

die Beweglichkeit der Phasen dabei zu stark behindert wird.

C. J. Martin's Bemerkungen sind bereits von Wo. Ostwald besprochen worden. Bezüglich von Ramsden's Resultaten, möchte ich nur noch zurückkommen auf die Angabe daß seine verschiedenen Sole das gleiche Albuminvolumen enthielten. Bekannt ist doch lediglich das Gewicht; die Frage aber, ob gleiche Gewichte stets gleichen Volumina entsprechen, gehört zu den Grundschwierigkeiten dieses Objekts.

Es ist nun auch angeraten worden, den Einfluß der Wasseranlagerung auf die Viskosität wässriger Sole in Betracht zu ziehen. Es ist ein ungünstiger Umstand für die Kolloidchemie gewesen, daß so viele Untersuchungen ausgeführt worden sind mit Wasser als Dispersionsmittel, vielleicht mangels eines anderen. Ich halte es für sehr wünschenswert, daß Erscheinungen studiert werden, die möglichst frei von komplizierenden Faktoren sind, und zwar zunächst etwa Sole mit organischen Solventien usw.

Ich schließe hiermit den geschäftlichen Teil des Kongresses und erteile Dr. G. Senter das Wort, um den Teilnehmern unseren Dank abzustatten.

G. Senter: Bevor der Kongreß sich auflöst, habe ich noch die angenehme Pflicht, allen Herren Autoren der Veröffentlichungen sowie allen Teilnehmern an der Diskussion herzliche Dankesworte auszusprechen. Diesem Gefühle konnte natürlich vom Präsidium aus aus offensichtlichen Gründen nicht Genüge getan werden, da E. HATSCHEK selbst einer der wichtigsten Teilnehmer unserer Verhandlungen gewesen ist. Ich glaube ihres Einverständnisses sicher zu sein, wenn ich ausspreche, daß wir einen sehr erfreulichen und belehrenden Kongreß gehabt haben. Dieses erfolgreiche Ergebnis ist nicht zum wenigsten der Mitwirkung der Herren H. FREUNDLICH, V. HENRI, Wo. PAULI und Wo. OSTWALD zu verdanken, die ohne Scheu vor den Strapazen von weither gekommen sind, um sich an unserer Diskussion beteiligen zu können. Ich fordere Sie auf, durch Ihren lebhaften Beifall unseren auswärtigen Kollegen für ihre Gegenwart und ihre Mitwirkung unseren verbindlichsten Dank auszusprechen und denselben auch E. HATSCHEK und den anderen Rednern abzustatten, die, wenn sie auch nicht aus so weiter Ferne gekommen sind, doch ebenfalls an dem Erfolg unserer Veranstaltung bedeutenden Anteil haben.

Die Einwirkung wässriger Hypophosphitlösungen auf Platinsalze. Ein Beitrag zur Kenntnis des kolloiden Platins.

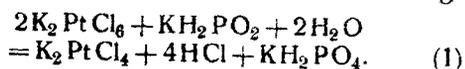
Von A. Sieverts.

(Eingegangen am 15. April 1913)

(Zum Teil nach Versuchen von Ernst Peters.)

(Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig.)

Wenn 10 g Kaliumplatinchlorid mit 300 ccm Wasser und 1,11 g Kaliumhypophosphit 18 bis 20 Stunden auf 80—90° erhitzt werden, so erhält man nach Carey Lea¹⁾ eine rein rote Lösung von Kaliumplatinchlorür, das sich durch Eindampfen und Kristallisieren auf diesem Wege präparativ gewinnen läßt. Die angewendeten Mengen entsprechen fast genau dem Verhältnis: 2 Mole K_2PtCl_6 : 1 Mol KH_2PO_2 und die Reaktion vollzieht sich deshalb nach der Gleichung:



Wendet man einen Ueberschuß von Kaliumhypophosphit an und setzt das Erhitzen fort, nachdem die Lösung die rein rote Farbe des

Kaliumplatinchlorürs erlangt hat, so färbt sich die Flüssigkeit in wenigen Minuten dunkelbraun und kristallisiert nicht mehr. Auch bei Innehaltung der nach der Gleichung erforderlichen Mengenverhältnisse tritt leicht Zersetzung des Kaliumplatinchlorürs ein, wenn die Reduktionstemperatur bei 100° liegt.

