ionischen Zustand in charakteristischer Weise aus. So konnte durch Quellung in Ammoniak der Leimgehalt einer Gelatine auf 0,6 Proz. heruntergebracht werden, wobei der feste Aggregatzustand infolge der Wasserbindung als Hydrat erhalten blieb, während eine neutrale Gelatine unterhalb 1,5 Proz. unter den gleichen Verhältnissen nur in flüssiger Form zu gewinnen ist. Ebenso war es uns möglich, typische Eiweißsole durch Umwandlung in ionisches Eiweiß als feste Gallerten zu erhalten. — Es bestehen also innige Beziehungen

zwischen osmotischem Druck und Quellschwellung bei den Eiweiß-Körpern. Die Kräfte, die in beiden Fällen wirksam werden, sind in ihrem Hauptanteil identisch und nur die Anordnungen, durch welche die Eiweißteilchen im Osmometer und in der Gallerte zusammengehalten sind, erscheinen verschieden. Ein Unterschied zwischen Quellung und Hydratation in Lösung läßt sich nicht angeben, da alle Beobachtungen hier und dort für eine Bindung des Wassers nicht nach stöchiometrischen Verhältnissen sprechen.

Rotes Platin als Analogon des Cassius'schen Goldpurpurs.

Von Lothar Wöhler; nach Versuchen, gemeinsam mit A. Spengel.

(Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule in Karlsruhe.¹⁾)

(Eingegangen am 7. September 1910)

Bei meinen Versuchen über die Oxydation metallischen Platins, sowie über die Platinoxide und ihre Verbindungen, wurde als zuverlässigste Reaktion auf Platin²⁾ die bekannte Rotfärbung gefunden, welche salzsaures Zinnchlorür mit Platinlösungen erzeugt. Die Empfindlichkeit ist so groß, daß 10^{-7} g Pt im Kubikzentimeter Flüssigkeit noch eben durch Gelbfärbung erkennbar ist. Ueber die Ursache der Färbung findet sich in der analytischen Literatur nicht viel. Einige Lehrbücher³⁾ führen die Rotfärbung auf Reduktion zu dem in größerer Konzentration dunkelroten PtCl_4 zurück. Diese Annahme ist schon deshalb unrichtig, weil auch geringe Mengen PtCl_4 in farbloser Lösung mit Zinnchlorür die Rotfärbung, bei Spuren Gelbfärbung, erzeugen. Es liegt nahe, an einen undissoziierten Komplex von PtCl_4 mit Sn^{++} zu denken — SnCl_4 erzeugt die Reaktion nicht —, ähnlich dem roten $\text{Fe}(\text{CNS})_3$. In der Tat fanden wir, daß wie bei diesem auch bei jenem sich die Rotfärbung durch Äther, viel besser noch durch Äthylazetat, der Lösung entziehen läßt, ein Zeichen für geringe Dissoziation. Da aber auch Platinchlorid und Zinnchlorid in Essigester und Äther löslich sind, so konnte die Untersuchung dieser Lösungen keinen Aufschluß über die Zusammensetzung der Rotfärbung geben. Beim

Verdunsten der Lösung im Vakuum bleibt neben den farblosen Kristallen von Zinnchlorür und -chlorid eine gelbrote gelatinöse Masse, die in wenig Wasser und Salzsäure sich wieder löst. Direkt um die Kristalle herum aber ist die Grundmasse tief dunkelrot, und beim Erwärmen scheidet sich auf den Kristallen von Zinnchlorür metallisches Platin braun bis schwarz ab, das sich nun nicht mehr im Wasser lösen läßt. Die dunkelrote Masse wird auch ohne Erwärmen allmählich braunrot, bleibt aber löslich in Wasser und Salzsäure, wie die umgebende gelbrote, so daß sich alle Farbenabstufungen von gelbrot bis schwarz nach den Kristallen zu zeigen.

Beim Eingießen der roten Essigesterlösung in Wasser entsteht ein schokoladebrauner Niederschlag chlorhaltigen amorphen Oxydes, ähnlich demjenigen, der sich langsam bildet beim starken Verdünnen der wässerigen roten Lösung. Aus saurer Lösung scheidet sich sofort nichts ab, wohl aber nach längerem Stehen an der Luft. Da dieser Niederschlag nach dem Abfiltrieren und Auswaschen sich in Salzsäure wieder mit roter Farbe löst, zur Lösung gleicher Eigenschaften wie vorher, so konnte vielleicht aus seiner Zusammensetzung auf die des angenommenen komplexen Chlorids geschlossen werden.

Nun hat bereits R. Schneider⁴⁾ den braunschwarzen Niederschlag untersucht, der beim Versetzen von einprozentiger Platinlösung mit Zinnchlorür unter Luftabschluß nach Neutralisation des Gemisches mit Ammoniak ent-

¹⁾ Auszugsweise mitget. auf der 79. Naturf. Vers. 1907; vgl. Koll.-Zeitschr. 2, Suppl. 1, III (1907).

