

Die Oxyde des Platins.

Von

LOTHAR WÖHLER.

Das Thema und seine Behandlung. Es war den bisherigen Versuchen, das für unoxydierbar gehaltene „Edelmetall“ Platin durch Sauerstoff oder Luft in Oxyd zu verwandeln, sowohl gelungen, Platinmohr, die Form feinst verteilten Platins, zu oxydieren,¹ als auch den grauen zusammenhängenden Platinschwamm in ein schwarzes Oxyd überzuführen, ja sogar glatte, polierte dünne Platinfolie oberflächlich in Platinoxid zu verwandeln.² Es entstand nun die Frage nach der Art des gebildeten Oxyds, und sie war zu lösen durch direkte analytische Bestimmung des gebildeten Oxyds und durch einen Vergleich der bekannten Platinoxide mit dem erhaltenen Produkt.

Der erste Weg führte durch die Bestimmung des mit Salzsäure aus dem Platinmohr herauslösbaren Platins und der durch die Salzsäureextraktion verschwundenen Sauerstoffmenge des Platinmohrs zu dem Resultat, daß das oxydierte und gelöste Platin in der Oxydulstufe vorhanden ist, und dies wurde direkt durch Fällung des gelösten Platinchlorürs mit Soda, als schwarzes Platinoxidulhydrat, bestätigt.

Der zweite Weg hat die Kenntnis der Oxyde des Platins zur Voraussetzung, und hier zeigte sich eine merkwürdige Dürftigkeit in der Literatur dieser so wichtigen Klasse von Oxyden, die seit BERZELIUS' Zeiten nur wenig, seit 25 Jahren überhaupt nicht nutzbringend bereichert wurde. So ist trotz des hohen Interesses, das das Oxydul wegen seiner Beziehungen zum Platinmohr fordert, und

¹ C. ENGLER u. LOTHAR WÖHLER, *Z. anorg. Chem.* **29** (1901), 1.

² LOTHAR WÖHLER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36** (1903), 3476.

wegen der bedeutsamen Rolle, die es vielleicht bei der Katalyse des Platins spielt, nicht einmal eine stimmende Analyse für das Oxydul oder Oxydulhydrat vorhanden. MOND, RAMSAY und SHIELDS¹ geben nur an, daß sie bei einer gelegentlichen Darstellung aus unaufgeklärten Gründen viel zu hohe Zahlen für Sauerstoff fanden.

Vor allem aber zeigte sich, daß ein Teil der bekannten Tatsachen recht verbesserungsbedürftig war, während ein anderer großer Teil sich als unrichtig erwies. So fand ich, daß das von JÖRGENSEN² entdeckte Platintetroxyd, Pt_3O_4 , bald aus Oxyd, bald aus Oxydul oder einem wechselnden Gemisch beider besteht, je nach seiner Darstellung, jedenfalls kein Tetroxyd ist. Weiter wurde festgestellt, daß bei der von PROST³ angegebenen Darstellungsmethode seiner Oxydhydrate $\text{Pt}_5\text{O}_{11} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pt}_3\text{O}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{PtO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ nur durch wechselnde Mengen basischen Nitrats verunreinigtes Dioxydhydrat ausfällt. Schließlich konnte gezeigt werden, daß auch das jüngst von DUDLEY⁴ dargestellte Platinesquioxid, Pt_2O_3 , und sein Hydrat nur aus Platindioxydhydrat besteht, verunreinigt, wie auch das „Tetroxyd“, mit Platinoxidnatron in wechselnden Mengenverhältnissen, so daß von allen bekannten Platinoxiden nur zwei als existenzberechtigt übrig bleiben:

1. das Platindioxyd, PtO_2 , mit mehreren Hydraten von verschiedener Färbung,
2. das Platinoxidul, PtO , und seine Hydrate.

Die Schwierigkeiten auf dem Gebiete der Platinoxide sind in ihren abnormen Eigenschaften begründet. Das auf dem Wasserbade getrocknete Platinoxidulhydrat und ebenso das Oxydhydrat sind infolge des Trocknens nur noch in Salzsäure löslich, nicht mehr in Salpetersäure und Schwefelsäure, und beide werden auch in konzentrierter Salzsäure und in Königswasser fast völlig unlöslich nach weiterer Abgabe ihres Hydratwassers. Beide vermögen Oxydationen auszuführen, wie nur stärkere Oxydationsmittel dies tun, z. B. Essigsäure beim Kochen zu Kohlendioxyd und Wasser zu verbrennen. Sie geben ihr Wasser selbst bei 400° nur äußerst schwer und selbst nach Wochen nur unvollkommen ab. Ihre amorphe hydrogele Natur, ihre Fähigkeit, bei der Fällung mitgerissene Substanzen sehr fest zu halten, sowie

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* **25** (1898), 684.

² *Journ. prakt. Chem.* [2] **16** (1877), 345.

³ *Bull. soc. chim.* **46** (1886), 156.

⁴ *Am. Chem. Journ.* **28** (1902), 64.

kolloide Lösungen zu bilden, erschweren ihre Reinigung und machen sie zeitraubend. Vor allem aber liegt die Schwierigkeit der Behandlung in der geringen Basizität der Oxyde, die gleichzeitig auch geringe Azidität zeigen, so daß selbst mit starken Säuren und Basen fast nur Salze entstehen, die durch Hydrolyse beim Erwärmen als unlösliche Niederschläge ausgefällt werden. Daher ist das Oxydhydrat durch Fällung von Chloroplatinat mit Alkali nie frei von Oxydnatron zu erhalten, diesen Natron sich nach dem Trocknen auch mit Säuren nicht herauskochen läßt, und, in geringen Mengen wenigstens, erst nach Änderung der Oberflächenenergie des Platinoxidhydrats infolge Überführung in ein wasserärmeres Hydrat durch Säuren zu entfernen ist. Das aus Chlorür gefällte Platinoxydul von anhaftenden Spuren Chlorid durch Auskochen mit Wasser zu befreien, ist unmöglich, und erst beim Auskochen mit Soda konnte ich dies erreichen, während es frei von Natron nur bei vorsichtiger Vermeidung eines Alkaliüberschusses bei der Darstellung zu erhalten ist.

Nimmt man dazu die noch zu besprechende leichte Oxydierbarkeit des Oxyduls in feuchtem Zustande, den teilweisen Zerfall in Oxyd und Metall beim Lösen, die verhältnismäßig leichte Zersetzlichkeit der wasserhaltigen Oxyde beim Erhitzen, die weit schwerere der wasserarmen Produkte, wobei das Dioxyd in Sauerstoff und Oxydul zerfällt, das erst bei höherer Temperatur dissoziiert, so sind das in der Tat genügend Eigenschaften, die ein Operieren mit den Platinoxiden schwierig gestalten, leicht zu Irrtümern Anlaß geben und die geringe Kultur dieses Gebietes begreiflich machen.

Der Grund dafür, daß von andern Forschern diese anomalen Schwierigkeiten nicht genügend gewürdigt oder gar übersehen wurden, so daß sie zu falschen Schlüssen führten, liegt in der Ausführung und Berechnung der Analysen. Es wurde beispielsweise von JÖRGENSEN beim sogenannten Tetroxyd, Pt_3O_4 , so verfahren, daß das Oxyd auf dem Gebläse geglüht wurde, bis es rein metallisch aussah, seinen Sauerstoff also völlig abgegeben zu haben schien. Der Rückstand wurde dann gewogen und in der Annahme, daß er aus reinem Platin besteht — so sieht er in der Tat aus —, daß die bei 110° bis zur Konstanz getrocknete Analysensubstanz wasserfrei und, ihrem Aussehen entsprechend, einheitlicher Natur ist, der Sauerstoff aus der Differenz berechnet. Es wird gezeigt werden, daß diese Voraussetzungen trügerisch waren, daß der Rückstand über 5% Alkali enthielt, das aus dem Oxyd weder

durch 35 Auskochungen mit Königswasser, noch durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure herauszulösen war, daß das nach Angabe getrocknete Präparat noch immer Wasser enthielt, welches ohne Zersetzung des Oxyds nicht völlig zu entfernen war, und daß der Sauerstoffgehalt je nach der Temperatur der Darstellung wechselt, bald der des Oxyds ist, bald der des aus dem Oxyd durch Zersetzung entstandenen Oxyduls, meist aber einem Gemische beider entspricht.

Auch TOPSÖE¹ hat bei der Nachuntersuchung des Platinsäurehydrats nur den geglühten Platinrückstand bestimmt und aus dessen annähernder Übereinstimmung mit dem theoretischen Platingehalt von $\text{PtO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ auf Sauerstoff- und Wassergehalt geschlossen. Es hat sich indessen gezeigt, wie auch schon ROSENHEIM² gelegentlich ohne nähere Angaben anmerkt, daß das nach TOPSÖES Vorschrift gewonnene Oxyd Alkali enthält, von dem selbst mehrere Prozente bei dieser Berechnung nicht über die von TOPSÖE gefundenen Abweichungen hinaus zur Geltung kommen.

PROST³ bestimmte zwar außer dem Platin anscheinend noch Wasser in den von ihm untersuchten Platinoxiden, und ebenso verfuhr DUDLEY bei Untersuchung seines Sesquioxids Pt_2O_3 — nähere Angaben über Ausführung der Analysen fehlen bei beiden —, aber auch sie beziehen, wie TOPSÖE, den aus der Differenz berechneten Sauerstoffgehalt auf die wasserhaltige Substanz. Hierbei wird mit dem Steigen und Fallen des Wassergehaltes, der für die Reinheit des Oxyds bedeutungslos ist und je nach der Zeit und Temperatur der Trocknung wechselt, ein Fallen und Steigen des Platin- und insbesondere des Sauerstoffgehaltes verbunden sein, so daß infolge eines nicht theoretischen Wassergehaltes das sonst reine Präparat in der Analyse unrein zu sein, oder gar der Formel eines anderen Oxyds zu entsprechen scheint. So konnte PROST bei der Hydrolyse von Platinoxidnitrat je nach der Verdünnung Substanzen erhalten mit Analysenzahlen entsprechend den Formeln $\text{PtO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pt}_3\text{O}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pt}_5\text{O}_{11} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, obwohl sie, wie gezeigt werden soll, nur aus Platindioxydhydrat bestanden, das mit wechselnden Mengen basischen Nitrats verunreinigt war.

Bei den folgenden Untersuchungen wurde daher die Analyse der Oxyde so ausgeführt, daß der Sauerstoff volumetrisch, d. h.

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 3 (1870), 462.

² Ber. deutsch. chem. Ges. 24 (1891), 2394.

³ l. c.

durch Glühen des Oxyds in reinem Kohlendioxyd und Auffangen des Gases über Kali bestimmt wurde. Der geglühte Rückstand wurde alsdann, wenn notwendig, durch Auskochen mit verdünnter Schwefelsäure von Alkali befreit, von neuem geglüht und gewogen. Das Wasser wurde, wenn eine genaue Bestimmung interessant erschien, bei Abwesenheit verunreinigender flüchtiger Substanzen basischer Salze — Salz- oder Salpetersäure — direkt durch Glühen in Luft und Wägung eines vorgelegten Chlorcalciumrohres ausgeführt, meist nur als Differenz des Glühverlusts im Kohlendioxyd (Wasser + Sauerstoff) und des direkt bestimmten Sauerstoffgehaltes gewonnen.

Die Berechnung geschah stets so, daß der Sauerstoffgehalt auf die Summe von reinem Platinmetallrückstand + Sauerstoff, also auf trocknes Oxyd bezogen, der Wassergehalt aber auf angewandte Substanz berechnet wurde.

Das Verhalten des Wassers in den beiden Oxyden ist ganz besonders interessant. Es ist so fest gebunden, seine Tension so gering, daß es völlig erst bei Temperaturen abgegeben wird, bei welchen die Oxyde bereits zu zerfallen beginnen, so daß wasserfreies Platinoxydul und -oxyd aus den Hydraten nicht zu gewinnen ist. Es dürfte kaum noch ein Schwermetalloxydhydrat geben, welches, wie das Platinoxydulhydrat, nach vierzehntägigem Erhitzen auf 300° in trockenem Sauerstoff noch 8.4% Wasser enthält, das selbst nach weiterem sechzehntägigen Erhitzen auf 405° immer noch 6.6% Wasser besitzt — $\text{Pt}(\text{OH})_2$ enthält theoretisch 7.9% Wasser —. Platinoxydhydrat verhält sich ähnlich, doch zersetzt es sich bereits wenig über 300° zu Oxydul und Sauerstoff und verliert daher sein Wasser etwas leichter. Immerhin enthielt auch in 24 Stunden hindurch auf $400\text{--}440^{\circ}$ erhitztes Oxyd, das dadurch also zu Oxydul geworden war, noch 3% Wasser.

Die geringe Löslichkeit der so hoch erhitzten, wasserarmen Platinoxide ist nun höchst auffallend und, darin sie sind ganz wesentlich verschieden von den frisch gefällten feuchten Präparaten. Beim Kochen der wasserarmen Oxyde in Salpetersäure, Königswasser und konzentrierter Schwefelsäure wird nichts gelöst, und selbst beim Aufkochen mit konzentrierter Salzsäure gehen nicht mehr als Spuren in Lösung. Sogar der Löslichkeitsunterschied zwischen frisch gefälltem und einem lufttrockenem Präparat ist schon ganz frappant. Während Platinoxydhydrat, frisch gefällt und feucht, leicht löslich ist in verdünnter kalter Salpeter-, Salz- und Schwefelsäure, ist das lufttrockene bereits fast unlöslich in Salpetersäure geworden und

nur noch schwer löslich in Schwefelsäure. In Salzsäure ist es jedoch, wenn auch weniger leicht, noch löslich, wurde es aber auf dem Wasserbade getrocknet, so ist es auch in dieser nur noch schwer löslich. Während frisch gefälltes Platinoxidhydrat in konzentrierter Salpetersäure sich löst, ist das im Vakuum bei 15° über Schwefelsäure getrocknete darin absolut unlöslich und auch die zuvor große Löslichkeit in kalter verdünnter Salzsäure ist danach merklich geringer geworden. Es ist die gleiche Erscheinung des Alterns, nur noch schärfer ausgeprägt, wie sie in bekannter Weise bei den Hydraten der Tonerde des Eisenoxids, der Kieselsäure, des Zinkoxids u. a. zu beobachten ist und wie sie jüngst von A. HANTZSCH¹ am Oxidhydrat des Zinks, Berylliums, Bleis, Germaniums und Zinns, von F. HABER und VAN OORDT² an der Beryllerde zum Gegenstand einer Untersuchung gemacht wurde.

Gelegentlich der Verfolgung dieser Erscheinung hat schon A. HANTZSCH die Vermutung geäußert, daß es sich hier meist nicht um allotrope Modifikationen — wenn man als Charakteristikum solcher nur einen Molekulargrößenunterschied ansieht —, sondern wahrscheinlich um physikalische (Volumen-) oder chemische (Wassergehalts-) Änderungen handeln dürfte. Auch bei den Platinoxiden möchte ich die Ursache in der spontanen ganz allmählichen Verringerung der Oberflächenenergie sehen, wie sie insbesondere amorphen Substanzen eigentümlich ist. Ein freiwilliger Wasserverlust wird solche Oberflächenenergieverringung besonders groß machen, daher die besonders große Löslichkeitsveränderung mit sich bringen, wie sie einer Konstitutionsänderung durch Wasserlust entspricht. Ist diese Vermutung richtig, so wird sich die Energieänderung um so mehr bemerkbar machen in der Löslichkeit, je geringer die bei der Salzbildung zu gewinnende Energie ist, d. h. am meisten bei sehr schwachen Basen oder Säuren, deren Salze mehr oder weniger hydrolytisch gespalten sind. Da zu diesen alle Amphoterer zählen, d. h. Substanzen, welche gleichzeitig sauer und basisch sich verhalten, so werden diese solch mit Löslichkeitsverringung verknüpfted Altern in um so höherem Maße gegenüber Basen zeigen, je geringer ihre Azidität, gegenüber Säuren zeigen, je schwächer ihre Basizität ist, und der Unterschied im Verhalten gealterter Oxyde gegen Säuren und Basen wird von dem Unterschied ihrer aziden und alkalischen Fähigkeit wie von Konzentration der Säuren und Basen abhängen.