Atterberg²⁾ bemerkt in einer Arbeit über die Fällungsmethoden des Platins, daß Platinchlorid durch Hypophosphit nur zu Chlorür reduziert wird, und auch wir haben früher gelegentlich³⁾ gefunden, daß eine Reduktion zu Metall nicht stattfindet.

Bei seinen Versuchen, kolloides Platin herzustellen, hat A. Gutbier neben anderen Reduktionsmitteln auch unterphosphorige Säure geprüft. Er findet, daß sie sich „Platinsalzen

¹⁾ Carey Lea, Amer. Journ. Science, Silliman 1894, 397. Uns liegt nur das Referat: Zentralbl. 1895, I, 147, vor.

²⁾ Chem.-Ztg. 22, 538 (1898).

³⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 64, 56 (1909).

gegenüber als vollkommen reaktionsunfähig erweist⁴⁾, und daß sie deshalb „zur Gewinnung von Platinsolen nicht geeignet ist“. Soweit diese Beobachtung sich auf das Ausbleiben der Reduktion zu Platin bezieht, steht sie mit den früheren Angaben in Einklang.

Das geschilderte Verhalten der Platinsalze ist auffallend, denn Silber, Gold und Palladiumsalze werden durch Hypophosphite schon in der Kälte aus ihren Lösungen gefällt.

Die Niederschläge der drei Metalle besitzen in mehr oder minder starkem Grade die Fähigkeit, wässrige Lösungen von Hypophosphiten unter Wasserstoffentwicklung zu oxydieren⁵⁾. Auch hier macht das Platin eine Ausnahme. Der mit Formaldehyd gefällte Platinmohr ist inaktiv gegen Hypophosphitlösungen, nur der Sauerstoffgehalt wird ihm durch das Reduktionsmittel entzogen⁶⁾.

Die Sonderstellung des Platins hat uns veranlaßt, die Reaktion zwischen Hypophosphiten und Platinsalzen nochmals nachzuprüfen.

Experimenteller Teil.

Bei der Ausführung der Versuche wurden folgende Lösungen und Reagenzien benutzt:

1. Eine wässrige Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure mit 0,1 g Platin in 1 ccm.

2. Eine Lösung von Kaliumplatinchlorür. Das Salz war in schönen Kristallen von Heräus bezogen. 1 ccm der Lösung enthielt 0,05 g = 0,124 Millimol K_2PtCl_6 oder 0,024 g Pt.

3. Natrium hypophosphorosum purissimum von de Haën.

4. Phosphorige Säure und ihr Natriumsalz von Kahlbaum.

Die Konzentration der Hypophosphitlösungen wurde⁷⁾ nach dem Verfahren von E. Rupp und Finck jodometrisch bestimmt, die Rücktitration des Jods erfolgte mit arseniger Säure⁸⁾.

⁴⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. **32**, 352 (1902). A. Gutbier u. Hofmeier, Journ. f. prakt. Chem. **71**, 360 (1905), und Koll.-Zeitschr. **5**, 50 (1909).

⁵⁾ Aehnlich wirkt auch Nickel und das durch Zersetzung aus dem Wurtz'schen Kupferhydrid CuH entstehende Kupfer. Vgl. A. Sieverts u. F. Loeßner, Zeitschr. f. anorg. Chem. **76**, 1 (1912); daselbst auch Literaturangaben.

⁶⁾ A. Sieverts u. F. Loeßner, Zeitschr. f. anorg. Chem. **76**, 15 (1912).

⁷⁾ Arch. d. Pharm. **240**, 663 (1902).

⁸⁾ A. Sieverts, Zeitschr. f. anorg. Chem. **64** 30 (1909).

Platinchlorwasserstoffsäure und Natriumhypophosphit.