²⁾ Ebenso empfindlich, aber weniger zuverlässig ist die Rotfärbung durch Jodkalium (Field, Chem. News 43, 75).

³⁾ R. Fresenius, Qualit. Analyse 1895; Miller und Kiliani, 3. Aufl., 261; F. P. Treadwell, Qualitative Analyse (1904), 218.

⁴⁾ Poggendorff's Ann. 136, 105 (1869).

steht. Er gibt ihm die Formel eines zinn-sauren Zinnoxidul-Platinsuboxyds, $\text{Pt}_2\text{Sn}_6\text{O}_{10}$, und findet in Uebereinstimmung damit, daß die Rotfärbung am tiefsten bei 3 Atomen Zinn auf 1 Grammatom Platin ist; daß dann nach der Ausfällung auch kein Platin mehr in Lösung sich befindet, wohl aber bei Zusatz von weniger Zinnchlorür, und er formuliert daher den Vorgang oxydisch:

Schon hier sei einschaltend bemerkt, daß mir der Versuch zeigte, daß die Farbtiefe der roten Lösung keineswegs stöchiometrisch definiert ist, sodaß ihre Verwendung zur kolorimetrischen Bestimmung des Platins, wie sie nach Schneider angenommen werden könnte, und daher für diese Zwecke auch vorgeschlagen wurde⁵⁾, nicht angängig ist. Als ich nämlich 1 Pt als Chlorür mit 3 Sn als Chlorür in einer mit Kohlensäure gefüllten Stöpselflasche mischte und unter Luftabschluß 14 Tage stehen ließ, wurde die intensiv rot gefärbte Lösung fortdauernd dunkler bis zur Undurchsichtigkeit. Nach weiteren drei Wochen war bei einer Temperatur von 40 bis 50° die klare Lösung beinahe schwarz und getrübt durch eine braune sehr fein verteilte Suspension, die sich auch nach weiterem ruhigen Stehen während mehr als 2 Jahren kaum in Spuren abgesetzt hatte, vielmehr den Eindruck schwarzbraunen kolloiden Platins machte.

Fügt man unter Luftabschluß in Kohlendioxyd auf 1 Grammatom Platin nur 1 Grammatom Zinn als Chlorür, so tritt nur eine Gelbfärbung auf, bereits bei 2 Grammolen Zinnchlorür wird die Lösung aber undurchsichtig blutrot, die auch bei weiterer Zufügung von insgesamt 3 und 4 Grammolen nicht verändert aussieht. Bei sofortiger Zufügung dieser größeren Menge Zinnchlorür ist die Färbung allerdings heller, wird aber beim Stehen, schnell beim Erwärmen, leicht dunkelrot. Auf die bereits entstandene tief dunkelrote Färbung dagegen ist ein Ueberschuß sofort ohne Einfluß. Beim Stehen werden aber alle diese Lösungen viel dunkler, woraus hervorgeht, daß die Reaktion vollständig nur langsam verläuft. Dies wird durch folgende Versuche bestätigt. Fügt man nach Schneider's Vorschrift zu 1 Grammoll Platinchlorid weniger als 3 Grammole Zinnchlorür — es wurden 2,5 Grammole langsam zugesetzt — erwärmt zur Beschleunigung der Reaktion auf dem Wasserbade und gibt

dann erst Ammoniak hinzu, so ist das Filtrat entgegen Schneider frei von Platin. Fügt man dagegen 3 Mole Zinnchlorür sofort und kalt zu 1 Grammoll Platinchlorid und fällt sofort mit Ammoniak, so befindet sich Platin noch unverändert im Filtrat infolge zu langsamer Reaktion.

Dies in Verbindung damit, daß Zinnesquioxid oder seine Derivate bisher nicht bekannt sind⁶⁾, nach früheren Tensionsuntersuchungen⁷⁾ am Palladiumoxydul ein Palladiumsuboxyd nicht existiert, so daß auch ein Platinsuboxyd recht unwahrscheinlich ist, machte die erneute Untersuchung des Schneider'schen schwarzen Niederschlags notwendig. Hergestellt wurde die Substanz (als Nr. 1 bezeichnet) einmal aus heißem Kaliumchloroplatinat mit fast neutralem Zinnchlorür, bis der sofort entstehende braune Niederschlag sich nicht mehr vermehrte. Er wurde dann oftmals kochend heiß dekantiert zur Befreiung von Chlorid, das darin chemisch gebunden zu sein scheint, oder als Absorptionsverbindung, die gerade Metazinnsäure besonders stark mit Salzsäure bildet⁸⁾. Die vorher grobflockige Fällung wird dabei dunkler und pulvrig, sie verliert ihre leichte Löslichkeit in verdünnter Salzsäure, bleibt aber in konzentrierter Salzsäure ungetrocknet löslich, getrocknet nur zuweilen noch, zeigt also das charakteristische Verhalten des Alterns kolloider Metalloxyde, wie es an den Oxyden des Platins und des Palladiums besonders deutlich beobachtet ist⁹⁾. Eine andere Substanz (Nr. 2) wurde durch Hydrolyse infolge starken Verdünnens der sauren Lösungen gefällt, eine weitere (Nr. 3) aus Platinchlorid durch Ausziehen der roten Lösung mit Essigester und durch Eingießen desselben in viel Wasser. Die letztere Fällung war heller braun und ließ sich schneller chlorfrei erhalten beim Auskochen mit Wasser. Im Verhältnis 1:6 waren die beiden Metalle angewandt worden bei der Herstellung einer anderen Fällung (Nr. 4) aus Platinchlorid und Zinnchlorür durch einfache Hydrolyse unter Luftabschluß; im Verhältnis 1:3 aus Platinchlorür, und zwar unter Luftabschluß durch Ausfällung mit Ammoniak in einer weiteren Substanz (Nr. 5). Die exsikkator-