¹ Z. anorg. Chem. 30 (1903), 338.

² Z. anorg. Chem. 38 (1904), 377.

In der Tat ändert gefälltes Zinkoxyd seine Löslichkeit kaum gegenüber Säuren, wohl aber gegenüber Alkalien, Tonerde jedenfalls wesentlich mehr gegenüber Alkalien als gegen Säuren, um so weniger aber, je konzentrierter Säuren und Basen sind, wie das auch von F. HABER (l. c.) charakteristisch beim Berylliumoxydhydrat gefunden wurde. Siliciumdioxidhydrat scheint ebensowenig Base zu sein wie Zinkoxyd äußerst schwache Säure ist, d. h. die Lösung von Kieselsäure in Salzsäure wird, wie die des Zinkoxyds in Kali¹ nur unwesentliche Mengen Salz enthalten, ganz im Sinne der Stellung dieser Elemente im periodischen System. Die verhältnismäßig starke Kieselsäure zeigt daher gegen Alkalien dieses Altern nur wenig, um so weniger, je geringer der Oberflächenenergieverlust war, d. h. je weiter noch die Kieselsäure im Wassergehalt vom wasserfreien Siliciumdioxid entfernt ist. Sie zeigt das Altern aber stark gegenüber Salzsäure. Es ist indessen auch bekannt, daß Kieselsäure erst auf 130—140° erhitzt werden muß, um in Salzsäure ganz unlöslich zu werden, völlig ähnlich dem Verhalten der Platinoxyde, bei denen gleichfalls die weitgehende Entwässerung erst unter Energieaufwand geschieht. Doch tritt eine freiwillige Hydratisierung bei beiden Substanzen nicht merklich wieder ein, so daß der Energieaufwand zur völligen Dehydratisierung für den Lösungsvorgang nicht nutzbar werden kann, der Einfluß der Oberflächenverringerung vorherrschend bleibt. Auch das Nickel- und Kobaltsulfid zeigen das Unlöslichwerden nach der Ausfällung gegenüber $\frac{1}{1}$ N-Salzsäure, weil die Basizität der Oxydule hier durch Salzbildung stark geschwächt ist — bildet doch das Nickelsulfid mit Schwefelammonium wie andere saure Sulfide ein Sulfosalz —, so daß die geringe Oberflächenenergieverringerung infolge „Alterns“ bei schwacher Salzsäurekonzentration bereits Salzbildung zu verhindern vermag.

Das Platindioxid ist nun eine viel schwächere Base als Säure, und es ist mit Recht als Platinsäure zu bezeichnen. Salze des Platinions sind in Wasser weitgehend hydrolytisch gespalten, glaubte doch PROST sogar die Bildung reinen Oxydhydrats auf diesem Wege zu erzielen. Die leichtere Löslichkeit des Oxydhydrats in Salzsäure zur Chlorplatinsäure, und ebenso die Beständigkeit dieser Lösung, ist auf Komplexbildung, PtCl_6 , zurückzuführen. Dagegen ist die saure Natur des Platindioxids daraus ersichtlich, daß metallisches Platin leicht in Alkalien zu Platinaten zu oxydieren ist, nach BELLUCCI²

¹ A. HANTZSCH l. c. S. 341.

² Chem. Centrbl. 1904 I, 572.

wohlcharakterisierten Salzen. Es zeigt daher das Platindioxydhydrat die zunehmende Unlöslichkeit mit dem Trockenwerden der Fällung als schwächere Base insbesondere gegenüber Säuren, gegenüber Alkali aber erst, wenn die Oberflächenenergieveränderung durch stärkeren Wasserverlust grösser geworden, das Präparat also wasserärmer geworden ist. Das Platinoxydul hat zwar ebenfalls schwach — saure Eigenschaften — es fällt z. B. aus der Lösung in Salzsäure durch überschüssiges Natron nicht aus, ist aber eine weit schwächere Säure als das Oxyd, so daß ganz frisch gefälltes Oxydulhydrat in $\frac{2}{1}$ n.-Natron unlöslich ist. Dabei ist aber seine Basizität nicht merklich grösser als die des Oxyds, so daß es die Erscheinung des Alterns auch in der Löslichkeit gegen Säuren hervorragend zeigt.

Dadurch werden nunmehr auch die widersprechenden Angaben über die Löslichkeit in der knappen Literatur verständlich, und, wie erwähnt, in innigem Zusammenhang damit stehend, auch diejenigen über den Wassergehalt und die Färbung, insbesondere des Platindioxydhydrats. Sie trugen nicht unwesentlich bei zur Verkennung der wirklichen Eigenschaften der Platinoxide, deren verwirrende Zahl durch diese Aufklärung jetzt auf zwei Oxydationsstufen beschränkt werden konnte. Dank dieser Vereinfachung gelang es mir nun unschwer, wie das ausführlich schon früher¹ mitgeteilt wurde, das aus Platin und Sauerstoff entstandene Produkt als Platinoxydul zu identifizieren, womit der Zweck dieser Arbeit erreicht war.

I. Platindioxyd, PtO_2 , und seine Hydrate.

(Nach Versuchen, gemeinschaftlich mit A. VON DIETERICH und F. STRUBE).

BERZELIUS² hat zuerst die bis dahin vorliegenden Untersuchungen über das Platindioxyd kritisch gesichtet und festgestellt, daß aus Platinchlorid nur platinoxydalkalihaltiges Dioxyd zu fällen ist, daß aus Sulfat mit Alkali nur basisches Salz anstatt Oxyd entsteht, daß die Reindarstellung „eine sehr schwierige Sache ist.“ Er glaubt aber, daß aus Nitrat durch Kali, wenigstens zu Anfang, reines nitratfreies Oxyd entsteht, ohne indessen dafür einen analytischen Beleg zu geben. Wie hier gleich bemerkt sei, läßt sich durch Fällung aus Nitrat mit Alkali zwar nicht gleich direkt, wohl

¹ L. WÖHLER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 36 (1903), 3475.

² *Schweigg. Journ.* 7 (1813), 60.

aber durch längeres Kochen des entstandenen basischen Salzes mit Alkali nitratfreies Oxydhydrat erhalten, das dann aber sehr alkali-haltig ist. BERZELIUS Sauerstoffberechnung des Platindioxyds ist nur indirekt aus der Umsetzung des Platinchlorids mit Quecksilber geschlossen worden und deutet nur die Verbindungsstufe an. DÖBEREINER¹, der chlorhaltiges Natriumplatinat aus Chlorid und Soda herstellte und dieses mit Essigsäure zersetzte, hat ebensowenig wie BERZELIUS alkalifreies Oxyd in Händen gehabt und gibt ebenfalls keine Analyse an.

TOPSÖE² hat das nach DÖBEREINER und ebenso die nach WITTSTEIN (aus Platinnitrat und Kalk) und nach FREMY (aus Platinchlorid, Natron und darauf Essigsäure bis zur sauren Reaktion) dargestellten Oxydhydrate nachgeprüft und hat gefunden, daß das DÖBEREINERsche Präparat der Formel $\text{PtO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ entspricht und dem WITTSTEINschen gleich ist, das FREMYsche die Formel $\text{PtO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ besitzt. Er hat indessen dies nur aus der Wägung des beim Glühen hinterbleibenden Rückstandes geschlossen, den er für reines Platin ansah, weil Verunreinigungen mit Natron, die, wie schon oben erwähnt, noch darin waren, bei seiner Berechnungsweise nicht zur Geltung kommen.

PROST³ hat dann gefunden, daß der Niederschlag, welcher beim Verdünnen einer Platinnitratlösung mit Wasser entsteht, ein Dioxydhydrat der Formel $\text{PtO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ist, zweifellos die einfachste Art der Herstellung des Dioxydhydrats, welche bei reinem Nitrat zugleich das reinste Produkt liefern würde. Das Platinnitrat wird indessen durch Lösen von Oxydhydrat in Salpetersäure und Eindampfen hergestellt, und da das Oxydhydrat, wie erwähnt, bisher nicht alkalifrei hergestellt wurde⁴, ist ein Alkaligehalt im Nitrat des Platinoxids vorauszusehen. Bei dem von mir benutzten Präparat von W. C. HERAEUS bezogen — betrug derselbe 7.5% Na_2O , auf wasserfreies Oxyd berechnet. Die weitere Notiz PROSTS, daß bei fortgesetztem Verdünnen des Filtrates der Fällung mit Wasser das Oxyd $\text{Pt}_3\text{O}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ sich bildet, beim Kochen dagegen und durch weiteres Verdünnen $\text{Pt}_5\text{O}_{11} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ sich abscheidet — für diese letzte Angabe fehlt die Analyse — läßt schon voraussehen, daß die Substanzen kaum einheitlicher Natur und keine reinen Oxyde

¹ *Pogg. Ann.* 28 (1833), 181.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* 3 (1870), 463

³ *Bull. soc. chim.* 46 (1886), 156.

⁴ Vergl. auch ROSENHEIM, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 24 (1891), 2397.

gewesen sein können. In der Tat ist es mir unter den verschiedensten Bedingungen niemals gelungen, auf diese Weise ein reines Oxyd zu erhalten, stets waren die Niederschläge durch basisches Nitrat verunreinigt, waren daher auch mehr oder weniger braun statt gelb und röteten feuchtes Lackmuspapier.

Die Analyse wurde von Prostr in gleicher Weise wie von Topsøe durch Bestimmung des Wassers und des Glührückstandes ausgeführt, die Differenz des Gesamtglühverlustes und des bestimmten Wassers als Sauerstoff gerechnet. Die wechselnden Mengen Nitrat erhöhen den Gesamtglühverlust und damit den Sauerstoffgehalt unkontrollierbar, wie es bei Prostrs Berechnung der Substanz Pt_5O_{11} der Fall gewesen sein mag. So erhielt ich durch Kochen einer sauren klaren konzentrierten Nitratlösung mit wenig Wasser eine Fällung selbst mit 18—19% trockenem Glühverlust, d. h. Gesamtglühverlust weniger Wasser, berechnet auf angewandte Substanz ohne Wasser (Analyse 1 und 2a/b der folgenden Tabelle), während PtO_2 nur einen solchen von 14.1% verlangt.

Ein Teil der Stickoxyde bleibt natürlich, wie auch nachgewiesen wurde, im kondensierten Wasser des Chlorcalciumrohres zurück, den Fehler zum Teil wieder wettmachend. Ein anderer Teil geht aber hindurch, und seine Menge wurde in den folgenden Analysen aus der Zunahme eines vorgelegten Kaliapparates — wechselnd zu etwa 2—4% der Trockensubstanz — bestimmt. Daher können diese Analysen nicht zur Berechnung der Nitratmengen dienen, nicht einmal unter gleichen Umständen konstante Zahlen geben (Analysen 2a und b; 3a und b) und sollen nur illustrieren, wie verschieden die trockenen Glühverluste der verschiedenen Präparate sein und daher bei Unkenntnis ihres Nitratgehaltes wechselnde Oxydstufen vortäuschen können. Aus einer verdünnten Lösung — 2% Nitrat in 2% Salpetersäure — wie sie das Prostrsche Filtrat der ersten Fällung darstellt, fiel beim Erwärmen ein Niederschlag mit 16.6% trockenem Glühverlust (Analyse 3 b), aus einer etwa 1%igen Lösung ein solcher mit 17.55% (Analyse 3a). Die Zunahme des Kaliapparates betrug hierbei 3, 4 und 3.5%, zeigte also keinen Unterschied in der Menge aufgenommener Säure. Im Wasser des Trockenrohres war in beiden Fällen Salpetersäure nachzuweisen. Beim Auskochen des Niederschlages mit salpetersaurem Wasser stieg die Zunahme des Kaliapparates auf 4.4% — immer auf geglühtes metallisches Platin bezogen — (Analyse 3c), so daß das Produkt dadurch sogar nitratreicher geworden zu sein scheint. Selbst bei

der Fällung des Nitrats mit Soda ist das Mitreissen basischen Nitrats unvermeidlich und auch beim Auskochen mit Soda nur sehr langsam von Salpetersäure zu befreien (Analyse 4a und b). Schneller ist dies möglich beim Auskochen mit verdünntem Natron (Analyse 4c), wobei allerdings das Oxydhydrat stark alkalihaltig wird, der Glührückstand von metallischem Platin also alkalisch reagiert. Zieht man jedoch Wasser und zugleich die Säure des vorgelegten Kaliapparates vom Glühverlust jeweils ab, so erhält man mit einiger Annäherung (Analyse 3a, b, c) den trockenen Glühverlust von $\text{PtO}_2 - 14.1\%$ —, wie das bei einem durch Hydrolysieren von Platindioxydnitrat entstandenen Produkt nicht anders zu erwarten war.

Die Niederschläge verhalten sich auch sonst wie das gleich zu beschreibende Dioxydhydrat, insbesondere geben sie den Sauerstoff wie auch das Wasser vollständig nur sehr schwer ab, vor dem Gebläse und im Wasserstoff zwar vollkommen, in Luft und Kohlendioxyd im Verbrennungsofen geglüht aber nur sehr allmählich und unvollkommen. Darauf mögen auch die niedrigeren Glühverluste PROSTS zurückzuführen sein, die ihn zur Aufstellung der Formeln Pt_3O_4 und PtO_2 veranlafsten, während ich nach der Wasserbestimmung stets noch in Wasserstoff glühte und dabei, wegen des vorhandenen Nitrats, für den Sauerstoff nur gröfsere Zahlen als die dem Dioxyd entsprechenden erhielt. Auch das WITTSTEINSche¹ Oxyd, aus Nitrat mit Kalk gefällt, mufs danach noch Nitrat enthalten haben, und dafür spricht auch das von WITTSTEIN beobachtete Verhalten, beim Glühen explodierend, unter Umherschleudern von Substanz sich zu zersetzen, während reines Platindioxyd hierbei ganz ruhig dissoziiert.

Versuch 1. Analyse:	1	2 a	2 b	3 a	3 b	3 c	
Pt-Oxydhydrat aus Nitrat		auf Wasserbad getrocknet		über H ₂ SO ₄ im Vak. getr.		luft- trocken	
Wasser	17.7	11.5	11.4	13.9	14.0	17.9 %	
Trockner Glühverlust . .	19.0	19.1	18.2	17.55	16.6	17.0	
Zunahme d. Kaliapparates				3.4	3.55	4.4	
Tr. Glühverl. wenig. Säure				14.8	14.0	13.9	
		4 a	4 b	4 c	Berechnet für		
				luft- trocken	PtO ₂ . 3H ₂ O	Pt ₃ O ₄ . 9H ₂ O	Pt ₆ O ₁₁ . 11H ₂ O
Wasser	13.0	19.1	18.2	19.26	19.88	19.6 %	
Trockner Glühverlust . .	16.6	16.6	14.1	14.1	9.9	15.3	
Zunahme d. Kaliapparates		1.05	0.8				
PtO ₂ .2H ₂ O hat nur 13.77 % H ₂ O.							