Vorversuche bestätigten zunächst die Angaben von Carey Lea. Wird mehr als ein Mol Natriumhypophosphit auf zwei Mole Platinwasserstoffsäure verwendet (Gleichung 1), so entstehen beim Erhitzen dunkelrotbraune Flüssigkeiten, deren Färbung viel stärker ist, als dem möglichen Gehalt an Platinchlorür entspricht. Bei den Versuchen wurde das (molare) Verhältnis $NaH_2PO_3 : H_2PtCl_6 = 2 : 1$ innegehalten, während die Konzentration zwischen 0,02 g und 0,0005 g Pt in 1 ccm des Lösungsgemisches schwankte. Die Reaktionsgefäße wurden in ein Becherglas mit warmem Wasser getaucht, und das Wasser zum Sieden erhitzt. Dabei trat die Dunkelfärbung meist auf, sobald das Wasser ins Sieden kam. In verdünnten Lösungen erforderte der Vorgang mehr Zeit, als in konzentrierten. Fast gleichzeitig mit dem Umschlag der Färbung aber setzte eine lebhaft Gasentwicklung ein. Um das Gas zu messen und zu analysieren, wurde die Reaktion im Kohlen säurestrom ausgeführt und das Gas über 33 prozentiger Kalilauge in der Schiffchen-Stickstoffbürette aufgefangen⁹⁾. Es war Wasserstoff.

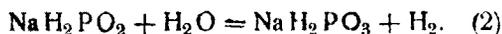
Versuche: 20 ccm Hypophosphitlösung (= 205 ccm $\frac{n}{10}$ J) mit 5 ccm (= 0,5 g Pt) einer

Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure versetzt, entwickelten 82 ccm Wasserstoff (von 0° und 760 mm). Der Versuch wurde mit der Abänderung wiederholt, daß dem Reaktionsgemisch 5 ccm verdünnte Salzsäure hinzugefügt wurden. Das Resultat war fast das gleiche (83 ccm). Das Reaktionsgefäß befand sich in siedendem Wasser, nur zum Schluß wurde es über freier Flamme erhitzt. Die Gasentwicklung war praktisch beendet.

Durch die Ueberführung von 0,5 g Pt aus dem vierwertigen in den zweiwertigen Zustand sollte der Jodtiter um 51,4 ccm, also auf 153,6 ccm $\frac{n}{10}$ Jodlösung abgenommen haben. Falls die Oxy-

dation bis zum Phosphat gegangen ist (Gleichung 1), entspricht dieser Titer dem übriggebliebenen Hypophosphit. Es liegt nahe anzunehmen, daß die wässrige Lösung des Hypophosphits sich in Gegenwart der zweiwertigen Platinverbindung in der gleichen Weise oxydiert, wie in Berührung mit Palladium und anderen Metallen oder in alkalischen Flüssigkeiten, also nach der Gleichung

⁹⁾ Der benutzte Apparat ist früher in Zeitschr. f. anorg. Chem. **64**, 33 (1909), beschrieben worden.



Eine Hypophosphitlösung vom Titer 154,6 ccm $\frac{n}{10}$ J vermag bei dieser Reaktion $\frac{153,6}{2}$ Gramm-
atome oder 86 ccm H_2 (von 0° und 760 mm) zu entwickeln. Trotzdem das Experiment annähernd diese Zahl ergibt, möchten wir nicht behaupten, daß die Vorgänge sich genau nach Gleichung 1 und 2 vollziehen. Dagegen spricht schon die Färbung der Lösungen nach der Reaktion. Aus den tief dunkelrotbraunen Flüssigkeiten ließ sich das Platin mit Schwefelwasserstoff auch bei andauerndem Einleiten des Gases in die angesäuerten heißen Lösungen nicht vollständig fällen. Auf Zusatz von Natronlauge, Natriumkarbonat oder viel Natriumsulfat wurden

schwarze bis braune Niederschläge erhalten, die beim Auswaschen mit Wasser kolloid durch das Filter gingen, und in Salzsäure nur teilweise löslich waren. —

Um die Reaktion zu vereinfachen, haben wir bei den weiteren Versuchen eine Lösung von Kaliumplatinchlorür benutzt.

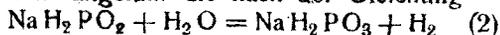
Kaliumplatinchlorür und Natriumhypophosphit.

Lösungen von Kaliumplatinchlorür entwickeln mit Hypophosphit ebenfalls Wasserstoff und färben sich dunkel. Die Reaktion wurde im Kohlen säurestrom unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt, und die entwickelten Wasserstoffmengen gemessen.