⁵⁾ Die von E. A. Schneider (Zeitschr. f. anorg. Chem. 5, 83, 1894) beobachtete Gelbfärbung einer Lösung von SnCl_2 in SnO_3H_2 als Sn_2O_3 anzusprechen, erscheint gewagt.

⁷⁾ L. Wöhler, Zeitschr. f. Elektr. 11, 842 (1905).
⁸⁾ J. M. van Bemmelen, Zeitschr. f. anorg. Chem. 23, 124 (1900).

⁹⁾ L. Wöhler, Zeitschr. f. anorg. Chem. 40, 436 (1904).

⁵⁾ L. Wöhler, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 36, 3483 (1903); R. Ruef, Zeitschr. f. Elektr. 14, 310 (1908).

trockenen Substanzen waren in den meisten Fällen nicht mehr löslich, auch nicht in konzentrierter Salzsäure. Ihre Analyse — Schneider gibt darüber nichts an — wurde so ausgeführt, daß durch Glühen in Luft das Wasser ausgetrieben und im Chlorcalciumrohr direkt gewogen wurde. Der Rückstand wurde in Wasserstoff zu Metall reduziert, die Verflüchtigung von Zinn ist hierbei nicht zu befürchten, wenn die Substanz chlorfrei ist. Der Sauerstoff ergibt sich dann aus der Differenz. Der Glührückstand wird in möglichst wenig Salzsäure mit etwa $\frac{1}{5}$ Salpetersäure gelöst, und zwar zur Vermeidung einer Verflüchtigung von Zinnchlorid in einer Lintner'schen gut schließenden Druckflasche, besser im Einschlußrohr, und die Zinnsäure entweder durch längeres Erhitzen nach Zusatz von Schwefelsäure gefällt, oft und gut mit Wasser ausgekocht, gegläht und gewogen, das Platin mit Hydrazinsulfat im Filtrat aus ammoniakalischer Lösung gefällt, oder besser wird es nach der Fällung der Zinnsäure mit Schwefelsäure in der Suspension elektrolytisch abgeschieden, wie in einer besonderen Abhandlung von uns¹⁰⁾ beschrieben wird.

Der Wassergehalt ist auf die angewandte Substanz, dagegen Platin, Zinn und Sauerstoff auf Trockensubstanz berechnet worden.

Resultate:

Substanz	Gerunden				Berechnete Formel Pt:Sn:O
	H ₂ O	Pt	Sn	O	
1	11,9	14,9	71,3	13,8	1:7,84:11,28
2	12,4	18,2	64,2	17,5	1:5,76:11,67
3	15,6	18,3	65,1	17,3	1:5,82:11,51
4	10,0	18,9	63,5	17,6	1:5,5:11,35
5	9,0	20,59	66,76	12,6	1:5,80:7,45

Für das Schneider'sche zinn-saure Zinnoxidul-Platinsuboxyd $\text{Pt}_2\text{Sn}_3\text{O}_{10}$ berechnet sich 31 Proz. Pt, 56 Proz. Sn und 13 Proz. O₂, also Werte, die bei keinem der analysierten Produkte auch nur annähernd erhalten wurden, auch dort nicht, wo die Fällung, wie bei Substanz 5, im Verhältnis von Pt zu Sn wie 1:3 stattfand. Je nach den Versuchsbedingungen entstanden andere Produkte wechselnder Zusammensetzung, die bei den Substanzen 2, 3 und 4 einem Gemenge von Metazinnsäure mit metallischem Platin entspricht, während bei den Substanzen 1 und 5, wo die Fällung momentan bzw. unter Luftabschluß stattfand, ein Gemisch mit dem Zinnoxidulhydrat vorliegt.