$\text{PtO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hat nur 13.77 % H_2O .

¹ Berz. J. B. 22 (1843), 109.
Z. anorg. Chem. Bd. 40.

Das ist jedenfalls aus den Analysen zu entnehmen, daß hier basische Nitratswechselnder Zusammensetzung vom Platindioxydhydrat vorliegen, daß das Dioxydhydrat durch Hydrolyse nicht nitratfrei sich erhalten, nicht rein auf diesem Wege herstellen ließe, und daß auch die Oxyde der Zusammensetzung $\text{Pt}_3\text{O}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Pt}_5\text{O}_{11} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ nicht zu gewinnen waren. Die Produkte enthalten annähernd $3\text{H}_2\text{O}$, wenn sie lufttrocken waren und sahen ockergelb aus, nur $2\text{H}_2\text{O}$ nach mehrtägigem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure, oder auf dem Wasserbade, und haben dann ein dunkelbraunes Aussehen.

Die gleichen nitrathaltigen Produkte wechselnder Zusammensetzung — trockner Glühverlust 16—19%, mit annähernd drei Molekeln Wasser im lufttrockenen ockergelben Präparat, ungefähr zwei Molekeln in dem bei 100° getrockneten braunen, mit saurer Reaktion und gleicher Löslichkeit in Salzsäure, Unlöslichkeit in Salpetersäure und Schwefelsäure — entstanden bei einem Versuche,¹ ähnlich der Bildung von Blei-, Mangan-² und Palladiumoxyd³ das Platindioxyd durch Elektrolyse einer salpetersauren Platinnitratlösung anodisch zu erhalten. Dieses basische Nitrat war indessen nicht infolge der Elektrolyse, wie etwa das Silberperoxydnitrat⁴ entstanden, sondern durch Hydrolyse als Folge elektrolytischer Zersetzung der Salpetersäure, da es auch kathodisch sich bildete, wenn sich die Platinslösung dort befand. Platindioxyd oder reines Dioxydhydrat konnte ich auf solche Weise nicht erhalten.

Darstellung. Es wurde daher zur Darstellung von Dioxydhydrat auf Grund TOPSÖES kritischer Sichtung früherer Arbeitsmethoden, deren aller gemeinsames Prinzip die Einwirkung von OH' auf PtCl_6'' ist, die FREMYSche Methode gewählt. Es wird demnach Platinchlorid mit reinem $\frac{2}{1}$ -n. Natron im Überschuß einige Zeit gekocht, zur Umwandlung von PtCl_6'' in $\text{Pt}(\text{OH})_6''$, worauf durch Neutralisation der kalten Lösung mit Essigsäure das säureähnliche Platindioxydhydrat, $\text{Pt}(\text{OH})_6\text{H}_2$, sich ausfällen läßt. Es setzt sich hierbei als nahezu weißer, hellgelber Niederschlag ab, der durch Dekantieren gewaschen wird, weil ein Filtrieren der Suspension selbst

¹ L. WÖHLER, Die pseudokatalytische Sauerstoffaktivierung des Platins, Karlsruhe (1901), S. 84.

² WERNICKE, J. B. 1870, 299.

³ F. WÖHLER, Lieb. Ann. 146 (1868), 376.

⁴ Chem. Centrbl. 1896 II, 14 und 1899 I, 12.

durch gehärtete Filter unmöglich ist. Das Absetzen des lichtgelben Schlammes, das mit der Zunahme der Reinheit des Produktes immer zeitraubender sich gestaltet, kann durch Zentrifugieren der Suspension beschleunigt werden. Wird das Oxydhydrat an der Luft oder kurz auf dem Wasserbade getrocknet, so wird der amorphe Niederschlag strohgelb und zerspringt dann beim Berühren mit dem Glasstab plötzlich und lebhaft in lauter kleine Stückchen, wie viele amorphe Niederschläge dies nach dem Trocknen bei Störung der Oberfläche in weniger auffallender Weise tun.

Das Produkt ist frei von Chloriden und entsprechend seiner Herstellung nur noch wenig mit Alkali — 1.3 % Na_2O — verunreinigt, während das Produkt nach DÖBEREINER, erhalten durch Eindampfen des Platinchlorids mit Soda und Ausziehen des Natriumplatinats mit Essigsäure, viel mehr Alkali eingeschlossen enthält, von dem sich der scharf getrocknete Niederschlag auch durch langes Kochen mit Säuren nicht mehr befreien läßt.

Zur Analyse wurde in Kohlendioxyd geglüht, und der Sauerstoff über Kali aufgefangen. Die Substanz färbt sich beim Erwärmen unter Wasserabgabe braun, dann schwarz, worauf Zersetzung eintritt. Die letzten Mengen Sauerstoff gehen, besonders aus alkalihaltigem Oxyd, in Kohlendioxyd äußerst schwer fort, erst bei voller Glut des TECLUSchen Verbrennungsofens. Es wurde deshalb nach dem Glühen in Kohlendioxyd noch in Wasserstoff geglüht, und wenn Gewichtsabnahme des Rückstandes eintrat, diese zum Sauerstoff des SCHIFFSchen Apparates addiert. Der metallische Rückstand wurde gewogen, mit verdünnter Schwefelsäure das vorhandene Alkalikarbonat ausgezogen und das nunmehr reine Platin wieder geglüht und gewogen. Weil trotz Anwendung von geschmolzenem Kaliumnatriumkarbonat im NORBLADSchen Entwickler das Kohlendioxyd nicht luftfrei zu erhalten ist, auch die Oxyde etwas Luft adsorbiert enthalten, wurde der Sauerstoff des SCHIFFSchen Apparates jeweils nach der Ablesung durch Absorption mit Pyrogallol bestimmt, indem der nicht absorbierte Stickstoffrückstand, 0.4 – 0.8 ccm, um $\frac{1}{5}$ vermehrt, als Luft vom zuvor abgelesenen Gesamtvolumen abgezogen wurde.

Versuch 2. Angew. lufttrocknes Platindioxydhydrat: 0.4465 g.

Gefunden: met. Pt: 0.2899; Na_2O : 0.0058 = 1.3 %; O_2 : 0.0471 = 13.97 %; H_2O (aus Diff.) 0.1037 = 23.2 %.

Berechnet für $\text{PtO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: O_2 = 14.1 %, bezogen auf wasser- u. alkalifreies Oxyd; H_2O = 24.12 %.

Solch mit Alkali nur wenig verunreinigter Niederschlag läßt sich nach kurzem Trocknen auf dem Wasserbade, wodurch er in verdünnter Schwefelsäure bereits fast ganz unlöslich wird, durch Auskochen damit von Alkali befreien und ist dann völlig rein, wie das Fehlen jeder alkalischen Reaktion im Glührückstande zeigt.

Wassergehalt und Färbung. **BERZELIUS** erhielt aus Platinchlorid mit Alkalien hellgelbe, mit Karbonaten orangegelbe Niederschläge, und er hält die Rostfarbe des aus Nitrat mit Alkali gewonnenen für die Farbe des reinen Präparates. Das **DÖBEREINERSCHE** aus Platinat und Essigsäure erhaltene Produkt ist braungelb, nach dem Trocknen rostbraun, **WITTSTEINS** Präparat aus Nitrat und Kalk ist umbrabraun. Das **FREMYS**che Hydrat ist nach **TORSÖE**, frisch gefällt, fast weiß, getrocknet nankinfarben.

Alle diese Angaben sind richtig, die verschiedenen Oxyde sind aber nicht durch die wechselnde Darstellung bedingte Modifikationen des Dioxydhydrats, sondern mit Ausnahme des mit viel rotem Natriumplatinat verunreinigten orangefarbenen und des **PROSTTSCHEN**, viel Nitrat enthaltenden gelbbraunen Präparates im wesentlichen dasselbe Dioxyd mit wechselndem Wassergehalt, je nach der Vorbehandlung. Fällt der Niederschlag aus kalter und verdünnter Lösung, so sieht er vollkommen weiß aus, strohgelb fällt er aus heißer, konzentrierter Lösung. Wird der Niederschlag darin gekocht, so wird er allmählich ockergelb — in Gegenwart von Essigsäure darf nicht lebhaft gekocht werden, weil Reduktion des Oxyds zu Metall hierbei eintritt.

Dafs diese Umwandlung auf Verlust an Wasser beruht, zeigt das abfiltrierte, kalt gefällte weisse Produkt. Es wird schon beim Trocknen an der Luft auf dem Filter strohgelb bis nankinfarben und entspricht dann im Wassergehalt nicht mehr völlig der Formel $\text{Pt}(\text{OH})_6\text{H}_2 = \text{PtO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, nach obiger Analyse (Vers. 2) hat es nur 23.2 anstatt 24.1 % Wasser. Das gekochte ockergelbe Präparat entspricht lufttrocken der Formel $\text{PtO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, nach Analyse 4b und c (Vers. 1) hat es 18.2 und 19.1 % anstatt 19.26 % Wasser. — Den gleichen Wassergehalt bei gleicher Färbung hat das Hydrat nach kurzem Trocknen über Chlorcalcium. Bei langem Stehen im evakuierten Schwefelsäure-Exsikkator verliert es mehr Wasser und geht allmählich über rostgelb in umbrafarben über, ohne beim darauffolgenden Kochen mit Wasser wieder gelb zu werden. Ein so behandeltes Präparat entsprach nach fünf Tagen nur noch der Formel

$\text{PtO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — nach Analyse 4a (Vers. 1) hat es 13.0 anstatt 13.7 % Wasser —. Dasselbe Resultat erreicht man durch kurzes Trocknen auf dem Wasserbade. Längeres Trocknen bei 100° läßt es auch die vorletzte Molekel Wasser teilweise verlieren. Das Hydrat färbt sich dabei immer dunkler braun, bis es in Stückchen schließlich tief schwarz ist und kleinen glänzenden Steinkohlenbrocken gleicht, beim Zerreiben aber ein dunkelbraunes Pulver darstellt. Es enthält dann noch an 10 % Wasser¹ — $\text{PtO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ hat nur 7.4 % —. Durch sehr andauerndes Erhitzen auf 100° oder wenig darüber im Ölbade ist der Wassergehalt auf annähernd 7 % herunterzubringen, entsprechend der Formel PtO_3H_2 mit 7.4 % Wasser.

Während aber bis hier der Unterschied der Tension der verschiedenen Wassermoleküle nicht auffallend ist, zeigt das letzte Wassermolekül eine überraschend geringe Tension. Nach zehnstündigem Erhitzen auf 180° enthielt das Oxydhydrat noch 6.3 % Wasser. Nachdem es noch acht Tage hindurch auf 250° erhitzt war, enthielt es noch immer 4.6 % Wasser, gemessen durch direkte Bestimmung des Wassers im Trockenrohr, sieht aber nunmehr auch als Pulver schwarz aus.² Ja selbst nach 24 Stunden Erhitzens auf $410\text{--}445^\circ$, also nach schon beträchtlichem Zerfall der Sauerstoffverbindung — sie enthielt nur noch 8 % Sauerstoff anstatt 14.1 % (Vers. 9b) — vermochten sich in einem Präparat noch 3 % Wasser zu erhalten, die erst mit der völligen Zersetzung verschwinden. Ein anderes Dioxydhydrat (Analyse s. Vers. 2), das 72 Stunden in Sauerstoff auf 400° erhitzt worden war, enthielt noch immer 2.6 % Wasser, obwohl es bereits 2.5 % Sauerstoff verloren hatte.

Versuch 3. Angew.: 0.1682 g; met. Pt: 0.1428; O_2 : 0.0188 = 11.6 % (theoret.: 14.1 %).

$(\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O})$: 0.0066; Na_2O : 0.0022; Diff.: 0.0044 = 2.6 % H_2O .

Es geht aus diesen Zahlen hervor, daß die verschiedenen Färbungen der Oxydhydrate verschiedener Darstellungsmodifikationen nur verschiedenem Wassergehalt zuzuschreiben sind — weiß ist $\text{Pt}(\text{OH})_6\text{H}_2$, ockergelb $\text{PtO}(\text{OH}_4)\text{H}_2$, umbrafarben $\text{PtO}_2(\text{OH})_2\text{H}_2$ und schwarz PtO_3H_2 . Es erhellt ferner daraus, daß

¹ Das orangefarbene viel Platinat haltende Oxyd gibt sein Wasser schwerer ab, behält seine Orangefarbe auf dem Wasserbade unverändert und geht erst bei 150° in ein Pulver von Eisenoxydfarbe über.

² Ein Präparat mit 7 % Na_2O enthielt sogar noch 6.2 % Wasser, nachdem es mehrere Wochen hindurch auf 250° erhitzt worden war

das letzte Molekül Wasser der ursprünglichen Platinsäure unverhältnismäßig schwerer sich entfernen läßt, als die andern, erst bei 200—400°, vollständig aber erst nach völligem Zerfall in Platin und Sauerstoff, also in Kohlendioxyd bei 450°, in Sauerstoff oberhalb 510° (Vers. 9 a u. 11 c).

Löslichkeit. Nach DÖBEREINER ist das Platinoxydhydrat löslich in Alkalien und Säuren, aber unlöslich in Essigsäure, ohne jedoch durch sie aus der Lösung in Natron daraus gefällt zu werden. Nach FREMY-TOPSÖE ist es auch in Essigsäure leicht löslich. Beide Forscher haben recht. Doch ist der Unterschied nicht in der verschiedenen Darstellungsweise zu suchen, sondern im Wassergehalte des Präparates.