Tabelle I

Versuch	K_2PtCl_4 g	Jodtiter des NaH_2PO_2	K_2PtCl_4 : NaH_2PO_2 (molar)	Zusätze	Flüssig- keit Volum	Gas	H_2 Proz. der theoret. Menge	Färbung
a	0,1	38,4	1:4	—	100	24,0	112	dunkel- rotbraun
c	0,1	76,8	1:8	—	100	50,9	118	
h	0,2	38,4	1:2	—	50	19,2	89	
i	0,1	38,4	1:4	5 ccm $2n\text{H}_2\text{SO}_4$	50	23,2	108	
k	0,1	38,4	1:4	10 ccm $2n\text{H}_2\text{SO}_4$	50	22,7	106	
11	0,05	76,0	1:16	—	13	42,0	99	

Das Reaktionsgemisch wurde zunächst im Wasserbade, zum Schluß über freier Flamme erhitzt. Ein scharfer Endpunkt der Gasentwicklung war nicht zu erkennen, doch wurde, sobald sich ungefähr die nach der Gleichung



mögliche Wasserstoffmenge entwickelt hatte, die Reaktion sehr viel langsamer. Wie die Zahlen der vorletzten Spalten in Tabelle I zeigen, ist das Gasvolumen in den meisten Fällen größer als die Gleichung selbst für den Fall erwarten läßt, daß kein Hypophosphit zur Reduktion des Platinsalzes verbraucht wird. Das Ergebnis wird durch die Beobachtung erklärt, daß auch Lösungen von Natriumphosphit bei Wasserbadtemperatur mit Kaliumplatinchlorür langsam Wasserstoff entwickeln. Bei den Versuchen der Tabelle I wurde das Kaliumplatinchlorür in so großer Verdünnung angewendet, daß die Lösungen zunächst kaum gefärbt waren. Sobald die Temperatur des Bades auf etwa 80—90° gestiegen war, begann die Flüssigkeit sich rotbraun zu färben, gleichgültig, ob Hypophosphit oder Phosphit zur Reaktion kam. Im weiteren Verlauf der Erhitzung vertiefte sich die Farbe

oft bis zur Undurchsichtigkeit, ohne daß dabei ein Niederschlag fiel. Beim Stehenlassen trübten sich die Flüssigkeiten allmählich meist erst nach Tagen, unter Abscheidung eines schwarzen Niederschlages; gleichzeitig wurde die Lösung heller oder farblos.

Aussehen und Verhalten der rotbraunen Lösungen lassen auf ihre kolloide Natur schließen, nur waren sie auffallend unempfindlich gegen Elektrolytzusätze, und eine rasche quantitative Fällung konnte mit Säuren und Salzen ebensowenig erreicht werden, wie mit Schwefelwasserstoff. Wurden die Reaktionen in einprozentigen Lösungen von Gummi arabicum oder Gelatine ausgeführt, so entstanden Flüssigkeiten von der gleichen rotbraunen Farbe¹⁰⁾ und von unbegrenzter Haltbarkeit, die bei der Dialyse kein Platin an das Außenwasser abgaben.

Die Vermutung liegt nahe, daß alle diese rotbraunen Flüssigkeiten kolloides Platin enthalten. L. Wöhler hat kürzlich braune bis

¹⁰⁾ Es sei bemerkt, daß Gelatine und Gummi arabicum auch für sich allein mit Platinchlorürlösungen ähnliche Färbungen geben; sie wirken dabei offenbar gleichzeitig als Schutzkolloid und als Reduktionsmittel.

rote Sole durch Reduktion von Platinchlorür mit ätherischen Phosphorlösungen erhalten. Wir haben Auflösungen von Kaliumplatinchlorür in einprozentiger Gelatine einmal nach Wöhler's Vorschrift mit Phosphor in Aether, ein anderes Mal mit Natriumphosphit behandelt. Die rotbraune Farbe der beiden Lösungen wurde weder von Essigester noch von Aether aufgenommen¹¹⁾ und ihre Absorptionsspektren waren übereinstimmend¹²⁾. Die Absorption war zweiseitig, der sichtbar bleibende Teil des Spektrums lag für zwei Lösungen von gleichem Farbton zwischen 760 und 460 μ . Als die Flüssigkeiten auf das doppelte Volumen verdünnt und in doppelter Schichtdicke beobachtet wurden, verschoben sich die Grenzen der Absorption nach 720 und 502 μ . Die nach den verschiedenen Verfahren hergestellten Lösungen dürfen deshalb als identisch angesehen werden.