Danach liegt es nahe, an einen Vergleich mit dem bekannten Cassius'schen Goldpurpur zu denken, der aus Goldchlorid und Zinnchlorür entsteht und nach H. Debray¹¹⁾, M. Müller¹²⁾ und E. A. Schneider¹³⁾ eine Adsorptionsverbindung von metallischem Gold mit Zinnsäure ist, die von R. Zsigmondy¹⁴⁾ dann in der Tat aus kolloidem Gold und kolloider Zinnsäure mit allen Eigenschaften des Purpurs erhalten wurde. Die beiden Verbindungen gleichen sich in ihrer Löslichkeit in Salzsäure, Ammoniak und Kali, die durch Trocknen bis zur Vernichtung vermindert wird, und auch der Purpur gibt beim Eindunsten eine lösliche gelatineähnliche Masse. Doch flockt der Goldpurpur viel schwerer als die Platinverbindung, die auch viel schneller altert und unlöslich wird, auch nicht wie jener durch Dialyse als reine wässrige Lösung zu erhalten ist, da sie alsbald bei Verdünnung der roten Lösung durch hydrolytisch fallende Zinnsäure ausgeflockt wird, wie ja auch kolloides Verstäubungsplatin (Bredig) weit weniger beständig ist als kolloides Gold.

Die braune Platinverbindung wäre danach als Adsorptionsverbindung der beiden Kolloide des Platinmetalls und der Zinnsäure bzw. des Zinnoxidulhydrats aufzufassen, und es erklärt sich dadurch, daß mit dem schwerer hydrolyisierbaren Zinnchlorür nur bei größerer Konzentration eine Fällung gleich erhalten wird, sonst erst nach Oxydation zu Zinnchlorid an der Luft, oder bei Gegenwart von Chlorid im Zinnchlorür, in neutraler Lösung sofort, in saurer erst durch Verdünnen (Hydrolyse) oder, bei Mangel an Chlorid infolge Luftabschluß, nach Zusatz von Ammoniak. Bei dem kontinuierlichen Uebergang der Rotfärbung in die schwarze Suspension muß dann auch die rote Farbe dem kolloiden Platin zugeschrieben werden, das durch Zinnsäurekolloid geschützt in Lösung erhalten wird. Infolge der freiwilligen stetigen Veränderung der Kolloide aber zur Gelbildung hin, die bekanntlich durch gewisse Salze und andere Kolloide nur beschleunigt wird, nähert es sich immer mehr dem braunschwarzen Flockungszustand. Auch beim kolloiden Gold bedeutet die Farbwandlung von rot nach blau eine Annäherung an die Koagulation. Das braune kolloide Platin stellt danach die weniger fein verteilte Form dar, das rote die feiner

¹¹⁾ Intern. Ber. 1885, 56.

¹²⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2], 30, 360 (1884).

¹³⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 5, 82 (1894).

¹⁴⁾ Liebig's Ann. 301, 366 (1898).

¹⁰⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. (1910).

verteilte, wie die Gegenwart eines Schutzkolloids bei der Bildung des roten Platins dies nach allgemeiner Regel auch erwarten läßt und seine Deutung nach der Umhüllungstheorie¹⁵⁾ in der flockungsverzögernden Reibungsverminderung durch die Zinnsäure findet, welche die primäre rote metastabile Zerteilungsstufe des Platins zu erhalten gestattet.

In Uebereinstimmung damit wird durch 1 Grammol Zinnchlorür auf 1 Grammol Platinchlorid keine Rotfärbung hervorgerufen, weil nur Platinchlorür dadurch erzeugt wird, durch 2 Grammoles Zinnchlorür dagegen sofort eine schöne rote Färbung, deren Vertiefung entgegen Schneider nicht durch 3 Mol Zinnchlorür begrenzt ist, sondern bei größerer Menge Zinnchlorür wahrscheinlich nur durch die alsdann geringere Hydrolyse des bei der Reaktion entstehenden Zinnchlorids verlangsamt wird, wobei der Endzustand aber von der Zeitdauer sehr abhängt und durch Erhitzen wesentlich schneller erreicht wird.

Je dunkler der Niederschlag ist, um so weniger leicht ist er löslich in Salzsäure, und die mehr ins braune gehende Färbung der Lösung wird dann um so unvollkommener von Essigester oder gar Aether aufgenommen. Vielmehr werden beim Ausschütteln damit an der Grenze zwischen Aether und Wasser die braunen Flocken abgeschieden, wie allgemein nach The Svedberg¹⁶⁾ in Aether die Kolloide instabiler sind.

Bei der Dialyse im Pergamentschlauch verhält sich die Rotfärbung in der Tat wie ein Kolloid; sie diffundiert nicht hindurch, läßt sich aber, wie erwähnt, bei weiterer Befreiung von Salzsäure nicht als klare Flüssigkeit erhalten, sondern flockt als brauner Niederschlag aus, der sich dann aber bei fortgesetzter Dialyse nicht wieder löst wie Zinnsäure z. B., sondern ein irreversibles Kolloid darstellt. Die negative Natur des Kolloids durch kataphoretische Wanderung der roten Substanz im U-Rohr zur Anode konnte nur sehr unvollkommen wahrgenommen werden infolge der starken anodischen Chlorentwicklung. Auch könnte dies Verhalten im Sinne der Bildung einer roten komplexen Verbindung so gedeutet werden, daß der rote Stannat-Komplex von der an sich kolloiden Zinnsäure mitgenommen wird, an ihr klebt,