DÖBEREINER dampfte Platinchlorid und Soda zur Trockne und zog dann das Alkali mit Essigsäure aus. Es entstand übrigens hierbei ein rostbraunes Pulver, während ich beim Eindampfen auf dem Wasserbade ein ockergelbes Präparat erhielt.¹ Diese wasserärmeren Oxydhydrate zeigen nun ganz hervorragende Unterschiede in der Löslichkeit gegenüber dem weissen wasserreicheren Produkt. Während dieses aus verdünnter heißer Alkalilösung mit Essigsäure nicht ausfällt, also in Essigsäure löslich ist, fällt es kalt, wie beschrieben, aus und ist, nach dem Abgießen der Mutterlauge, in viel Essigsäure auch wieder, wenn auch unvollkommen, löslich, ebenso in Ammoniak, dagegen spielend leicht in Natron, in $\frac{2}{1}$ -n. Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure. Aus diesen beiden letzten fallen, wie bekannt, beim Kochen basische Salze. Ganz anders verhält sich das Hydrat dagegen, wenn es, wie das oben beschriebene Präparat (Vers. 2), lufttrocken und damit strohgelb geworden ist. Es ist dann in Essigsäure unlöslich geworden, $\frac{2}{1}$ -n. Schwefelsäure und Salpetersäure lösen es nur schwer, in Salzsäure aber und Natron ist es noch ziemlich leicht löslich. Das nanking-bis ockergelbe Präparat aber, das nur noch gegen 3 Mol. Wasser hat, ist in $\frac{2}{1}$ -n. Schwefelsäure und in verdünnter Salpetersäure ganz unlöslich geworden, während es von diesen Säuren in konzentrierter Form, ebenso von $\frac{2}{1}$ -n. Salzsäure und von Natron noch mäßig leicht gelöst wird. Ein auf dem Wasserbade getrocknetes,

¹ Bei Anwendung von viel Soda und nicht zu langem Erhitzen, bleibt das gelbe Platinat löslich in Wasser und es fällt daraus mit Essigsäure fast weisses Oxydhydrat aus, ganz vom Aussehen und mit Eigenschaften des FREMYschen Präparates.

rostfarbenes bis braunes Produkt aber, das nur noch gegen 2 Mol. Wasser hat, ist in allen verdünnten und konzentrierten Säuren, aufser in konzentrierter Salzsäure und Königswasser, auch in Natron, ganz unlöslich geworden. Beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure wird es unter weiterer Wasserentziehung schwarz gefärbt und ist dann, wie das noch höher erhitzte Präparat mit nur einem Mol. Wasser, auch in Königswasser und konzentrierter Salzsäure scheinbar ganz unlöslich. Erst nach anhaltendem Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure gelingt die Lösung, um so schwieriger, je wasserärmer das Produkt ist. Sofort in Lösung ist es zu bringen nach seiner Reduktion beim Erwärmen mit Zinnchlorür — langsamer mit Schwefligsäure — durch konzentrierte Salzsäure. Es bildet sich bei dieser Reduktion mit Schwefligsäure die dunkelbraune Platinoschwefligsäure, mit Zinnchlorür die tiefrote Platinozinnverbindung unbekannter Zusammensetzung, die bekanntlich als charakteristisches und scharfes Reagens auf Spuren Platin sehr wertvoll ist, selbst zu kolorimetrischen Bestimmungen dienen kann, auch sonst Interesse heischt und daher gegenwärtig von mir näher untersucht wird.¹

Ganz entsprechend verhält sich das von DÖBEREINER und TOPSÖE als rostbraun bezeichnete Präparat. Hat man das Natriumplatinat nicht zu hoch erhitzt, nur auf dem Wasserbade kurz getrocknet, so daß es nahezu löslich bleibt, so fällt mit Essigsäure daraus, wie aus konzentrierter Lösung auch nach FREMY, ein schwach gelbliches Oxydhydrat mit so großer Oberflächenspannung, so voluminös, daß es, wie jenes glatt durch gehärtetes Filtrierpapier hindurch läuft. Es ist in Mineralsäuren gerade so löslich, wie das FREMYsche weiße Oxydhydrat, in Essigsäure aber zeigt es sich, wie die schwachgelbliche Färbung voraussehen läßt, kaum noch löslich. Ist dagegen das getrocknete Platinat orange, ist es also kaum noch in Wasser löslich, so hinterbleibt beim Ausziehen

¹ Die Reaktion beruht nicht, wie z. B. FRESSENIUS (qualit. Analyse 1895, S. 219) angibt, auf Reduktion von Platinchlorid zu Platinchlorür; denn auch Kaliumplatinchlorür gibt mit Zinnchlorür diese Färbung. Aus der roten, schwach sauren oder neutralen Lösung wird beim Kochen ein rotbrauner, dem Eisenoxydhydrat ähnlicher, flockiger Niederschlag gefällt. Es besteht aus einer Zinnplatin-sauerstoffverbindung mit viel mehr Zinn als Platin, die sich in konzentrierter Salzsäure löst mit roter Farbe und aus der Lösung mit Äther sich ausschütteln läßt. Die Trennung von Zinn und Platin ist nicht ganz einfach, und die Analyse daher noch nicht zum Abschlufs gelangt.

mit Essigsäure ein ockergelbes gut filtrierbares natronhaltiges dichtes Pulver, ein wasserärmeres Oxyd, das, über Chlorcalcium getrocknet, entgegen TOPSÖE, in konzentriertem Ammoniak, in $\frac{2}{1}$ n. Schwefelsäure und Salpetersäure unlöslich, in Natron und konzentrierten Säuren aber noch löslich ist und sich auch sonst wie das FREMYsche bis zur gleichen Farbe getrocknete Präparat verhält. Ich vermute daher, daß von DÖBEREINER und TOPSÖE die Löslichkeitsversuche mit dem frisch gefällten Oxydhydrat vor dem Trocknen, also mit dem Präparate größerer Oberflächenenergie vorgenommen wurden, das sich erst beim Trocknen unter Wasserverlust in das ockergelbe, weniger lösliche Produkt umwandelte.

Beim Lösen des schwarzen schwerlöslichen Platindioxyds in warmer konzentrierter Salzsäure zeigt sich eine merkwürdige Erscheinung. Wird nämlich die Lösung beim Erwärmen im Wasserbade nicht geschüttelt, so bildet sich naturgemäß beim Lösungsbeginn am Boden über dem Oxyd zunächst eine konzentrierte Lösung von Platinchlorid. Schüttelt man danach um, so löst sich in dieser Chlorplatinsäure der Rest des Oxyds nunmehr spielend leicht auf. Es verhält sich also ähnlich wie Kupfer¹, das sich in Salpetersäure erst dann lebhaft zu lösen beginnt, wenn die anfangs nur sehr langsam entstehende Salpetersäure eine gewisse Konzentration erlangt hat. Daß es sich in der Tat so verhält, ist daraus ersichtlich, daß die Lösung erheblich schneller eintritt, wenn man dem Oxyd von vornherein etwas Chlorplatinsäure zufügt, gerade wie sich Kupfer in Salpetersäure, welche Stickoxyde enthält, d. h. in rauchender Salpetersäure sofort stürmisch zu lösen beginnt.

Viel auffallender noch wie beim Platinoxyd ist die Erscheinung beim wasserarmen Platinoxydul, das in konzentrierter Salzsäure ebenso schwer löslich ist. So gelang es mir nicht, wie ich schon früher² mitteilte, das ganz wasserfreie Platinoxydul, welches ich durch direkte Oxydation von Platinschwamm in Sauerstoff erhielt, durch halbstündiges Kochen mit konzentrierter Salzsäure spurenweise in Lösung zu bringen, während dies unschwer nach Zufügung von Spuren Platinchlorür zu erreichen war. Es handelt sich hier offenbar, wie beim Kupfer, um eine in der Art ihrer Wirkung noch aufzuklärende Antokatalyse, d. h. eine katalytische Beschleunigung, deren Ursache, die Spezialkatalysatoren Platinchlorid bzw. -chlorür im

¹ OSTWALD, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 7 (1901), 1001.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* 36 (1903), 3498.

Laufe der Reaktion erst entstehen. Die Frage nach einer Zwischenbildung von leicht reagierendem Oxychlorid, bezw. Oxychlorür des Platins dürfte für eine Deutung dabei zunächst ins Auge zu fassen sein.

Platindioxyd als Oxydationsmittel. Platinoxyd wie Oxydul sind exotherme Oxyde, die also freiwillig unter Verlust an freier Energie sich aus Sauerstoff und Platin bilden müssen, und wie ich zeigte, auch tatsächlich bilden. Ihr Sauerstoff kann daher kein größeres Oxydationspotential besitzen als freier Sauerstoff. Die Geschwindigkeit der Reaktionen ist aber bei solchen Edeloxyden wie bei manchen exothermen Superoxyden viel größer, als bei molekularem Sauerstoff, weil der vielleicht nur langsame Verlauf der Molekelspaltung des Sauerstoffs hier erübrigt. Das Oxydationspotential aber ist dabei naturgemäß *ceteris paribus* um so größer, je schwächer exotherm das Oxyd ist, je edler das Metall, d. h. je weniger Energie zur eigenen Zersetzung von der zu gewinnenden aufzuwenden ist. Daher sind die Platinoxyside vortreffliche Oxydationsmittel, und das Oxydul als die Primärstufe der Platinoxydation, mit dem geringeren Verlust an freier Energie, wiederum ein stärkeres als das Oxyd.

Durch Wasserstoff wird das gelbe Oxydhydrat in der Kälte langsam und allmählich reduziert, zuweilen unter schwachem Erglühen. Beim wasserärmeren schwarzen Oxydhydrat dagegen ist die Geschwindigkeit dieser Reaktion gering, bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht sichtbar, erst wenn schwach erwärmt wird, geht die Reaktion unter lebhafter Feuererscheinung vor sich. Ist dagegen einem wasserarmen Dioxyd etwas Oxydul beigemischt, dadurch, daß man es durch Erhitzen auf 400° zur teilweisen Zersetzung gebracht hat (s. Vers. 9 b), so tritt Reduktion unter Feuerscheinung schon bei gewöhnlicher Temperatur ein, weil Platinoxydul reaktiver ist als Dioxyd. Da Platindioxyd langsam, das entstehende Oxydul sehr schnell reduziert wird, so tritt auch bei wenig aktivem Dioxyd allmählich Reaktionssteigerung ein, bis das an der Oberfläche dabei entstehende metallische Platin die Reaktion zum Schlusse wieder verzögert.

Versuch 4. Es wurde das festgestellt, indem ich 80 ccm Wasserstoff in einer Burette¹ über Quecksilber auf 0.25 g eines Platindioxyds wirken liefs,

¹ Apparatur s. b. L. WÖHLER, Über die pseudokatalytische Sauerstoffaktivierung des Platins, Karlsruhe 1901, S. 61.

das mehrere Wochen auf über 300° erhitzt worden war und nur noch 2.7 $\frac{1}{10}$ Wasser enthielt. Es trat in den ersten Minuten keine sichtbare Reaktion ein, und nach einer halben Stunde war erst eine Abnahme von 3 ccm wahrzunehmen, in der folgenden Stunde aber bereits eine Volumverminderung von 20 ccm, in der nächsten Stunde eine weitere von 5 ccm, worauf die Kontraktion gleichmäßig langsam pro Stunde etwa um 2 ccm fortschritt, bis ein Volumen von insgesamt etwa 50 ccm nach 56 Stunden absorbiert, das Dioxyd alsdann völlig zu Metall reduziert war. Platinoxydulhydrat — 0.2 g — dagegen reagierte äußerst lebhaft mit Wasserstoff, so daß momentan 31 ccm unter Glühen und Sintern des Platins absorbiert wurden, in der folgenden Stunde nur noch 2.7 ccm und darauf auch nach weiteren 12 Stunden nichts mehr. Das restierende Platin war an der Oberfläche völlig metallisch geworden. Das bei 100° getrocknete Oxydul verhält sich vollkommen analog.

Knallgas wird von dem Oxydhydrat mit annähernd zwei Molekeln Wasser oder weniger zur Explosion gebracht, das weiße bis strohgelbe wasserreichere Oxydhydrat drückt infolge Wärmeverbrauch zur Wasserverdampfung die Reaktionstemperatur zu sehr herab, es glüht und funkt unter Dampfbildung nur darin ohne Detonation.

Organische Säuren werden beim Kochen mit Platindioxydhydrat oxydiert, das Oxyd dabei zu metallischem Platin reduziert.

Versuch 5a. Braunes, bei 180° getrocknetes Oxydhydrat wurde 4 Stunden mit $\frac{1}{1}$ n. Oxalsäure bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung — Prüfung mit Kalkwasser — gekocht. 0.0678 g des schwarzen Rückstandes gab beim Glühen in Kohlendioxyd keine Spur Sauerstoff mehr ab.

b. Ein anderes ockergelbes Platinoxydhydrat — auf dem Wasserbad getrocknet — wurde 4 Stunden mit Oxalsäure gekocht und war zum Teil noch unverändert braungelb, zum Teil zu schwarzem metallischem Platin geworden. Ersteres wurde abgeschlämmt. 0.0818 g des schweren Rückstandes ergab beim Glühen keine Gasentwicklung.

c. Schwarzes, ganz wasserarmes Oxydhydrat wird ebenfalls durch langes andauerndes Kochen mit Oxalsäure völlig zu Metall reduziert.¹

Danach ist wohl anzunehmen, daß ein Platinoxyduloxalat — wohl richtiger Platosoxalsäure — als Zwischenprodukt aus ockergelbem reinem Oxyd nicht entsteht, wie DÖBEREINER² angibt, daß

¹ Das wasserreiche gelblich weiße Oxydhydrat wird von $\frac{1}{1}$ n. Oxalsäure beim Kochen zuerst vorübergehend zu dunkelbrauner, weil oxydulhaltiger, Flüssigkeit gelöst, die schnell heller wird, sich oxydiert, aber noch genug Oxydul enthält, um es durch die schwarze Fällung von Platinoxydulhydrat mit Soda nachzuweisen.

² *Pogg. Ann.* 28 (1833), 181.

dieser vielmehr, wie SÖDERBAUM¹ vermutet, das Natriumsalz dieser Säure in Händen gehabt hat, was bei dem von mir nachgewiesenen Alkaligehalt seines Oxyds recht wahrscheinlich ist.

Selbst Essigsäure reduziert beim Kochen unter Kohlendioxydentwicklung das wasserhaltige gelbe und das wasserarme schwarze Oxydhydrat zu absolut sauerstofffreiem Metall, und man darf daher bei der Darstellung des Dioxyds nach dem Zusatz von Essigsäure zur Neutralisation nicht lange oder heftig kochen, weil sich sonst viel Metall abscheidet.

Hydroperoxydlösung reduziert Dioxydhydrat nur sehr langsam, nur bei fortgesetzter Einwirkung unter dauerndem Kochen und Rühren, und zwar sowohl in saurer als alkalischer Lösung. Die Sauerstoffentwicklung hierbei, die beim Dioxyd nur sehr schwach, beim Erwärmen zwar etwas stärker, immerhin aber unverhältnismäßig schwächer ist als beim Oxydul oder Platinmohr, ist in alkalischer Lösung, wie allgemein der Hydroperoxydzerfall, schneller beendet als in saurer. Das wasserreichere weiße und das auf dem Wasserbade getrocknete gelbe Oxydhydrat wirkt auch in alkalischer Lösung nur äußerst schwach zersetzend auf Hydroperoxyd, so daß nach dreistündigem Kochen die Reaktion noch lange nicht beendet war. Das Oxydhydrat war danach in Sauerstoffgehalt und Farbe anscheinend unverändert.

Versuch 6 a. 500 ccm 3 %igen Hydroperoxyds — aus 30-gewichtsprozent. reinstem Präparat (MERCK) — angesäuert mit 6 ccm $\frac{2}{1}$ n. Schwefelsäure — etwa 0.1 % —, liefen langsam unter fortwährendem lebhaftem Kochen und Turbinieren zu einem zuvor auf 180° erhitzt gewesenen schwarzen Oxydhydrat. Darauf wurde noch bis zur völligen Zersetzung des Hydroperoxyds gekocht und gerührt und das Platinoxid nunmehr nach Auswaschen und Trocknen wie gewöhnlich analysiert.

Angew.: 0.1358 g; reines met. Pt: 0.1048; O₂: 0.0131 = 11.12 %; ursprünglich 14.1 % O₂

b. Dem Oxyd wurden 0.6 g Natron hinzugefügt, worauf das heiße Hydroperoxyd unter Kochen in sonst gleicher Weise zulief.

Angew.: 0.1010 g; reines met. Pt: 0.0784; O₂: 0.0109 = 12.2 %; ursprünglich 14.1 % O₂.

c. Ockergelbes Oxydhydrat wurde genau so mit Alkali versetzt und 500 ccm Hydroperoxyd allmählich und heiß unter Kochen und Rühren hinzugegeben und schließlich noch eine halbe Stunde gekocht. Das Oxyd hatte

¹ GRAHAM-OTTO-MICHAELIS, Lehrb. d. anorg. Chemie IV, S. 1183.

dabei unter Alkaliaufnahme — es enthielt etwa 4.5 % Na_2O — Platinoxydnatron gebildet.

Angew.: 0.2142 g; reines met. Pt: 0.1483; O_2 : 0.0236 = 13.5; vorher 14.1 % O_2 .