Es war fraglich, ob die Wasserstoffentwicklung durch das Kaliumplatinchlorür oder durch das rotbraune Sol bewirkt wird. Gelatine verhindert die Wasserstoffentwicklung nicht. Deshalb wurde in einprozentiger Gelatinelösung Kaliumplatinchlorür mit einem Ueberschuß von Phosphit behandelt und die rotbraune Lösung 14 Tage lang dialysiert. Die auf diese Weise von Elektrolyten befreite Lösung katalysierte Natriumphosphit nur langsam, aber doch merklich; das aufgefangene Gas war brennbar. Der Beweis, daß die Dunkelfärbung keine notwendige Vorbedingung für die Wasserstoffentwicklung sei, wurde auf anderem Wege erbracht. Als versucht wurde, das Platin durch größere Hypophosphitmengen aus der Lösung zu fällen, trat nur eine hellbraune bis gelbe Farbe auf, die während der Reaktion noch abnahm. Trotzdem war die Wasserstoffentwicklung sehr lebhaft. Die so erhaltenen gelben Lösungen waren völlig haltbar, sie ließen sich ohne sichtbare Zersetzung eindampfen, und der Rückstand war in Wasser wieder löslich. Bei den Versuchen betrug das Lösungsvolumen 30—50 ccm, die Menge des Kaliumplatinchlorürs 0,05 g.

¹¹⁾ L. Wöhler, Koll.-Zeitschr. 7, 247 (1910).

¹²⁾ Die durch Zinnchlorür in Platinlösungen erzeugte Rotfärbung geht in beide Lösungsmittel über (L. Wöhler).

¹³⁾ Wir haben uns, um vergleichbare Zahlen zu erhalten, der gleichen einfachen Anordnung bedient, wie L. Wöhler. Zur Verwendung kam ein kleines Beckmann'sches Spektroskop mit empirischer Skala, die mittels bekannter Spektrallinien geeicht wurde (Li, Na, K, Rb, Ca, Sr, Ti, H, He). Für ungefähre Bestimmungen ist das Verfahren in dieser Form wohl ausreichend.

Die Titer des Hypophosphits lagen zwischen 200—600 ccm n/10 Jodlösung, entsprechend 40—120 Molen NaH_2PO_2 auf 1 Mol K_2PtCl_4 . Die sichersten Resultate wurden mit der größten Hypophosphitmenge erhalten. (30 ccm einer etwa 5 prozentigen Lösung des käuflichen chemisch reinen Natriumphosphits + 1 ccm [+ 0,05 g] K_2PtCl_4 .) Eine Dunkelfärbung trat auch dann nicht ein, wenn man dem Reaktionsgemisch von vornherein Natriumphosphit hinzufügte¹⁴⁾. Trotzdem die Flüssigkeiten sauer reagieren, weil bei der Wasserstoffspaltung die primären Salze der phosphorigen und der Phosphorsäure entstehen, geben sie mit salzsaurem Zinnchlorür ($\frac{1}{2}$ n SnCl_2 in 5 prozentiger Salzsäure) nicht die für Platinsalze charakteristische Rotfärbung, sondern eine schwarze Fällung¹⁵⁾, die sich bei Zusatz von mehr Salzsäure löst. Die Beobachtungen machen es wahrscheinlich, daß das Platinchlorür durch einen großen Ueberschuß von Hypophosphit in eine komplexe Verbindung¹⁶⁾ übergeführt wird, deren Lösung nicht mehr die gewöhnlichen Reaktionen des Platins zeigt, aber mit den Lösungen des Kaliumplatinchlorürs die Eigenschaft teilt, Hypophosphit durch Wasser unter Wasserstoffentwicklung zu oxydieren.