wie z. B. Berlinerblau an Albumin. Auch ein Ausflocken durch Ausfrieren der roten salzsäuren Lösung beim Auftauen wurde nicht wahrgenommen. Dazu kommt, daß im Verfolg der Schneider'schen Formel¹⁷⁾ von uns in einer Probe der braunen Substanz in der Tat einmal unwesentliche Mengen Platinoxid dadurch nachgewiesen wurden, daß beim Glühen derselben in Kohlendioxyd sich kleine Mengen Sauerstoff über der vorgelegten Kalilauge auffangen ließen, während doch weder Zinnoxidul noch -oxyd Sauerstoff abgeben kann. 0,7 g der Substanz Nr. 2 entwickelten 3,4 ccm von Pyrogallol absorbierbaren Gases, bei einem zweiten Versuch entließen 0,46 g 2,2 ccm Sauerstoff. Auch diffundierten kleine Mengen Platin mit der Zeit durch den Pergamentschlauch hindurch, nachweisbar durch Zinnchlorür. Ferner entwickelt die rote Lösung der Substanz in Salzsäure aus Hydroperoxyd, anders als kolloides Platin, keinen Sauerstoff, sie wird vielmehr dadurch entfärbt.

Freilich ist das Platin in der Zinnsäure so fein verteilt, daß es nach den Versuchen L. Wöhler's¹⁸⁾ über die Oxydierbarkeit des Platins sich durch den Luftsauerstoff noch leichter als Platinmoor oxydieren wird, der leicht bis zu 10 Proz. und mehr Oxyd enthalten kann. Durch die leichte Oxydation und sekundäre Chloridbildung wäre auch die geringe Menge allmählich diffundierten Platins außerhalb des Pergamentschlauches zu erklären. Die Entfärbung der roten Lösung durch Hydroperoxyd in der salzsäuren Lösung wird infolge Oxydation des Platins durch entwickeltes Chlor bewirkt, und der Mangel an katalytisch zersetzender Wirkung auf Hydroperoxyd auch in alkalischer Suspension ist durch die schützende Wirkung des Zinnoxids hervorgerufen, wie auch das Bredig'sche Platinhydrosol durch Zusatz von kolloider Zinnsäure in seiner Wirkung außerordentlich stark beschränkt, „vergiftet“ wird, wie ich fand. Auch Formaldehyd reduziert beispielsweise das von Zinnsäure oder Gelatine geschützte Platinchlorid nicht, auch nicht nach Zusatz von Alkali. Wird Platinchlorid aber erst mit Formaldehyd und dann mit Gelatine und Alkali versetzt, so entsteht braunes kolloides Platin.

¹⁵⁾ H. Bechhold, Zeitschr. f. phys. Chem. 48, 385 (1904). Nach Billiter-Biltz wäre es die gleiche negative Ladung beider Kolloide, welche die Flockung vermindert.

¹⁶⁾ Koll.-Zeitschr. 1, 163 (1905).

¹⁷⁾ Auch Kane (Jour. f. prakt. Chem. 7, 35, 1836) nimmt in dem Niederschlag ein Platinoxid an, obwohl der Sauerstoffgehalt niemals wesentlich höher ist, als dem vorhandenen Zinn als Dioxyd entspricht, wohl aber durch den Gehalt an Zinnoxidul zuweilen niedriger.

¹⁸⁾ Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 36, 3484 (1903).

Wesentlich gegen die metallische kolloide Natur der roten Lösung spricht aber vor allem die Tatsache, daß kolloides Platin bisher nur braun bis schwarz erhalten worden ist durch kathodische Verstäubung sowohl wie durch Reduktion¹⁹⁾. Auch die Ausfällung solch kolloiden Platins durch Zinnsäurehydrosol ist braun, wie zu erwarten stand. Ebenso gewichtig spricht dagegen die Löslichkeit der roten Adsorptionsverbindung von kolloider Zinnsäure und Platin in Aether und noch mehr in Essigester, in dem beide Komponenten auch spurenweise sich nicht lösen. Hinzugefügt sei diesen zwei Punkten noch, daß auch Kaliumplatinbromid und -bromür mit Zinnbromür die gleiche Färbung gibt, die aber nach Belieben durch Erhitzen entfärbt, beim Abkühlen wieder erzeugt werden kann und sich ebenso wie die Substanz aus den Chloriden in Essigester und Aether tiefrot löst, durch größere Mengen Lösungsmittel, Aether oder Ester, aber entfärbt wird.