Dissoziation von Platindioxyd. Es ist bereits früher¹ von mir mitgeteilt worden, daß zwecks Darstellung und Identifizierung des Oxyds, welches ich durch Oxydation von metallischem Platin mit Sauerstoff erhielt, die Temperatur merklicher Zersetzung der Platinoxyde bestimmt werden mußte. Der präziseste Weg hierzu wäre der gewesen, den Dissoziationsdruck der zu vergleichenden Platinoxyde bei verschiedenen Temperaturen zu bestimmen, bei denen das Gleichgewicht zwischen Sauerstoff, Platinoxyd und Platin meßbar ist und aus der Verschiedenheit der Dissoziationsdrucke auf das Verhältnis der Temperaturen merklicher Zersetzung zu schließen. Oder man kann den weniger exakten Weg gehen und bestimmt direkt die Temperatur, bei der unter gleichen Bedingungen — etwa innerhalb einer Stunde bei annähernd gleichen Mengen — eben eine merkliche Zersetzung der Oxyde beginnt.

Die erste Methode ist bei den Oxyden des Platins nicht anwendbar, da der der Zersetzung entgegengesetzte Vorgang, nämlich die Bildung von Oxyd, infolge Sinterns des sich bildenden metallischen Platins, bei der zu diesen Versuchen notwendigen Temperatur mit dem Fortschreiten des Prozesses immer langsamer wird, so daß bei scheinbarer Druckkonstanz der Sauerstoffdruck nicht mehr dem wahren Gleichgewichtsdruck des Oxyds entspricht, sondern diesen beträchtlich übersteigt. Die Temperatur eben bemerkbar werdender Zersetzung wurde deshalb im Kohlendioxydstrome bestimmt, das entweichende Gas über Kali aufgefangen und gemessen. Diese Bestimmung wurde beim Oxydul einmal vergleichsweise auch dadurch ausgeführt, daß das Oxydul im Vakuum geglüht und ein plötzlich ansteigender Druck am Manometer als beginnende Zersetzung gedeutet wurde. Es erwies sich dies aber als weniger zweckmäßig, da das Verdampfen des stets, wie erwähnt, in den unzersetzten Platinoxyden enthaltenen Wassers und seine nur teilweise Kondensation an den kälteren Stellen des Apparates experimentelle Schwierigkeiten darbietet. Die Apparatur und Ausführung wurde bereits beschrieben.²

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36** (1903), 3494.

² l. c. S. 3496, Z. 11 v. o. ist in der Berechnung des Versuchsergebnisses ein Druckfehler stehen geblieben. Es muß heißen: „so ergibt sich, daß bei

Als Resultat wurde dabei festgestellt, daß Platindioxydhydrat sich im Kohlendioxyd schon gegen 300° merklich zu Platinoxydul zersetzt, das unter gleichen Bedingungen erst bei etwa 400° merkliche Gasentwicklung zeigt. Da aber das aus dem Oxydhydrat entstandene und als solches nachgewiesene Oxydul sich langsamer zersetzt als ursprüngliches Oxydulhydrat; das durch Autoxydation von Platin im Sauerstoff entstandene wasserfreie Oxydul aber wieder langsamer als jenes erstere, so wurde früher die Vermutung ausgesprochen, daß dies im verschiedenen Wassergehalt seinen Grund habe. Es erübrigte noch, dafür zahlenmäßige Belege zu geben.

Versuch 7 a. Gelblich weißes Platindioxydhydrat entwickelte, nachdem es unterhalb 350° in Kohlendioxyd 24 Stunden, und unterhalb 450° noch 24 weitere Stunden erhitzt war, und allmählich hierbei, immer langsamer an Gewicht abnehmend, die Hälfte seines Sauerstoffs abgegeben hatte, also ganz aus Oxydul bestand, bei 460° in 7 Stunden nur 5 ccm, d. h. 50 % der noch darin vorhandenen 10 ccm von ursprünglich 21 ccm Sauerstoff. Daß das Platindioxyd hierbei erst zu Oxydul wird und nicht gleich primär in Platin und Sauerstoff zerfällt, dafür ist der Beweis durch Ausfällung des Oxydulhydrats aus der Lösung des halb zersetzten Oxyds schon früher erbracht worden.

Angew.: 0.2862 g = 21 ccm Sauerstoff; $C = 741$ mm, $t = 19.6^\circ$.

Zeit	Temperatur	ccm Sauerstoff	} = 11 ccm 47 % des Oxydsauerstoffs
Nach $2\frac{3}{4}$ Stdn.	305°	2.6	
$2\frac{1}{2}$	315	1.6	
15	345	3	
6	375	1.4	
$2\frac{1}{2}$	390	0.7	
14	410	1.7	
7	460	5 ccm	

7 b. Im Gegensatz hierzu zeigte ein Oxydulhydrat, obwohl es zwischen 392 und 460° bereits zur Hälfte zerfallen war, schon in $1\frac{1}{2}$ Stunde 7 ccm Gasentwicklung, d. h. 50 % des zuvor noch vorhandenen Sauerstoffgehaltes.

Angew.: 0.485 g = 27 ccm Sauerstoff.

Zeit	Temperatur	ccm Sauerstoff	} = 13.5 ccm = 50 % des Sauerstoffs
Nach $2\frac{1}{2}$ Std.	zw. 392—431°	5	
3	431—455	8.5	
$1\frac{1}{2}$	460	7	

420° in etwa 3 Stunden zersetzt waren $\frac{31.0 - 13.5}{92.0 - 13.5} = 23\%$ (anstatt $\frac{310 - 19.5}{860 - 19.5} = 32\%$). Ferner muß es heißen (Z. 8 v. o.): „bei 420° in 2 Stunden 31.0, in weiteren 13 Stunden 86.0 mm“ (anstatt 310 u. 860 mm).

Die Ursache der leichteren Zersetzlichkeit dieses Oxydulhydrats gegenüber dem aus Oxydhydrat entstandenen, ist darin zu finden, daß jenes, ein wasserhaltiges Produkt, zuvor nur 10 Stunden hindurch zwischen 350 und 455° erhitzt worden war und nach den Erfahrungen an andern Platinoxidulpräparaten — s. S. 458, Vers. 6 c — danach noch an 6—7 % Wasser enthielt, während das Platinoxidul aus Platindioxyd nur sehr wasserarm war; denn Platindioxydhydrat gibt sein Wasser viel leichter ab als Oxydul — s. Vers. 11 a —, und es war zudem vorher 48 Stunden hindurch auf 300—450° erhitzt worden.

Um dies direkt nachzuweisen, wurde ein wasserhaltiges Platinoxidulhydrat (Vers. 8a) mit einem wasserarmen Präparat (Vers. 8b) gleichzeitig in Kohlendioxyd auf 390—400° 13 Stunden hindurch erhitzt, und vorher und nachher von beiden Substanzen volumetrisch und durch Analyse des Rückstandes Sauerstoff und Wasser bestimmt. Das Präparat 8a war im Vakuumexsikkator getrocknetes Oxydulhydrat mit dem nach Analyse S. 457, Vers. 1 der Formel $\text{PtO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ entsprechenden Gehalt von Sauerstoff — 7.6 % — und Wasser — 14.4 % —. Präparat 8b war ein Oxydulhydrat — s. S. 458, Vers. 6 c —, das in Sauerstoff zuvor auf etwa 300° 14 Tage hindurch, darauf auf 365° noch 5 Tage und schließlich bei 405° noch 16 Tage lang erhitzt war und dann 7.42 % Sauerstoff und 6.3 % Wasser enthielt. Das Ergebnis war folgendes: Das wasserhaltige Oxydul 8a enthielt nach dem Versuch nur noch 1.0 % Sauerstoff und 2.8 % Wasser, war also fast ganz — zu 87 % — zersetzt. Das wasserarme Präparat 8b dagegen enthielt 7.6 % Sauerstoff und 5.85 % Wasser, war also im Sauerstoffgehalt, wie zu erwarten stand, unverändert. Es sei daran erinnert,¹ daß ganz wasserfreies Platinoxidul aus Platin und Sauerstoff in Kohlendioxyd selbst bei 420° sich völlig unverändert erhielt.

Vers. 8 a. Angew.: 0.1396 g; met. Pt. 0.1340; O_2 : 0.0014 = 1.0 % Sauerstoff.

8 b. Angew.: 0.1537 g; met. Pt. 0.1337; O_2 : 0.0110 = 7.6 % Sauerstoff.
Glühverlust: 0.0200; Differenz: 0.0090 = 5.85 % Wasser.

In Kohlendioxyd oder im Vakuum muß die Zersetzung natürlich leichter von statten gehen als in Luft oder Sauerstoff, und zwar um so abweichender, je oxydierbarer der Rückstand ist, je

¹ l. c. S. 3499.

leichter sich in Sauerstoff ein meßbares Gleichgewicht herstellt. Es wurde daher weißes Platindioxydhydrat einmal in Kohlendioxyd — Vers. 9a —, ein andres Mal in Sauerstoff — Vers. 9b — auf 430° je 24 Stunden hindurch erhitzt und Sauerstoff im Rückstande bestimmt. Dasselbe wurde mit Platinoxydulhydrat — Vers. 10a und b — ausgeführt. Das Resultat war, wie nach der von mir gezeigten Oxydierbarkeit des Platins in Sauerstoff zu erwarten stand, daß das in Kohlendioxyd geglühte Dioxyd mit ursprünglich 14.1% Sauerstoff nur noch 2.3% Sauerstoff enthielt; zu 84% also zerfallen war, das in Sauerstoff geglühte dagegen noch 8.0% enthielt, also noch nicht einmal völlig zu Oxydul — mit 7.6% Sauerstoff — geworden, nur zu 43% zerfallen war. Das Oxydul, in Kohlendioxyd geglüht, war völlig zersetzt, das in Sauerstoff geglühte enthielt noch 3.24% Sauerstoff, war also nur zu 57% zerfallen.

Vers. 9 a. Angew.: 0.2301 g $\text{PtO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; met. Pt: 0.2096; O_2 : 0.0049 = 2.3 % Sauerstoff.

b. Angew.: 0.2309 g $\text{PtO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; met. Pt: 0.2033; O_2 : 0.0177 = 8.0 % Sauerstoff.

10 a. Angew.: 0.5657 g $\text{PtO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; met. Pt: 0.5650; O_2 : 0.0000 = 0 % Sauerstoff.

b. Angew.: 0.5902 g $\text{PtO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; met. Pt: 0.5532; O_2 : 0.0185 = 3.24 % Sauerstoff.

Das Oxydul gibt niedrigere Zahlen als das Oxyd, weil Oxydhydrat, wie erwähnt, viel früher das Wasser abgibt, als Oxydulhydrat, daher bei der Versuchstemperatur viel wasserärmer geworden war und deshalb, wie oben gezeigt, sich langsamer zersetzen muß als Platinoxydul. Daß ein sehr wasserarmes Platinoxydul mit nur 0.7% Wasser sich in Sauerstoff noch langsamer zersetzt als das obige Platinoxydul aus Platindioxyd, bei gleicher oder auch noch höherer Temperatur unter gleichen Umständen noch mehr Sauerstoff enthält, zeigt folgender Versuch.

Vers. 11. Es wurde Platinoxydulhydrat 20 Stunden hindurch bei 225° getrocknet und enthielt dann noch 7.2% Wasser, entsprechend der Formel $\text{PtO} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Alsdann wurde 14 Stunden lang auf 430° und darauf noch 23 Stunden auf 460° in Sauerstoff erhitzt. Es hatte darauf nur noch 6.3% Sauerstoff (anstatt der ursprünglichen 7.6%) aber nur noch 0.7% Wasser.

a. Angew.: 0.1619 g Oxydul; met. Pt: 0.1486; O_2 : 0.0100 = 6.3 % Sauerstoff.

Glühverlust: 0.0112; Differenz: 0.0012 = 0.7 % Wasser.

Dieses sehr wasserarme Präparat wurde darauf 24 Stunden hindurch auf 510° im elektrischen Ofen erhitzt und nahm dabei — durch Gewichtszunahme direkt konstatierbar (0.0349 g auf 1.3881 g Substanz) — 2.5 % Sauerstoff auf, so daß es darnach 8.8 % enthielt — Analyse 11 b ergab 8.6 % —, sich also zum Teil wieder zu Dioxyd oxydiert hatte.

b. Angew.: 0.1564 g Substanz; met. Pt: 0.1389; O₂: 0.0130 = 8.6 % Sauerstoff.

Ob hiermit Gleichgewicht erreicht war, wurde nicht festgestellt. Bei weiterem Erhitzen nämlich auf 560° trat in 24 Stunden völliger Zufall ein.

c. Angew.: 0.4873 g Substanz; met. Pt: 0.4859; O₂: 0.0000 = 0 % Sauerstoff.

Bei erneutem Erhitzen auf 560° war nach 24 Stunden nur noch ein Gewichtsverlust von weniger als 0.15 % wahrnehmbar, vielleicht von Spuren noch vorhandenen Wassers herrührend. Wurde die Temperatur nunmehr wieder auf 510° heruntergebracht, so trat trotzdem keine Sauerstoffaufnahme in 24 Stunden wieder ein, und ebensowenig in der gleichen Zeit bei 470°. Es liegt das, wie ich schon früher nachwies¹ und oben erwähnte, an dem Einfluß der Verteilung, die bei dem gesinterten Platin nach dem Erhitzen auf 560°, besonders an der Oberfläche, nur sehr gering ist. Wurde die Oberfläche durchstoßen und die Platinmasse aufgelockert, so war bei 510° wenigstens spurenweise Oxydation wahrzunehmen. Es wurden dann von 0.6 g in 24 Stunden 1.5 mg Sauerstoff aufgenommen.

Daraus geht hervor, daß wasserfreies Platinoxydul in Sauerstoff bei 510° jedenfalls noch beständig ist, daß man daher seine Darstellung aus möglichst fein verteiltem Schwamm und Sauerstoff am besten bei dieser Temperatur vollzieht, daß man aber 560° dabei nicht überschreiten darf. Es wurde das direkt an Platinschwamm geprüft, der in Sauerstoff erhitzt und darauf gewogen wurde. 2.67 g Schwamm, völlig wasserfrei, nahmen dabei in 24 Stunden bei 510° schon 15 mg (= 0.6 %) Sauerstoff auf — die weitere Oxydation geht dann freilich um so langsamer vor sich, je länger bereits erhitzt worden war —, um nach 24 Stunden bei 560° wieder 15 mg zu verlieren. Eine nach dem Erkalten wägbare Sauerstoffaufnahme konnte nach jeweilig 24 stündigem Erhitzen bei 610, 635, 720, 780 und 975° nicht mehr ermittelt und auch nach obigem nicht erwartet werden. Die von BODLÄNDER² jüngst gelegentlich beobachtete Absorption von Sauerstoff durch Platindraht, bei 700—900°, unter Dunkelfärbung des Drahtes, ist, wie BODLÄNDER schon selbst anmerkt, nicht auf Rechnung des von mir aus Platin und Sauerstoff hergestellten Platinoxyduls zu setzen, das in Sauerstoff ja schon bei 560° zerfällt. Es scheint, daß vielleicht bei höherer Temperatur ein endothermes Oxyd sich bildet,

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36**, 3493.

² *Zeitschr. f. Elektrochem.* **9** (1903), 790.

das beim Erkalten wieder zerfällt. Damit würde der von mir konstatierte Mangel an Gewichtszunahme und BODLÄNDERS Angabe über die Reaktionsunfähigkeit solchen Platins gegen Schwefeldioxyd nach dem Wiedererkalten zu erklären sein. Die Dunkelfärbung so vorbehandelten Platindrahtes aber wäre dann nur die Folge einer Auflockerung des Platins infolge Zerfall des endothermen Oxyds.

