) 98,85 pCt. Cu. }	41,27 « «
1,15 « Pt. }	

Durchschnittliche Löslichkeit = 35,56 pCt. Pt.

C. Behandlung mit Salpetersäure vom V. G. 1,190.

Angewendete Legirung. Gelöstes Platin in Procenten.

a) 90,61 pCt. Cu. }	11,19 pCt. Pt.
9,39 « Pt. }	
b) 95,61 pCt. Cu. }	14,28 « «
4,39 « Pt. }	
c) 97,38 pCt. Cu. }	30,37 « «
2,62 « Pt. }	
d) 99,00 pCt. Cu. }	37,03 « «
1,00 « Pt. }	

Durchschnittliche Löslichkeit = 23,22 pCt. Pt.

D. Behandlung mit rauchender Salpetersäure vom V. G. 1,298.

Angewendete Legirung. Gelöstes Platin in Procenten.

a) 89,80 pCt. Cu. }	51,16 pCt. Pt.
10,20 « Pt. }	
b) 94,78 pCt. Cu. }	40,81 « «
5,22 « Pt. }	

Durchschnittliche Löslichkeit = 45,98 pCt. Pt.

3. Platin und Blei.

Platin wird von flüssigem Blei sehr leicht und in reicher Menge aufgenommen, scheint dabei aber keine so totale Zertheilung zu erfahren, wie beim Legiren mit anderen Metallen, da es bei nachheriger Entfernung des Bleis mit Salpetersäure nicht als zartes, schwarzes, sondern als etwas dichteres, graues Pulver abgeschieden wird. Die Vermuthung, dass diese abweichende Beschaffenheit einem Rückhalte an Blei zuzuschreiben sei, bestätigte sich nicht; bei hinlänglich langer Behandlung der Legirungen mit Salpetersäure ging bis auf Spuren alles Blei in Lösung über. Um dies jedoch zu erreichen, genügte die einmalige Behandlung mit Salpetersäure nicht; namentlich bei Anwendung concentrirter Säure musste die Flüssigkeit wiederholt abgegossen und durch frische Säure

ersetzt werden, weil sonst eine Ausscheidung von Bleinitrat erfolgte, welche den weiteren Angriff verhinderte. Aus diesem Grunde erwies sich ein Versuch unter Anwendung von rauchender Salpetersäure als unausführbar.

A. Behandlung mit Salpetersäure vom V. G. 1,398.

Angewendete Legirung. Gelöstes Platin in Procenten.

a) 90,20 pCt. Pb.	}	7,19 pCt. Pt.
9,80 « Pt.		
b) 95,03 pCt. Pb.	}	7,63 « «
4,97 « Pt.		
c) 97,41 pCt. Pb.	}	22,14 « «
2,59 « Pt.		
d) 98,60 pCt. Pb.	}	21,33 « «
1,40 « Pt.		

Durchschnittliche Löslichkeit = 14,57 pCt. Pt.

B. Behandlung mit Salpetersäure vom V. G. 1,298.

Angewendete Legirung. Gelöstes Platin in Procenten.

a) 90,46 pCt. Pb.	}	9,09 pCt. Pt.
9,54 « Pt.		
b) 94,94 pCt. Pb.	}	9,28 « «
5,06 « Pt.		
c) 97,48 pCt. Pb.	}	16,78 « «
2,52 « Pt.		
d) 98,64 pCt. Pb.	}	17,80 « «
1,36 « Pt.		

Durchschnittliche Löslichkeit = 13,23 pCt. Pt.

C. Behandlung mit Salpetersäure vom V. G. 1,190.

Angewendete Legirung. Gelöstes Platin in Procenten.

a) 88,75 pCt. Pb.	}	8,33 pCt. Pt.
11,25 « Pt.		
b) 94,69 pCt. Pb.	}	10,20 « «
5,31 « Pt.		
c) 97,44 pCt. Pb.	}	11,42 « «
2,56 « Pt.		
d) 98,88 pCt. Pb.	}	22,50 « «
1,12 « Pt.		

Durchschnittliche Löslichkeit = 13,11 pCt. Pt.