Der erste und gewichtigste Einwand gegen die Annahme roten Platinkolloids mußte zunächst beseitigt werden durch die Herstellung solch roten kolloiden Platins. Dazu mußte das Zinnchlorür als Reduktionsmittel ausgeschlossen und als Ersatz für das bei der Reaktion entstandene vortreffliche Schutzkolloid Zinnsäure, zugleich damit ein anderes Schutzkolloid angewandt werden. Phosphor in Aetherlösung reduziert Platinchlorid nur zu braunem Sol, im ersten Stadium aber zeigt sich eine schöne gelbrote Färbung, die durch ein gutes Schutzkolloid sich stabilisieren lassen mußte. Gelatine erweist sich als stärkstes Schutzkolloid, und so wurde eine einprozentige Lösung reiner Gelatine, bereitet nach Lobry de Bruyn²⁰⁾, mit Platinchlorür — als 10^{-4} Grammollösung — versetzt und mit einer Lösung von Phosphor in Aether durch schwaches Erwärmen unter Schütteln reduziert. Und in der Tat färbte sich die Lösung hierbei prachtvoll tiefrot, von derselben und beständigen Farbe, welche aus Platinchlorid durch Zinnchlorür entsteht, doch mit dem Stich ins Braune, den die Reduktion mit Zinnchlorür erst nach einigen Tagen erhält. In der Kälte bildet sich die Rotfärbung bereits,

wenn man das Platinchlorür als 3 bis $5 \cdot 10^{-3}$ Grammollösung, also in größerer Konzentration, mit Phosphor in Gelatinelösung durch Schütteln reduziert. Auch mit Wasserstoff wurde einmal gelatinehaltige Platinchloridlösung zu orange-farbigem Produkt reduziert. Meist aber erfolgt die Reduktion zu schnell und gibt dann braunes Metall, wie auch Formaldehyd dies z. B. erzeugt. Phosphor in Schwefelkohlenstoff wirkt nicht ein.

Da hierbei die rote Farbe zweifellos durch metallisches kolloides Platin hervorgerufen wird, so brauchte nur noch ihre Identität mit jener Farbe in der Zinnchlorürlösung festgestellt werden, am einfachsten durch das Absorptionsspektrum. Benutzt wurde dazu das sehr empfehlenswerte Beckmann'sche Spektroskop mit Wellenlängenskala. Die Absorption ist zweiseitig. In zwei tiefroten Lösungen gleicher Farbintensität, mit Zinnchlorür hergestellt, deren eine aber mit Gelatine versetzt war, lag das Maximum gleicher Weise zwischen 770 und 550 μ , so daß Gelatinezusatz keine Aenderung bedingt. Durch Verdünnen wandert die Absorption, bis sie zwischen 750 und 510 μ auch bei weiterer Verdünnung konstant bleibt. Der Einfluß von Aether als Lösungsmittel ist ohne erheblichen Einfluß, die Ränder sind aber schärfer, weshalb ein ätherischer Auszug der Platinchloridzinnchlorürlösung mit zweifach scharfer Absorption zwischen 750 und 530 verglichen wurde mit einer in Gelatine durch ätherischen Phosphor reduzierten Platinchlorürlösung gleicher Farbintensität. — Die Absorption der letzteren zeigte einen zweiseitigen Absorptionsstreifen zwischen 750 und 535 μ , so daß die absorbierende Substanz in beiden Flüssigkeiten als identisch, als rotes metallisches Platin anzusehen ist.

Wie ist nun der zweite Einwand mit diesem Befund in Einklang zu bringen, die Löslichkeit der roten Substanz aus Zinnsäure und Platinmetall in Essigester? Er erledigt sich dadurch, daß die rote Essigesterlösung als Schutzkolloid Zinnsäure gar nicht enthält. Wenn man nämlich bei Gegenwart von kolloidem Zinnsäurehydrosol, das frei ist von Chlor, Platininitrat oder eine Spur -chlorür durch ätherischen Phosphor reduziert, so erhält man, wie in Gelatinelösung, das blutrote Platin, wobei allerdings oftmals die Zinnsäure vorher ausflockt. Es ist aber in Essigester unlöslich. Als Schutzkolloid kann daher natürlich Zinnsäure in wässriger Lösung fungieren, ist aber, wie

¹⁹⁾ A. Lottermoser, Ueber anorganische Kolloide, Ahrens' Sammlung 6, 93 (1901). A. Gutbier, Zeitschr. f. anorg. Chem. 32, 352 (1902). C. Paal, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 37, 125 (1904). L. Garbowski ebenda 36, 1216 (1903). F. Henrich, ebenda 36, 609 (1903).

²⁰⁾ Chem. Centralbl. 1900, II, 888.

durch Gelatine, auch vertretbar durch ein anderes in Essigester lösliches Schutzkolloid, als welches man Zinnchlorid ansehen muß, das kein nennenswertes Leitvermögen hat, also undissoziiert ist²¹⁾ und, wie bekannt²²⁾, undissoziiert als solches z. B. in Xylol übergeht; oder aber das von Pfeiffer²³⁾ gefundene ätherlösliche basische Chlorid, SnCl_2OH , das mit H_2SnCl_6 in einer Zinnchloridlösung im Gleichgewicht sich befindet. Reduziert man nämlich Platinchlorür mit Zinnchlorür in konzentrierter Salzsäure, in welcher kolloide Zinnsäure doch nicht wohl anzunehmen ist, so tritt in gleicher Weise das rote Platin auf, wie mit Zinnsäure, das aber löslich ist in Aether. Uebrigens geht in salzsaurer Lösung auch die Rotfärbung durch den gelösten Cassius'schen Purpur in Aether über.