Ganz ähnliche Verhältnisse walten beim Palladium ob. Es oxydiert sich in Sauerstoff bei 810° schon in einer Stunde zu mehr als 80% Palladiumoxydul, PdO , das entstandene Oxydul zerfällt in einer Sauerstoffatmosphäre wieder bei 850° , genau wie das aus Chlorür hergestellte Oxydul. Bei höherer Temperatur nimmt Palladium, wie das Platin, an Gewicht nicht zu, wenigstens nach dem Erkalten nicht feststellbar. Doch weist man aber, daß geschmolzenes Palladium, also bei etwa 1400° , viel Sauerstoff aufnimmt und diesen beim Erkalten wieder unter „Spratzen“ entläßt, welche Erscheinung Palladium noch stärker zeigt als Silber. Es soll über diese Verhältnisse am Palladium und Silber in einer bald beendeten Untersuchung eingehend berichtet und nur ihr Zusammenhang mit der Oxydierbarkeit des Platins jetzt schon betont werden, um dies Gebiet mir noch einige Zeit zu wahren.

Platindioxyd. Wie bereits erwähnt, läßt sich, entgegen allen Literaturangaben, Platindioxydhydrat nicht ohne Zersetzung völlig entwässern. Die Anregung BERZELIUS¹, aus Platinnitrat durch Erhitzen wasserfreies Platindioxyd möglicherweise zu gewinnen, erledigt sich dadurch, daß Nitrat erst aus Oxydhydrat und Salpetersäure durch Eindampfen im Vakuum dargestellt wird, wasserhaltig ist und daher nicht ohne Zersetzung entwässert werden kann. Ein käufliches Nitrat wurde 35 Tag ehindurch auf $250\text{--}280^{\circ}$ erhitzt und war in den letzten 10 Tagen im Gewicht völlig konstant geblieben. Es war dann frei von Salpetersäure — Prüfung der Sodaabkochung mit Diphenylamin —, enthielt aber noch 7.5% Na_2O , bezogen auf wasserfreies Oxyd, das sich jedoch hierauf, wie ich fand, durch anhaltendes Kochen mit verdünnter Schwefelsäure völlig ausziehen läßt, und 6% Wasser. Im übrigen war das Produkt aber rein, und es verhält sich in seinen Eigenschaften — schwarzes Aussehen, äußerst geringe Löslichkeit u. s. w. — völlig analog dem gleicherweise vorbehandelten weißen Platindioxydhydrat. Bei andauerndem Kochen selbst mit konzentrierter Salzsäure gehen nur

¹ *Schweigg. Journ. f. Chem. u. Phys.* 7 (1813), 58.
Z. anorg. Chem. Bd. 40.

geringe Spuren in Lösung, nachweisbar durch Gelbfärbung mit Zinnchlorür.

Vers. 12. Angew.: 0.3841 g Substanz; met. Pt: 0.2874 g; O₂: 0.0461 = 13.82 % (theroet. für PtO₂: 14.1 %).

Na₂O: 0.0269 = 7.5 %; Glühverl.: 0.0698; Differenz: 0.0287 = 6.2 % Wasser.

II. Platintetroxyd, Pt₃O₄.

Platintetroxyd wurde von JÖRGENSEN¹ dargestellt durch Erhitzen von Natriumplatinchlorid mit Soda bis eben zum Schmelzen, Ausziehen der Schmelze mit Wasser, darauf mit Salpetersäure, schließlich mit Königswasser, zur Entfernung des Platins, bis der Auszug nicht mehr gelb gefärbt ist, und das Produkt wurde nach dem Auswaschen mit Wasser bei 110° getrocknet. Der Sauerstoff, als Glühverlust durch Wägung des Platinrückstandes nach dem Glühen vor dem Gebläse bestimmt, entsprach in zwei Analysen der Formel Pt₃O₄, unter der Voraussetzung, daß die Substanz einheitlich aus reinem Oxyd bestand. Wie schon einleitend bemerkt wurde, sind diese Voraussetzungen unzutreffend.

Verfährt man nach diesen Angaben, so erhält man, nach dem Auszug mit Wasser, verdünnter Salpetersäure und Salzsäure etwa ein Drittel des angewandten Platins als einen dunkelbraunen Schlamm, von dem wieder ein großer Teil in Königswasser (metallisches Platin) löslich ist. Das vollständige Ausziehen löslicher Produkte ist jedoch sehr schwer. Auch wenn der Auszug mit Königswasser nicht mehr gelb gefärbt ist, kann man trotz weiterer 25 Auskochungen mit Königswasser immer noch Platin im Filtrat nachweisen, indem man eindampft, mit Wasser aufnimmt durch ein gehärtetes Filter dekantiert und Zinnchlorür hinzufügt. Die Färbung ist dann allerdings nicht mehr rot, aber noch deutlich gelb. Läßt man das Präparat an der Luft einige Tage stehen, so oxydiert sich das darin noch vorhandene metallische Platin und wird darauf wieder in Salzsäure wenig löslich.

Außerdem enthält das so vorbehandelte Präparat noch 4—5% Na₂O, das auch durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure nur um weniger als 1/2 % zu verringern war (Vers. 4c). Ferner enthielt die Substanz noch immer, wie die Platinoxide allgemein, sehr schwer entfernbare Wasser. Der Sauerstoffgehalt aber ist je nach

¹ *Journ. prakt. Chem.* [2] **16** (1877), 345; s. a. BERZELIUS, *J. B.* **9** (1830), 111 und CLAUS, *Journ. prakt. Chem.* [1] **39** (1846), 90.

der bei der Darstellung angewandten Temperatur wechselnd. Wurde die Temperatur der Schmelze nach Vorschrift recht niedrig gehalten, so erhielt man Präparate von der Zusammensetzung des Dioxys mit 14.0% Sauerstoff (berechnet für PtO_2 : 14.1%) und mit 3—5% Wasser (Vers. 1—3). Wurde die Schmelze absichtlich höher erhitzt, so entstand ein Produkt, annähernd von der Zusammensetzung des Oxyduls mit 8.4—8.5% Sauerstoff (berechnet für PtO : 7.6%), mit noch 1% Wasser (Vers. 4), bei einem Versuch gar nur 7.1% oder Sauerstoff (Vers. 5).

Die Substanz gibt nur schwer ihr Wasser ab. Nach fünfständigem Trocknen bei 120° enthielt ein Präparat noch ca. 5% Wasser, als Tröpfchen beim Glühen sichtbar (Vers. 3). Nach 50ständigem Trocknen enthielt es noch 2.2% (Vers. 1b). Der Sauerstoff geht, wie bei alkalihaltigem Platinoxid allgemein, in Kohlendioxid geglüht, nur sehr schwer und unvollkommen fort (Vers. 1a), und beim darauffolgenden Glühen im Wasserstoff, oder wenn sehr heftig vor dem Gebläse geglüht wird, werden noch 1.6—2% abgegeben, wie bei Versuch 1b, 2 und 3 besonders festgestellt wurde.

Versuch:	1 a	1 b	2 a	2 b	3 a
Wasser:	3.5	2.2	3.3	—	5.2 %
Sauerstoff:	12.13 (i. CO_2 geglüht)	13.75	13.45	13.52	—

Vers. 3 b: Angew.: 0.3198 g; met. Pt: 0.2611; O_2 : 0.0426 = 14.03 %.

H_2O (direkt bestimmt): 0.0161 = 5.0 %.

Analyse 3 a verunglückte, bevor konstantes Gewicht vor dem Gebläse erreicht wurde. Bei Versuch 4 wurde eine Bestätigung der autokatalytischen Lösungsbeschleunigung des Platinoxiduls in Salzsäure beobachtet. Nachdem 35 mal mit Königswasser je 4—6 Stunden ausgekocht war, so daß kaum noch Spuren in Lösung gingen, wurde mit konzentrierter Salzsäure erwärmt, und nun löste sich von dem Rückstande noch über die Hälfte zu der dunkelbraunen Lösung von Platinchlorür. Der Rest, jedenfalls wasserärmer und unlöslicher, war nicht mehr braun und schlammig, sondern tiefschwarz und pulverig. Er wurde mit Königswasser und dann mit Wasser ausgewaschen, bei 110° getrocknet und analysiert.

Vers. 4 a. Angew.: 0.2682 g; met. Pt: 0.2321; Na_2O : 0.0124 = 4.6 %; O_2 : 0.0217 = 8.55 %.

Vers. 4 b. Angew.: 0.2478 g; met. Pt: 0.2154; Na_2O : 0.0102 = 4.2 %; O_2 : 0.0197 = 8.37 %.

Vers. 4 c. Angew.: 0.2312 g; mit konz. H_2SO_4 erwärmt; Na_2O : 0.0098 = 4.0 %; H_2O (direkt bestimmt): 0.0024 = 1.04 %.

Vers. 5. Angew.: 0.1960 g; met. Pt: 0.1329; H_2O : 0.0029 = 2.0 %; O_2 : 0.0102 = 7.13 %.

JÖRGENSEN erhielt einen Sauerstoffgehalt — 9.6 und 9.7% —, der zwischen demjenigen des Dioxys — 14.1% — und Oxydul —

7.6% — liegt, aber noch höher als derjenige der Analyse 4 — 8.5% — ist. Bei der Bestimmung des Gewichtsverlustes hat JÖRGENSEN den Wassergehalt von 1—2% mit als Sauerstoff erhalten. Das vorhandene Alkali hat andererseits bei seiner Berechnung den Sauerstoffgehalt um wenig, nur um 0.5% bei 5% Alkali, herabgedrückt. Die beiden Fehler können daher nicht sehr ins Gewicht fallen, da sie sich nahezu aufheben. Es muß also angenommen werden, daß nur zufällig das JÖRGENSENSCHE Produkt einen Glühverlust hatte, der dem Platintetroxyd entsprach, daß es aber tatsächlich nur ein Gemenge aus Oxydul und Dioxyd mit Oxyd-natron und etwas Wasser darstellte.

Von vornherein ist anzunehmen, daß beim Schmelzen von Natriumchloroplatinat mit Natriumkarbonat und Auskochen der Schmelze mit Säure Platindioxydhydrat, bezüglich das Natriumsalz desselben, das Platinat entsteht, wie das auch Versuch 1—3 bestätigt. Beim höherem Erhitzen muß dieses jedoch zerfallen, und es ist oben gezeigt worden, daß Platinoxid viel früher zerfällt als Oxydul. So mag es kommen, daß bei höherer Temperatur mehr Oxydul, bei niederer fast nur Dioxyd entsteht, JÖRGENSEN aber ein Oxyd mittlerer Mischung erhielt. Die von JÖRGENSEN beschriebene Unangreifbarkeit des fraglichen Produkts in allen Säuren, auch in Königswasser, im Verein mit seiner schweren Sauerstoffabgabe und oxydierenden Wirkung gegen Ameisensäure und Leuchtgas oder Wasserstoff, konnten leicht zu der Annahme führen, daß hier ein neues Oxyd vorliegt, da nach den widerspruchsvollen Literaturangaben die anderen Oxyde löslich sind und den Sauerstoff leicht abgeben. Wie bereits beim Platindioxydhydrat bemerkt wurde und beim Oxydul noch weiter ausgeführt werden soll, zeigen die wasserarmen Präparate dieser beiden Oxydationsstufen, abweichend von den frischgefällten, die gleichen Eigenschaften wie das von JÖRGENSEN erhaltene Produkt, was dem verdienstvollen dänischen Forscher damals nicht bekannt sein konnte. Ebenso wenig konnte JÖRGENSEN die höchst merkwürdige Gegenwart von 5% Alkali und die damit im Zusammenhange stehende langsame Sauerstoffabgabe in einem mit Königswasser oft ausgekochten Platinoxid vermuten, auf deren Spur erst die Abweichung der vorliegenden Resultate von denen JÖRGENSENS führte.

Die im elektrischen Ofen ermittelte Zersetzungstemperatur von Präparat 4 in Kohlendioxyd ist die eines wasserarmen und alkali-haltigen Platinoxids. Entsprechend einem geringen Oxydgehalt ist

bei 340° eine geringe Zersetzung wahrzunehmen, die alsbald aufhört und erst oberhalb 460° wieder merklich einsetzt. In Sauerstoff ist das Produkt bei 340° ganz beständig, und sein Gewicht blieb sechs Tage lang völlig konstant. Es gab weder Sauerstoff ab, noch nahm es solchen auf. So ist also anscheinend ein Gleichgewicht vorhanden zwischen 86% Platinoxydul und 14% Platindioxyd, wie es in gleicher Weise bei 300° besteht in einem Platinoxydulhydrat mit 8.6% Wasser und 8.5% Sauerstoff, welches drei Tage hindurch konstantes Gewicht zeigte — s. S. 458, Ver. 9b.

Der sichtbare Nachweis, daß das Präparat 4 Platinoxydul enthält, konnte dadurch erbracht werden, daß es durch Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 300° sich lösen ließ unter Abscheidung von Platin, genau wie sich Platinoxydul, unter teilweiser Zersetzung zu Platinchlorid und metallischem Platin, in Salzsäure löst. Aus der dunkelrotgelben Lösung läßt sich durch Kochen mit Soda schwarzes Oxydulhydrat fällen, mit Chlorkalium das Kaliumchloroplatinat nachweisen.

III. Platinsesquioxyd, Pt_2O_3 .

DUDLEY¹ erhielt jüngst dieses Oxyd durch Erhitzen von Platinschwamm mit Natriumperoxyd bis zum Schmelzen, Ausziehen der grüngelben Schmelze mit Wasser, mit Essigsäure, verdünnter Schwefelsäure und durch Trocknen des Oxyds über Chlorcalcium.

Es ist nach seinen Angaben unlöslich in Schwefelsäure, Salpetersäure und verdünnter Salzsäure und löst sich in konzentrierter Salzsäure zu Platinchlorid, ebenso, aber langsamer, in Königswasser. Es geht bei 450° in wasserfreies Oxyd, Pt_2O_3 , über. Sauerstoff und Wasser entsprechen nach zwei Analysen der Formel $Pt_2O_3 \cdot 2H_2O$.

Auch DUDLEY hat den Sauerstoff nicht direkt gemessen, sondern neben Wasser nur den Glührückstand gewogen, den er für reines Platin hielt, und aus der Differenz den Sauerstoff bestimmt. Das nach seinen Angaben erhaltene ockergelbe Pulver, das durch sein Aussehen Platinoxydhydrat vermuten ließ, machte nach den Erfahrungen bei der Darstellung des Oxydhydrats und nach der Bildungsweise des fraglichen Oxyds die Gegenwart von Alkali in ihm wahrscheinlich. In der Tat ließen sich in dem genau nach der

¹ *Amer. Chem. Journ.* 28 (1902), 59. LEIDIÉ und QUEENESSEN, *Bull. soc. chim. Paris* 27 (1902), 179 erhielten dagegen, unabhängig und gleichzeitig, beim Schmelzen von Schwamm mit Natriumperoxyd nur Natriumplatinat.

Vorschrift hergestellten Produkt noch fast 2 % Na_2O nachweisen, welches selbst durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure nicht entfernt werden kann (Vers. 1e und f).

Die Sauerstoffbestimmungen wurden wie bei den früheren Analysen der Oxyde durch Erhitzen der Substanz im Teclu-Ofen im Kohlendioxyd und durch Auffangen des entwickelten Sauerstoffs im SCHIEFSchen Apparat ausgeführt. Der gefundene Sauerstoff wurde, wie immer, berechnet auf die Summe von Sauerstoff und geglühtem, von Alkali befreitem Platin. Der Wassergehalt wurde durch Erhitzen im Luftstrome und Auffangen des entweichenden Wassers im Chlorcalciumrohr bestimmt (Vers. 1f).