4. Platin und Wismuth.

Auch das Wismuth löst beim Erhitzen damit das Platin rasch und reichlich zu einer sehr spröden Legirung auf. Dieselbe verhält sich insofern den Platin-Bleilegirungen ähnlich, als sie bei der Behandlung mit Salpetersäure einen Theil des Platins in ziemlich compacter, fast körniger Gestalt, jedoch wismuthfrei zurücklässt.

A. Behandlung mit Salpetersäure vom V. G. 1,398.

Angewendete Legirung. Gelöstes Platin in Procenten.

a) 90,00 pCt. Bi.	}	13,87 pCt. Pt.
10,00 « Pt.		
b) 95,01 pCt. Bi.	}	20,74 « «
4,99 « Pt.		
c) 97,40 pCt. Bi.	}	25,36 « «
2,60 « Pt.		
d) 98,95 pCt. Bi.	}	49,12 « «
1,05 « Pt.		

Durchschnittliche Löslichkeit = 27,27 pCt. Pt.

B. Behandlung mit Salpetersäure vom V. G. 1,298.

Angewendete Legirung. Gelöstes Platin in Procenten.

a) 90,04 pCt. Bi.	}	19,31 pCt. Pt.
9,96 « Pt.		
b) 94,93 pCt. Bi.	}	20,22 « «
5,07 « Pt.		
c) 97,02 pCt. Bi.	}	41,51 « «
2,98 « Pt.		
d) 98,90 pCt. Bi.	}	64,16 « «
1,10 « Pt.		

Durchschnittliche Löslichkeit = 36,30 pCt. Pt.

C. Behandlung mit Salpetersäure vom V. G. 1,190.

Angewendete Legirung. Gelöstes Platin in Procenten.

a) 90,07 pCt. Bi.	}	4,48 pCt. Pt.
9,93 « Pt.		
b) 95,00 pCt. Bi.	}	5,92 « «
5,00 « Pt.		
c) 97,56 pCt. Bi.	}	8,46 « «
2,44 « Pt.		

d) 98,87 pCt. Bi.	}	10,00 pCt. Pt.
1,13 « Pt.		

Durchschnittliche Löslichkeit = 7,40 pCt. Pt.

D. Behandlung mit rauchender Salpetersäure
vom V. G. 1,298.

Angewendete Legirung. Gelöstes Platin in Procenten.

a) 89,75 pCt. Bi.	}	3,23 pCt. Pt.
10,25 « Pt.		
b) 96,84 pCt. Bi.	}	18,40 « «
3,16 « Pt.		

Durchschnittliche Löslichkeit = 10,81 pCt. Pt.

5. Platin und Zink.

Beim Zusammenschmelzen abgewogener Mengen Platin und Zink unter Boraxglas erhielt man sehr spröde Legirungen, während ungefähr 8 pCt. des angewendeten Zinks verdampften. Dieselben wurden unter gleichzeitiger Platinabscheidung sehr lebhaft von Salpetersäure angegriffen.

A. Behandlung mit Salpetersäure vom V. G. 1,398.

Angewendete Legirung. Gelöstes Platin in Procenten.

a) 90,00 pCt. Zn.	}	10,29 pCt. Pt.
10,00 « Pt.		
b) 94,43 pCt. Zn.	}	15,86 « «
5,57 « Pt.		
c) 97,38 pCt. Zn.	}	16,23 « «
2,62 « Pt.		
d) 98,71 pCt. Zn.	}	19,67 « «
1,29 « Pt.		

Durchschnittliche Löslichkeit = 15,51 pCt. Pt.

B. Behandlung mit Salpetersäure vom V. G. 1,298.

Angewendete Legirung. Gelöstes Platin in Procenten.

a) 90,46 pCt. Zn.	}	10,70 pCt. Pt.
9,54 « Pt.		
b) 95,05 pCt. Zn.	}	11,75 « «
4,95 « Pt.		
c) 97,47 pCt. Zn.	}	24,42 « «
2,53 « Pt.		

d) 98,87 pCt. Zn. {	31,66 pCt. Pt.
1,13 « Pt. }	

Durchschnittliche Löslichkeit = 19,63 pCt. Pt.

C. Behandlung mit Salpetersäure vom V. G. 1,190.

Angewendete Legirung. Gelöstes Platin in Procenten.

a) 89,84 pCt. Zn. {	19,40 pCt. Pt.
10,16 « Pt. }	
b) 94,59 pCt. Zn. {	5,73 « «
5,41 « Pt. }	
c) 97,80 pCt. Zn. {	19,25 « «
2,20 « Pt. }	
d) 98,83 pCt. Zn. {	37,14 « «
1,17 « Pt. }	

Durchschnittliche Löslichkeit = 20,38 pCt. Pt.