Dadurch klärt sich gleichzeitig die merkwürdige Entfärbung des roten Platins in einer Zinnbromürlösung beim Ausschütteln mit viel Essigester dahin auf, daß das entstehende Zinnbromid im Gegensatz zu Zinnchlorid sein Brom zum Teil an Platin abzugeben vermag, dessen Bromidkomplex viel beständiger ist, als der der Zinnbromwasserstoffsäure²⁴⁾ SnBr_6H_2 , wodurch das entstehende Zinnbromür in Aether unlöslich und der Einwirkung auf das gelöste Platin entzogen wird, während SnBr_3OH in Aether löslich ist²⁵⁾. In wässriger Lösung sind sie derart im Gleichgewicht des Schemas

daß in der Hitze die linke Seite, beim Abkühlen die rechte beständig wird, so daß beim Erwärmen die rote Lösung gelb, beim Abkühlen die gelbe wieder rot sich färbt. Im abgeschlossenen Glas entfärbt sich daher auch die rote Esterlösung nicht, wohl aber bei Zutritt von Luft.

Es ist vielleicht nicht sehr bekannt, daß auch Silbernitratlösung mit Stannonitrat in verdünnter Salpetersäure, ähnlich wie die Gold-, Platin- und Kupferlösungen²⁶⁾ durch

Reduktion zunächst eine blutrote Lösung gibt, die erst allmählich braun wird und einen rotbraunen Niederschlag fallen läßt, der nach dem Ausschütteln mit heißem Wasser von absolut identischer Farbe mit derjenigen der Platinfällung wird, aber rein oxydisch ist und kein Nitrat enthält. Auch von dieser Fällung, die nach früheren Angaben übrigens schwach explosiv sein soll, ist bisher entsprechend dem Analysenresultat angenommen worden²⁷⁾, daß eine chemische Verbindung von Silberstannat darin vorliegt, $\text{Sn}_5\text{O}_{10} \cdot \text{Ag}_2\text{O} \cdot 7\text{aq.}$, mit überschüssigem Silbernitrat aber $\text{SnO}_2 \cdot \text{Ag}_2\text{O} \cdot 2\text{aq.}$, in sehr verdünnter Lösung gar ein Silbersubstannat entsteht: $5\text{SnO}_2 \cdot \text{Ag}_4\text{O} \cdot 2\text{SnO}_2\text{Ag}_2\text{O} \cdot n\text{aq.}$

Von vornherein liegt nun ein Analogieschluß mit dem roten kolloiden Platin und seiner braunen Zinnsäureverbindung nahe. Da aber über die Analyse keinerlei Einzelheiten vorliegen, läßt sich die Art des Fehlers nicht ersehen. In meinem nitratfreien und auch nicht-explosiven Niederschlag konnte ich jedenfalls keinen an Silber gebundenen Sauerstoff entdecken, da beim Glühen in Kohlendioxyd sich absolut kein Gas entwickelte aus dem nach Vorschrift hergestellten Niederschlag. So ist auch hier nur metallisches Silber im Niederschlag anwesend, wenn auch, entsprechend der beim kolloiden Silber noch größeren Instabilität als beim Platin, die rote Stufe nicht festzuhalten ist, wie die des Platins es war, auch nicht wie diese durch ätherischen Phosphor mit Hilfe von Gelatine oder Zinnsäure bekommen wurde, da sie von gelb sofort in braun übergeht.

Damit erledigt sich dann auch der Analogieschluß A. Dittes über die Bildung eines analogen „Metastannats beim Platin und Palladium“, welches letzteres Metall als Chlorür mit Zinnchlorür zunächst auch eine rotgelbe, bald aber eine grüne Lösung erzeugt.

Die schwarze Fällung von Silberlösung durch Zinnchlorür in Alkali ist bereits früher von Pillitz²⁸⁾ als Gemisch von Metall und Zinnsäure erkannt worden — eine Lösung des schwarzen Silber„purpurs“ ist von A. Lottermoser²⁹⁾ dargestellt — wie es auch bei der Einwirkung von Zinnchlorür auf Wismut-, Quecksilber- und Kupferlösung entsteht.

²⁷⁾ A. Ditté, Jahres-Bericht 1882, 1301; Ann. Phys. Chim. [5] 27, 171 (1882).

²⁸⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. 21, 27 (1882).

²⁹⁾ Ahrens, Sammlung chem. und chem.-techn. Vorträge 6, 213 (1901).

²¹⁾ Dittenberger und Dietz, Wied. Ann. 68, 857 (1899).

²²⁾ Smirnow, Zeitschr. f. phys. Chem. 58, 373 (1907).

²³⁾ Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 38, 2466 (1905).

²⁴⁾ E. Biron, Chem. Centr. 1904, II, 410.

²⁵⁾ Ebenda 1906, I, 736.

²⁶⁾ C. Paal und Lenze, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 39, 1551 (1906).