Fünf Analysen ergaben, auf wasserfreies Oxyd bezogen, 14 % Sauerstoff im Durchschnitt (Vers. 1a—e). Dioxyd enthält 14.1 %, Sesquioxyd aber nur 10.97 %. Demnach ist das Produkt nach DUDLEY kein Sesquioxydhydrat, sondern ein Hydrat des Platindioxyds.

Mehrere Wasserbestimmungen ergaben 9.6 % Wasser. Der Formel $\text{PtO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ entsprechen 7.6 %, der Formel $\text{PtO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 13.77 %. Die Substanz entsprach daher der Zusammensetzung eines etwas über 100° getrockneten Dioxydhydrats, durch etwas Natriumplatinat verunreinigt.

Versuch	1.	Angew.	met. Pt	Sauerstoff	Na ₂ O	H ₂ O
a)	0.2330	0.1788	0.0300 = 14.3 %	—	—	
b)	0.2373	0.2213	0.0362 = 14.1 %	—	—	
c)	0.2832	0.2184	0.0347 = 13.77 %	—	—	
d)	0.3811	0.2963	0.0475 = 13.7 %	—	—	
e)	0.2298	0.1755	0.0284 = 13.9 %	0.0045 = 1.95 %	—	
f)	0.2114	—	—	0.0038 = 1.8 %	0.0195 = 9.6 %	

In konzentrierter Salzsäure löst sich die Substanz beim Erwärmen erst nach 48 Stunden völlig, und zwar auch in einer Kohlendioxydatmosphäre, zu Chlorplatinsäure, fällbar durch Kaliumsalze. Von Essigsäure wird es beim Kochen völlig zu Metall reduziert. Von dem früher beschriebenen frisch gefällten Platindioxydhydrat unterscheidet es sich nur durch die schwerere Löslichkeit in Salz-, Schwefel- und Salpetersäure und durch die dunklere Farbe. Diese Eigenschaften, die von DUDLEY als charakteristisch für Sesquioxydhydrat angesehen wurden, hat es indessen mit dem bei über 100° getrockneten Dioxydhydrat gemein. Sie resultieren aus dem geringen Wassergehalt, den das Präparat infolge seiner pyrogenen Entstehungsweise besitzt. Auch die von DUDLEY festgestellte Be-

ständigkeit auf dem Wasserbade — ich fand, daß es auch bei 110° erst in 8 Stunden nur 0.4% Wasser verlor, — sowie das Zurückbleiben von etwa 2.4% Wasser noch bei 385° entspricht ganz dem beschriebenen Verhalten von Platindioxydhydrat. Der Übergang in wasserfreies Sesquioxyd nach DUDLEY bei 450° hängt vielleicht zusammen mit dem beschriebenen allmählichen Zerfall von Platindioxyd in Oxydul und Metall.

DUDLEY hat jedoch auch beim Hydrat weniger Sauerstoff gefunden als dem Dioxydhydrat entspricht. Es mag das darin seinen Grund haben, daß auch er die Schmelze über die Zersetzungstemperatur hinaus erhitzte, so daß aus dem Dioxyd, ähnlich wie bei der Bildung des vermeintlichen Tetroxyds, Pt_3O_4 , ein teilweiser Zerfall in Oxydul und Sauerstoff stattfand, so daß zufällig der für Sesquioxyd theoretische Sauerstoffgehalt resultierte, wie bei JÖRGENSENS Präparat ein dem Tetroxyd entsprechender. Ferner geht das Austreiben des Sauerstoffs, bei Gegenwart von Alkali, in Luft, wie DUDLEY das tat, quantitativ nur bei sehr hoher Temperatur vor sich, so daß sich leicht geringerer Gewichtsverlust und größerer Rückstand, die Rechnung daher weniger Sauerstoff ergibt. In der Tat habe ich einmal bei Ausführung der Analyse nach DUDLEYS Vorschrift nur 12.6% Sauerstoff erhalten anstatt der zu erwartenden 14.1% .

Schon BERZELIUS¹, versuchte ein Platinsesquioxyd darzustellen durch Glühen von Platinpulver mit Salpeter und Kali und erhielt dabei ein graugrünes Oxyd, das ihm weder oxyd- noch oxydulähnlich erschien, immer metallisches Platin enthielt und sich in Salzsäure sehr schwer löste. Er hat, wie aus vorstehenden Untersuchungen erhellt, ein Gemisch von Oxyd und Oxydul in Händen gehabt, und er bestätigt dieses bei einem ähnlichen andern Versuch zur Darstellung des Sesquioxyds, welcher der JÖRGENSENSchen Darstellung von „Tetroxyd“ sehr nahe kommt. BERZELIUS schmolz Kaliumchloroplatinat mit Kali — JÖRGENSEN nahm das Natriumsalz und Soda — zusammen und erhielt ein in Schwefelsäure und konzentrierter Salzsäure unlösliches Oxyd, das stets Alkali enthielt, dessen Sauerstoffgehalt aber von der Dauer und Stärke des Erhitzens abhing. Es enthielt stets mehr Sauerstoff als dem Sesquioxyd entspricht, und BERZELIUS nimmt an, daß dabei reines Dioxyd oder ein Gemisch von Dioxyd und Oxydul entsteht. Wie ich gezeigt habe, wird in der Tat hier beides erhalten.

¹ J. B. 9 (1830), 110; s. auch HIRTSCH, Pogg. Ann. 72 (1847), 481.

Es ist somit auch das Sesquioxyd, Pt_2O_3 , und sein Hydrat aus der Literatur zu streichen, dessen Nichtexistenz übrigens schon BUNSEN Veranlassung gab zu seiner erprobten Trennungsmethode der Platinmetalle voneinander.

IV. Platinoxydul, PtO , und Hydrat.

Die Darstellung des Oxydulhydrats aus Platinchlorür und Kali liefert nach BERZELIUS¹ und LIEBIG² kein natron- und chlorfreies Produkt. J. THOMSEN³ dagegen erhielt aus Kaliumplatinchlorür und Natron ein Präparat, das frei von diesen Verunreinigungen ist, was allerdings MOND, RAMSAY und SHIELDS⁴ neuerdings wieder nicht bestätigt finden konnten. Abgesehen indessen von einer DÖBEREINERSchen⁵ Angabe über die Menge Kohlensäure, welche Platinoxydul aus Ameisensäure zu entwickeln vermag, die also zur Berechnung der Oxydul-Sauerstoffmenge dienen kann, finden sich nirgends Analysenzahlen über die Zusammensetzung dieser Verbindung. MOND, RAMSAY und SHIELDS deuten gelegentlich nur an, daß sie stets viel mehr Sauerstoff fanden, als der Formel PtO entspricht, ohne dafür den Grund angeben zu können.

Bezüglich der Löslichkeit berichtet BERZELIUS, daß Platinoxydul in verdünnter Schwefelsäure löslich ist, während es nach THOMSEN von Oxyssäuren, außer Schwefligsäure, nicht angegriffen wird. Nach BERZELIUS zerfällt es beim Lösen in Salzsäure zu Platinchlorid und Platin. Nach THOMSEN dagegen löst es sich glatt darin auf. Schließlich wird als Farbe des Platinoxyduls von DÖBEREINER „violett“, von BERZELIUS „grau“ angegeben, von COOPER „schwarz“, so daß Darstellung, Zusammensetzung und Eigenschaften einer gründlichen Nachprüfung und Ergänzung bedürfen.

Darstellung. Durch Kochen des in prächtigen Kristallen käuflichen Kaliumplatinchlorürs mit der theoretisch berechneten Menge reinem Natrons — $\text{PtCl}_4'' + 2\text{OH}' = 4\text{Cl}' + \text{Pt}(\text{OH})_2$ — erhält man nach THOMSENS Vorschrift den schwarzen Niederschlag auf die allerbequemste Weise. Er wird, wie ich fand, sehr leicht, insbesondere in frisch gefällttem Zustande, durch den Luftsauerstoff oxydiert.

¹ *Schweigg. Journ.* 7 (1813), 58.

² *Pogg. Ann.* 17 (1829), 108.

³ *Journ. prakt. Chem.* [2] 15 (1877), 299.

⁴ *Zeitschr. phys. Chem.* 25 (1898), 684.

⁵ *Pogg. Ann.* 28 (1833), 181.

Die Fällung, sowie das darauffolgende Auswaschen mit Wasser, muß daher im Kohlendioxydstrome in möglichst kurzer Zeit ausgeführt werden. Es geschah in dem früher¹ beschriebenen Gläschen. Da das nahezu ausgewaschene, sehr fein verteilte Oxydulhydrat sich nur sehr langsam absetzt, so muß man lieber mit etwas Verlust arbeiten und vor dem völligen Absetzen dekantieren, um ein oxydfreies Oxydul zu erhalten. Das Arbeiten in Kohlendioxyd hat den weiteren Vorzug, daß die geringe Menge Platinoxydulnatron zersetzt und dadurch das Natron aus der Fällung entfernt wird, und ferner den, daß die geringe Menge Natronüberschuß als Soda beim Kochen die Spuren Chlorid herauszunehmen vermag. Getrocknet wird der Niederschlag zweckmäßig in einem zuvor mit Kohlensäure gefüllten und evakuierten Exsikkator.

Ein so dargestelltes Präparat erwies sich vollkommen frei von Chlorid und Natron — der Glührückstand reagierte nicht alkalisch —. Bei nicht zu langem Auswaschen in Kohlendioxyd ist das Oxydul auch kohlenstofffrei, vorgelegtes Kalkwasser wird nicht getrübt beim Erhitzen des Oxyduls mit Schwefelsäure in einem Luftstrome, während andererseits mit der Zeit wachsende kleine Mengen — 1—2% — durch das Platinoxydulhydrat absorbiert werden, bestimmt durch einen vorgelegten Kaliapparat (Vers. 2a, b, c). Zwei Analysen, in gleicher Weise ausgeführt und berechnet wie die des Dioxyds, ergaben den theoretischen Sauerstoffgehalt von 7.6%. Der gefundene Wassergehalt von 14.35% entspricht annähernd der Formel $\text{PtO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (berechnet 14.6%) — Vers. 1a und b —.

Stellt man das Oxydulhydrat ohne die genannte Vorsicht bei freiem Luftzutritt dar, so erhält man durch Autoxydation Präparate mit meist über 9% Sauerstoff anstatt 7.6 — Vers. 3a und b und 4a —. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade steigt der Sauerstoffgehalt auf über 10% — Vers. 4b und c — und nimmt bei steigender Temperatur andauernd, aber immer langsamer zu, so daß er nach mehreren Wochen Erhitzens bis allmählich auf 350° über 11% beträgt — Vers. 5a und b —.

Vers. 1 a. Angew.: 0.3246; met. Pt: 0.02567; O_2 : 0.0211 (direkt best.) = 7.56%; H_2O : 0.0468 (aus d. Diff.) = 14.4%.

Vers. 1 b. Angew.: 0.4297; met. Pt: 0.3416; O_2 : 0.0282 (aus d. Diff.) = 7.64%; H_2O : 0.0599 (direkt bestimmt) = 14.3%.

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 36 (1903), 3484.

Vers. 2 a. ¹	Angew.: 0.2379; CO ₂ : 0.0054 = 2.3 %.
Vers. 2 b.	Angew.: 0.3157; CO ₂ : 0.0065 = 2.1 %.
Vers. 2 c.	Angew.: 0.3657; CO ₂ : 0.0077 = 2.1 %.
Vers. 3 a. ¹	Angew.: 0.2072; met. Pt: 0.1703; O ₂ : 0.0185 = 9.8 %.
Vers. 3 b.	Angew.: 0.2265; met. Pt: 0.1882; O ₂ : 0.0197 = 9.5 %.

Versuch:	4 a	4 b	4 c	5 a	5 b
Wasser:	13.1	11.5	10.8	1.8	1.7
Sauerstoff:	9.4	10.7	10.5	11.3	11.6

auf d. Wasserbad getr. auf 350° erhitzt

Wassergehalt: Das Hydratwasser wird nur sehr schwer abgegeben und bei höherer Temperatur, anscheinend um so schwerer, je weniger das Oxydul zu Dioxyd geworden ist, welches sein Hydratwasser leichter abgibt als jenes. Es enthielt ein Oxydul noch 13.4% Wasser neben 8.5% Sauerstoff, nachdem es mehr als zwei Tage auf dem Wasserbade erhitzt war, so daß es hierbei nur wenig Wasser verlor (Vers. 6a). Nach dem Erhitzen auf 250—300°, 14 Tage hindurch, enthielt dieses Präparat noch 8.4% Wasser und 8.5% Sauerstoff. Es war in den letzten drei Tagen völlig gewichtskonstant gewesen, anscheinend ein Gleichgewicht zwischen 86% Oxydul und 14% Dioxyd (Vers. 6b). Beim Erhitzen jedoch auf 350° trat eine fernere Gewichtsabnahme ein und ebenso nach 14 weiteren Tagen Erhitzens auf etwa 400°. Das Oxydul hatte dann aber bereits den ganzen Oxydsauerstoff verloren, es war zu reinem Oxydul geworden mit 7.4% Sauerstoff, hatte aber noch 6.3% Wasser (Vers. 6c), während Pt(OH)₂ 7.9% enthält, so daß das Wasser im Platinoxidulhydrat nur eine sehr geringe Tension hat.

Vers. 6 a. Angew.: 0.2205; met. Pt: 0.1749; O₂: 0.0157 = 8.53 %; H₂O (aus d. Diff.): 0.0296 = 13.4 %.

Vers. 6 b. Angew.: 0.2774; met. Pt: 0.2322; O₂: 0.0215 = 8.5 %; H₂O (aus d. Diff.): 0.0237 = 8.4 %.

Vers. 6 c. Angew.: 0.2171; met. Pt: 0.1872; O₂: 0.0150 = 7.4 %; H₂O (aus d. Diff.): 0.0137 = 6.3 %.

Da Platinoxidhydrat bei niederer Temperatur sich zersetzt als Platinoxidul, daher zunächst zu Oxydul wird und dabei sein Wasser größtenteils verliert, so läßt sich aus Platindioxyd leichter ein wasserarmes Platinoxidul mit theoretischem Sauerstoffgehalt erzielen als aus Platinoxidulhydrat. Ganz wasserfrei ist das Platin-oxydul ohne teilweise Zersetzung bis jetzt nicht erhalten

¹ Versuch 2 u. 3 wurde von cand. W. STEINKOPF ausgeführt.

worden. Hierüber und über die Zersetzungstemperatur des Oxyduls ist jedoch schon oben im Zusammenhang mit der Zersetzung des Platinoxidhydrats berichtet worden. Versuche, durch völlige Oxydation des Platins im Sauerstoff, wie es mir — gemeinschaftlich mit J. KÖNIG — beim Palladium bereits gelungen ist, reines wasserfreies Oxydul zu erhalten, sind im Gange, erfordern jedoch lange Zeit.

Die Farbe des wasserfreien Oxyduls wie des wasserhaltigen ist ein schönes tiefes Sammettschwarz. Es ist, frei von metallischem Platin, weder grau noch violett.

Löslichkeit. Ganz ähnliche Unterschiede wie das Oxydhydrat in der Löslichkeit gegenüber Säuren und Basen in feuchtem und getrocknetem Zustande zeigt auch das Oxydulhydrat. Es löst sich, frisch gefällt und noch feucht, leicht und unzersetzt in kalter Salzsäure zu PtCl_4 und ebenso löst es sich in Schwefelsäure. In verdünnter Salpeter- und Schwefelsäure, und natürlich auch in verdünnter und konzentrierter Essigsäure, ist es, selbst frisch gefällt, wenn genügend ausgewaschen, so gut wie unlöslich, in konzentrierter Salpetersäure und Schwefelsäure dagegen löslich. In Natron ist es infolge seiner geringen Azidität auch im feuchten Zustande kaum löslich, obwohl es durch überschüssiges Natron nicht gefällt wird, ganz ähnlich wie sich Kobalt- und Nickelsulfid gegen $\frac{1}{1}$ n.-Salzsäure verhalten.