Der Versuch b ergibt hier ein auffallend abweichendes Resultat. Er wurde deshalb wiederholt und merkwürdigerweise mit ganz demselben Erfolg. Von dem in der Legirung befindlichen Platin gingen nämlich 5,70 pCt. in Lösung über.

D. Behandlung mit rauchender Salpetersäure vom V. G. 1,298.

Angewendete Legirung. Gelöstes Platin in Procenten.

a) 90,79 pCt. Zn. {	4,86 pCt. Pt.
9,21 « Pt. }	
b) 96,74 pCt. Zn. {	10,76 « «
3,26 « Pt. }	

Durchschnittliche Löslichkeit = 7,81 pCt. Pt.

Vergleicht man die Ergebnisse der vorstehenden Versuche miteinander, so kann man im Allgemeinen daraus den Schluss ziehen, dass die Löslichkeit des Platins ungefähr im umgekehrten Verhältniss zum Platingehalte der Legirung steht; je ärmer diese an Platin ist, desto reichlicher wird letzteres von der Salpetersäure gelöst. Am regelmässigsten zeigt sich dies bei den Legirungen des Platins mit Wismuth; in allen anderen Fällen machen sich aber so viele Abweichungen bemerklich, dass von einer eigentlichen Gesetzmässigkeit kaum die Rede sein kann.

Der Concentrationsgrad der Salpetersäure scheint nur in einigen, aber durchaus nicht in allen Fällen von Einfluss auf die Löslichkeit des legirten Platins zu sein. Sieht man von den mit rauchender Salpeter-

säure durchgeführten Versuchen ab, so ist die mittlere Löslichkeit bei Anwendung verschiedener Legirungen und von Salpetersäure von verschiedenem Volumgewicht folgende:

Platin und

V. G. d. Salpetersäure.	Silber.	Kupfer.	Blei.	Wismuth.	Zink.
1,398	65,84 pCt.	46,35 pCt.	14,57 pCt.	27,27 pCt.	15,51 pCt.
1,298	57,82 «	35,56 «	13,23 «	36,30 «	19,63 «
1,190	66,27 «	23,22 «	13,11 «	7,40 «	20,38 «

im Durchschnitt: 63,31 pCt. 35,04 pCt. 13,64 pCt. 23,66 pCt. 18,50 pCt. Während also bei den Legirungen des Platins mit Silber, Blei oder Zink der Concentrationsgrad der Salpetersäure von keinem erheblichen Einfluss auf die Löslichkeit des Platins zu sein scheint, macht sich ein solcher beim Platin-Wismuth bemerklich; die Löslichkeit des mit Kupfer legirten Platins aber nimmt ungefähr in dem Maasse ab, wie der Concentrationsgrad der Säure sinkt.

Bemerkenswerth dürfte noch sein, dass das am wenigsten zur Oxydation geneigte Metall, das Silber, in seiner Vereinigung mit Platin die Löslichkeit des letzteren am meisten befördert und dass die Ergebnisse vorstehender Versuche nicht mit den Angaben H. Rose's*) übereinstimmen, denen zufolge beim Behandeln silberreicher Platin-Silberlegirungen nur ungefähr 10 pCt. des vorhandenen Platins in Lösung übergehen sollen. Uebrigens giebt H. Rose an, dass die Löslichkeit des Platins noch beträchtlich zunehme, wenn die Legirung ausser Platin und Silber noch Gold enthält.***) Ein Gehalt der Salpetersäure an Untersalpetersäure scheint die Löslichkeit des Platins im Allgemeinen abzumindern und nur bei den Legirungen mit Kupfer macht sich eine beträchtliche Steigerung der Lösbarkeit bemerklich, wenn man diese, statt mit reiner, mit rauchender Salpetersäure behandelt.

Laboratorium der Königl. Bergakademie zu
Freiberg, den 15. Sept. 1874.

*) H. Rose, Handb. d. analyt. Chemie VI. Aufl. II. 226.

**) H. Rose, Handb. d. analyt. Chemie VI. Aufl. I. 389.