Zusammenfassung:

1. Die Rotfärbung, welche Zinnchlorür mit Platinlösung hervorruft, ist nicht durch die Bildung von Platinchlorür bedingt; sie wurde erkannt als kolloides Platinmetall, das durch Schutzkolloide wie Zinnchlorid und seine kolloiden Hydrolysenprodukte in dieser ungewöhnlich feinen Verteilung sich für eine Zeit festhalten läßt, ohne dieselben aber sofort in das braune Kolloid übergeht.

2. Das rote kolloide Platin wurde auch durch ein anderes Reduktionsmittel, nämlich Phosphorlösung bei Gegenwart eines anderen Schutzkolloids, nämlich Gelatine, erhalten, ihre Identität durch Absorptionsspektrum festgestellt.

3. Die schokoladenbraune Fällung, welche durch Hydrolyse des entstehenden Zinnchlorids in der roten Lösung sich bildet, erwies sich entgegen bisheriger Annahme nicht als eine

Verbindung von Zinnesquioxid und Platin-suboxyd, sondern als das Analogon des Cassius'schen Goldpurpurs, als ein Gemenge von Zinnsäure und Platinmetall in wechselndem Verhältnis je nach den Versuchsbedingungen. Der Platin„purpur“ hat die analogen chemischen Eigenschaften des Goldpurpurs.

4. Als neue Eigenschaft wurde die Löslichkeit in Essigester und Aether erkannt und das Verhalten dieser Lösungen untersucht.

5. Die Ditte'sche Reaktion der Rotfärbung von Silbernitrat durch Stannionitrat wurde entgegen seiner Annahme nicht als eine Verbindung des Silberoxyds bzw. -suboxyds der Zinnsäure, sondern als analoge Bildung eines Silber„purpurs“ erkannt.

Herrn Dr. Ing. F. Martin danke ich bestens für die zuverlässige Ausführung einiger quantitativer Bestimmungen.

Ueber kolloides Zirkoniumsilizid.

Von E. Wedekind.

(Eingegangen am 1. Oktober 1910)

(Dritte Mitteilung¹⁾ über die Darstellung von Hydrosolen durch Anätzung.)

Die Herstellung von kolloiden Stoffen durch chemische Zerstäubung mit Säuren, die ich beim Zirkonium²⁾ und beim Thorium³⁾ beschrieben habe, stellt gewissermaßen ein Spezialverfahren der allgemeinen Arbeitsweise dar, welche H. Kuzel⁴⁾ in seinen Patenten zur Gewinnung von kolloiden Metallen niedergelegt hat; dieselbe besteht bekanntlich darin, daß die bereits auf mechanischem Wege sehr fein verteilten Materialien abwechselnd so lange mit sauren und alkalischen Reagenzien angeätzt werden, bis sie in den kolloiden Zustand übergegangen sind.

Ich habe nun diese Anätzmethode, welche sich meistens gut bewährte bei Elementarstoffen, die gegen Säuren bzw. Alkalien relativ widerstandsfähig sind, auf einfache Verbindungen der seltenen Metalle mit Silizium bzw. Bor angewandt. Diese Silizide und Boride haben durchweg metallischen Charakter, zeichnen sich durch ziemliche Widerstandsfähig-

keit aus und sind zum Teil relativ leicht zugänglich. Als besonders geeignetes Objekt erwies sich zunächst das Zirkoniumsilizid ZrSi_2 . Dieses Silizid ist schon von O. Hönigschmidt⁵⁾ beschrieben worden; ich selbst habe vor längerer Zeit über Versuche berichtet, ein Zirkonsilizid ZrSi durch Einwirkung von freiem Silizium auf Zirkonoxyd bei den Temperaturen des elektrischen Lichtbogenofens darzustellen⁶⁾. Die nähere Untersuchung hat inzwischen ergeben, daß das auf elektrothermischen Wege erhaltene Produkt im wesentlichen nach der Formel ZrOSi zusammengesetzt ist, also ein Zirkonoxydsilizid darstellt.

Am besten gewinnt man das Zirkonsilizid ZrSi_2 durch Einwirkung von überschüssigem Silizium auf Zirkonkaliumfluorid K_2ZrF_6 im elektrischen Ofen. Da der Ofen, welcher mir seinerzeit zur Verfügung stand, nur kleine Materialmengen zu verarbeiten gestattete, so wandte ich mich an die Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt in Frankfurt a. M., welche mir in liberaler Weise ihre großen elektrischen Oefen zur Verfügung stellte. Hier konnte ich größere Mengen des Silizides dar-

¹⁾ Diese Mitteilung erscheint gleichzeitig in der Festschrift zum van Bemmelen-Jubiläum.

²⁾ Koll.-Zeitschr. 2, 289 (1908).

³⁾ E. Wedekind und H. Baumhauer, *ibid.* 5, 191 (1909); inzwischen ist auch die Kolloidisierung des Titanmetalles gelungen.

⁴⁾ Vgl. hierzu den Aufsatz von A. Lottermoser in der Chem.-Ztg. 1908, Nr. 25.

⁵⁾ Monatsh. f. Chem. 27, 1074.

⁶⁾ Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 35, 3932 (1902).