Ist dagegen das Oxydul im Exsikkator getrocknet worden, so ist es auch in konzentrierter Schwefel- und Salpetersäure unlöslich geworden. Bei 100° getrocknet ist es selbst in rauchender Schwefelsäure bei 200° unlöslich, obwohl es aus der Lösung in überschüssigem Natron mit verdünnter Schwefelsäure nicht ausfällt, also darin löslich ist. Selbst in $\frac{2}{1}$ n.-kalter Salzsäure ist es lufttrocken, nicht mehr leicht löslich. Erst nach einigen Minuten oder beim Erwärmen tritt hierbei plötzliche Lösung ein, indem das entstandene PtCl_4 autokatalytisch die Lösung beschleunigt. Erwärmen des Oxydulhydrats auf dem Wasserbade verringert die Löslichkeit in Salzsäure noch mehr, und ein auf $300\text{--}400^\circ$ erhitztes und wasserärmeres Oxydul kann ohne sichtbare Veränderung eine Stunde mit konzentrierter Salzsäure und Königswasser gekocht werden. Erst nach längerer Zeit tritt in konzentrierter Salzsäure, schneller nach Zufügung von etwas Kaliumplatinchlorür oder Platinchlorür, Lösung ein.

Es ist diese geringere Empfindlichkeit der verschiedenen Präparate beim Lösen in Salzsäure gegenüber der viel größeren bei

der Löslichkeit in Schwefel- und Salpetersäure dem größeren Energiegewinn bei ersterem Vorgang zu danken infolge Komplexbildung und freiwilligen teilweisen Zerfalls desselben in die extremen Stufen PtCl_6'' und Pt. Die anfangs dunkelbraune Lösung wird alsbald heller und Platin scheidet sich ab — unter analoger Erscheinung löst es sich in Schwefligsäure —. Es befindet sich dann neben Platinchlorür, durch Färbung der Lösung und Fällung des schwarzen Oxydulhydrats nachweisbar, Platinchlorid in Lösung, fällbar als Kaliumplatinchlorid. Der unlösliche Bodensatz besteht nicht etwa aus unlöslich gebliebenem Oxydul; denn er ist ohne jede Reaktion auf Jodwasserstoffstärke, die von Oxydul und Oxyd sofort gebläut wird, und er löst sich ausserdem spielend in Königswasser, besteht also aus Platinmetall. Dafs hier ein freiwilliger Zerfall in Chlorid statthat, und nicht etwa eine Oxydation an der Luft, erhellt daraus, dafs auch bei völligem Luftabschlufs in Kohlendioxyd das Hellgelbwerden unter Oxydbildung eintritt.

Freilich erfolgt der Zerfall, wie nachgewiesen wurde, nicht quantitativ, so dafs 50% des vorhandenen Platins als Metall abgeschieden werden, sondern ein grofser Teil bleibt als Platinchlorür unverändert. Es war das zu erwarten, da, wie schon mitgeteilt, in der Kälte sich das Oxydulhydrat unverändert in konzentrierter Salzsäure löst, und Platinchlorür, wie ich fand, ohne Platinabscheidung in Kohlendioxyd gekocht werden kann. Nur 20.7% des als Oxydul angewandten metallischen Platins wurden bei der Lösung im Kohlendioxydstrome als Metall abgeschieden, so dafs auch nur 20.7% metallischen Platins (im Mittel) als Chlorid und 58.6 ($= 100 - 2 \times 20.7$)% als Chlorür sich in Lösung befanden, wenn hierbei die Gleichung statthat: $2\text{PtO} = \text{PtO}_2 + \text{Pt}$.

Vers. 7.	Angew. $\text{PtO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	gesamter Platingehalt	Rückstand v. met. Pt
a)	0.3214 g	0.2541 g	0.0521 = 20.6 %
b)	0.3981 g	0.3155 g	0.0656 = 20.8 %

Es ist daher anzunehmen, dafs das Chlorür nur sehr langsam in salzsaurer Lösung in die beiden extremen Stufen zerfällt, während das Oxydulhydrat beim Erhitzen im Augenblicke der Lösung in Salzsäure nach unbekannter Regel in die beiden Seitenstufen, Platindioxyd und Platin zerfällt, wie viele mittlere Oxydationsstufen — z. B. Kupferoxydul, Quecksilberoxydul, Zinnoxidul — das tun.

¹ *Zeitschr. f. Elektrochem.* 8 (1902), 647.

Nach LUTHER¹ sollte eine solche mittlere Oxydationsstufe ein stärkeres Oxydationsmittel sein als die höhere Oxydstufe, ein stärkeres Reduktionsmittel als die niedere bezw. das Metall. Das Platinoxydul scheint tatsächlich ein stärkeres Oxydationsmittel zu sein als das Dioxyd und ein besseres Reduktionsmittel als das Metall.

Platinoxydul als Oxydationsmittel. Platinoxydul gibt seinen Sauerstoff äußerst leicht ab. Knallgas wird sehr heftig zur Explosion gebracht, während Dioxydhydrat sich nur darin erwärmt. Wasserstoff wird von Oxydulhydrat im Gegensatz zu Oxydhydrat (s. S. 441) in der Kälte unter lebhaftem Erglühen rapide verbrannt, Arsensäure in Arsenwasserstoffsäure verwandelt, Diphenylamin wird gebläut, Jodwasserstoff oxydiert.

Wie vom Platindioxyd, so werden auch vom Oxydul beim Kochen Alkohol und organische Säuren, wie Oxalsäure, und selbst Essigsäure, jedoch viel heftiger als von jenem unter Kohlensäureentwicklung verbrannt, wonach das Oxydul ganz körnig metallisch aussieht und ohne Reaktion gegen Salzsäure ist. Auch Traubenzucker wird bei lebhaftem Kochen unter Kohlendioxydentwicklung oxydiert, und die Zuckerlösung reagiert danach sauer.

Hydroperoxyd wird unvergleichlich heftiger durch Platinoxydulhydrat zersetzt als durch Oxydhydrat und wesentlich leichter dabei reduziert als dieses. Man muß indessen unter fortwährendem Kochen der schwefelsauren (0.1 %) oder alkalischen (0.1 % Kali) Suspension in Wasser und Turbinieren das Hydroperoxyd — 500 ccm 3 % iges, durch Verdünnen aus reinem 30 % igen erhalten — hinzufliessen lassen. Dadurch vergrößert sich die Möglichkeit, daß das Oxydulhydrat kochend heiß mit dem unzersetzten Hydroperoxyd in Berührung kommt, weil andernfalls das Peroxyd von dem anfangs aus Oxydul entstandenen Platinmohr katalytisch zersetzt und der größte Teil des Oxyduls dann unverändert bleibt. Die Analyse des Rückstandes wurde nach dem Auswaschen wie gewöhnlich ausgeführt und berechnet. So enthielt eine Probe Oxydulhydrat trotz Anwendung von heißem sauren Hydroperoxyd, das aber ohne Rühren und Kochen hinzugefügt wurde, noch 6.1 % (Vers. 8a), eine andere 5.1 % (Vers. 8b) anstatt ursprünglicher 7.6 % Sauerstoff. Bei Zusatz von alkalischem Hydroperoxyd enthielt es einmal sogar noch 7.4 % (Vers. 8c), war also fast unverändert. Wurde dagegen, wie oben angegeben, verfahren, so erhielt ich in schwefelsaurer Lösung nur noch 1.8 % (Vers. 9a) bis 3.2 % (Vers. 9b), in alkalischer Lösung 2.2 bis

3.0 % (Vers. 9 c und d) Sauerstoff anstatt 7.6 %. Bei längerer Fortsetzung der Reduktion mit immer neuen Menge Hydroperoxyd läßt sich in alkalischer (Vers. 10 a) und saurer (10 b und c) Lösung sogar quantitative Reduktion des Oxyduls zu Metall bewirken.

Vers. 8 a. Angew.: 0.1946 g Rückstand; met. Pt: 0.1561; O₂: 0.0099 = 6.1 %.
 Vers. 8 b. Angew.: 0.1720 g Rückstand; met. Pt: 0.1254; O₂: 0.0088 = 5.1 %.
 Vers. 8 c. Angew.: 0.2136 g Rückstand; met. Pt: 0.1696; O₂: 0.0136 = 7.4 %.
 Vers. 9 a. Angew.: 0.1910 g Rückstand; met. Pt: 0.1470; O₂: 0.0027 = 1.8 %.
 Vers. 9 b. Angew.: 0.2707 g Rückstand; met. Pt: 0.2353; O₂: 0.0078 = 3.2 %.
 Vers. 9 c. Angew.: 0.2384 g Rückstand; met. Pt: 0.1928; O₂: 0.0044 = 2.2 %.
 Vers. 9 d. Angew.: 0.2352 g Rückstand; met. Pt: 0.1456; O₂: 0.0044 = 3.0 %.
 Vers. 10 a. Angew.: 0.3652 g Rückstand; met. Pt: 0.3597; O₂: 0.0000 = 0 %.
 Vers. 10 b. Angew.: 0.3505 g Rückstand; met. Pt: 0.3470; O₂: 0.0013 = 0.4 %.
 Vers. 10 c. Angew.: 0.4065 g Rückstand; met. Pt: 0.4030; O₂: 0.0003 = 0 %.

Platinoxydul als Reduktionsmittel. Das Oxydulhydrat reduziert, entsprechend der LUTHERSchen Regel, anscheinend lebhafter als fein verteiltes Metall, als Platinmohr. Es nimmt leicht, wie gezeigt wurde, bei gewöhnlicher Temperatur, wenn frisch gefällt und feucht, noch gegen 2 % Sauerstoff auf zu seinem eigenen 7.6 %, während Platinmohr dies erst bei höherer Temperatur und nach längerer Zeit vermag. Von Ozon wird das Oxydul beim Darüberleiten oxydiert, der Sauerstoffgehalt nimmt zu. Ein tief-schwarzes Platinoxydulhydrat enthielt nach Verbrauch von 15 Liter ozonisiertem Sauerstoff 12 % Oxydsauerstoff—Oxydul hat 7.6, Dioxyd 14.1 % — und war oberflächlich von braunem Dioxydhydrat bedeckt.

Vers. 11. Angew.: 0.3394 g Oxydul; met. Pt: 0.2728; O₂: 0.0371 = 12.0 %.

Doch mögen bei diesen letzten Reaktionen auch Geschwindigkeitsunterschiede wirksam Platz greifen, in der verschiedenen Oberflächenbeschaffenheit begründet, die ein höheres Reduktionspotential bei diesen qualitativen Versuchen nur vortäuschten.

Platinoxydulhydrat reduziert Kaliumpermanganatlösung beim Kochen in schwefelsaurer Lösung zu Mangandioxyd und oxydiert sich hierbei zu Platindioxyd, so daß nur ein Teil des zu erwartenden Sauerstoffs frei wird.

Vers. 12 a Im früher¹ beschriebenen Apparat wurde das Oxydul (0.2 g) mit Wasser gekocht, bis die Luft ausgetrieben war, dann unter Luifabschluß 0.0786 g Permanganat und 3 ccm $\frac{2}{1}$ n.-Schwefelsäure hinzugefügt, und das bei weiterem Kochen sich nunmehr entwickelnde Gas über Kali aufgefangen und durch Absorption mit Pyrogallol die Sauerstoffmenge bestimmt. Es entwickelten sich bis eben zur Entfärbung des Permanganats nur 0.0068 g Sauerstoff, während

¹ L. WÖHLER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 36, 3484.

sich 0.012 g hätte entwickeln sollen. Der Rest — an 50 % — war zur Oxydation von Platinoxydul verbraucht worden. Es wurde das qualitativ noch direkt nachgewiesen, indem die Lösung mit konzentrierter Salzsäure versetzt wurde, wobei sich leicht Mangandioxyd löste. Der unlösliche Rückstand auf dem Filter war nicht mehr schwarzes Oxydulhydrat, sondern deutlich braunes Dioxydhydrat. Er löste sich bei längerem Kochen in Salzsäure zu rein gelber Flüssigkeit (PtCl_6H_2), die kein Mangan mehr enthielt. Bei längerem Kochen des entstandenen Mangandioxyds mit Schwefelsäure werden zwar weiter noch kleine Mengen Sauerstoff durch Zersetzung entwickelt, doch läßt sich dann Manganoxydul in Lösung nachweisen.

Auch Platindioxydhydrat beschleunigt etwas die Zersetzung von Permanganat beim Kochen, jedoch viel weniger als Oxydul und anscheinend ohne Veränderung des Oxyds. Die Menge entwickelten Sauerstoffs entsprach der theoretisch erwarteten.

Vers. 12 b. Bei gleichen Mengenverhältnissen wie beim Oxydul entwickelte das Oxyd 0.013 g Sauerstoff anstatt 0.012 g.

Zusammenfassung der Resultate.

1. Es wurde erstmals ein reines Platindioxydhydrat hergestellt und durch direkte volumetrische Sauerstoffbestimmung und rationellere Berechnung seine Reinheit dargetan.

2. Es wurden die Widersprüche der Literatur bezüglich Farbe und Löslichkeit des Oxydhydrats und des Oxyds aufgeklärt, ihr Zusammenhang und die Ursache der Widersprüche in ihrem wechselnden Wassergehalt gefunden; eine Deutung dieses Einflusses wurde versucht.

3. Es wurde das chemische Verhalten des Dioxyds untersucht und einige neue Reaktionen seiner Oxydationswirkung aufgefunden.

4. Der Zerfall des Platindioxyds und Platinoxyduls beim Erhitzen in Kohlendioxyd und in Sauerstoff wurde untersucht, der des Dioxyds in Kohlendioxyd oberhalb 300° , der des Oxyduls erst oberhalb 400° , in Sauerstoff erst oberhalb 500° gefunden. Gleichzeitig wurde die feste Bindung des Wassers in den Oxyden selbst bei höherer Temperatur erforscht, und die Abhängigkeit der Dissoziationsgeschwindigkeit vom Wassergehalt der Präparate dabei festgestellt.

5. Es konnte gezeigt werden, daß die drei Platinoxide $\text{PtO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pt}_3\text{O}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Pt}_5\text{O}_{11} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ von PROST nur aus Platindioxydhydrat bestehen, aber mehr oder weniger durch basisches Nitrat verunreinigt sind.

6. Es wurde nachgewiesen, daß das Platintetroxyd Pt_3O_4 und das Platinsesquioxyd Pt_2O_3 keine einheitlichen Substanzen sind, aus Oxydul und Oxyd bestehen und daher ebenfalls ihre Daseinsberechtigung in der Literatur verlieren.

7. Platinoxydulhydrat wurde erstmals völlig rein dargestellt und seine Zusammensetzung analytisch festgelegt.

8. Auch hier wurden die Widersprüche der Literaturangaben über Löslichkeit, Eigenschaften und Farbe aufgeklärt und das chemische Verhalten des Oxyduls als Oxydations- und Reduktionsmittel erforscht.

9. Schließlich wurde noch eine interessante katalytische Lösungsbeschleunigung des Platindioxyds und -oxyduls in Salzsäure durch PtCl_6 bzw. PtCl_4 aufgefunden.

Karlsruhe, Chemisches Laboratorium der techn. Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Juni 1904.