Bei Anwendung wechselnder Hypophosphitmengen war auffällig, daß die Färbungen um so dunkler ausfielen, je geringer die Menge des Reduktionsmittels war¹⁷⁾. Die bei weitem intensivsten Färbungen wurden erhalten, wenn man das Verhältnis $\text{NaH}_2\text{PO}_2 : \text{K}_2\text{PtCl}_4$ in der Nähe von 1 : 1 hält. Dann werden tiefschwarze, in etwas dickeren Schichten völlig undurchsichtige Lösungen erhalten. Die Schichten haben im durchfallenden Licht graubraune bis braune Farben, zuweilen mit einem Stich ins Violette. Für die Herstellung der schwarzen Lösungen eignet sich folgendes Verfahren:

0,05 g Kaliumplatinchlorür werden in 100 ccm Wasser gelöst und in einem

¹⁴⁾ Auch gegen andere Reduktionsmittel scheint der Hypophosphitüberschuß das Platin zu schützen, denn die Dunkelfärbung durch Gelatine wird in einer mit viel Hypophosphit versetzten Lösung verringert.

¹⁵⁾ Hypophosphite und Phosphit geben diese Reaktion mit Zinnchlorür nicht.

¹⁶⁾ Komplexe Verbindungen des Platinchlorürs mit phosphoriger Säure sind bekannt. Vgl. die Literatur in A. Werner, Neuere Anschauungen a. d. Gebiete d. anorg. Chem., 2. Aufl., 163f. (1909).

¹⁷⁾ Beim Kochen von Kaliumplatinchlorür mit gewöhnlichem destilliertem Wasser fällt in sehr geringer Menge ein feiner schwarzer Niederschlag; vermutlich sind Spuren reduzierender Substanzen im Wasser dafür die Ursache.

Becherglas erhitzt. Ehe die Flüssigkeit zum Sieden kommt, werden 2 ccm einer 0,5 procentigen Lösung von Natriumhypophosphit unter Umrühren zugegeben. Bei weiterem Erhitzen tritt an der heißesten Stelle der Flüssigkeit (also für gewöhnlich über der Mitte des Glasbodens) die Schwarzfärbung auf, die, zunächst wirbelförmig aufsteigend, sich in wenigen Sekunden durch die ganze Flüssigkeit ausbreitet.

Auch bei der fünffachen Verdünnung (0,005 g K_2PtCl_4 in 100 ccm H_2O , 2 ccm 0,05 procentige Na_2HPO_2 -Lösung) geht die Reaktion in derselben Weise vor sich.

Die so hergestellten Lösungen sind beim Aufbewahren recht haltbar¹⁸⁾.

Auf Zusatz aber von Säuren oder Salzen (verdünnte HCl oder H_2SO_4 , Na_2SO_4 , $NaCl$) beginnt sofort ein schwarzer Niederschlag zu fallen und die Flüssigkeit wird nach und nach farblos¹⁹⁾. Die schwarzen Lösungen verhalten sich also ganz so, wie echte Metallsole, etwa wie das Bredig'sche Platinkolloid, dem es auch in seiner chemischen Wirksamkeit ähnelt. Es katalysiert energisch Wasserstoffsperoxyd. Bei einem quantitativen Versuch wurde eine Reaktionskonstante erster Ordnung von $0,4343 K_{25^\circ} = 0,10$ erhalten bei einer Konzentration von 0,012 g Platin in 1000 ccm oder 1 g-Atom Platin in 16000 Litern (Anfangskonzentration des $H_2O_2 = 1/24$ Mol. im Liter). Das Präparat war also, wenn man die Zahlen von G. Bredig²⁰⁾ zum Vergleich heranzieht, sehr aktiv.

Die Wirkung auf Knallgas wurde in einer Hempel'schen Explosionsspipette geprüft, in die etwa 150 ccm einer Lösung mit 0,024 Proz. (1 g-Atom Pt in 800 Litern) Platin eingefüllt wurden. Dann ließ man 87 ccm eines Gemisches von Wasserstoff und Sauerstoff (ungefähr 2:1) aus einer Bürette eintreten und schüttelte aller Minuten um. In Abständen von je 10 Minuten wurde das Gas in die Bürette zurückgenommen und das Volumen abgelesen.

¹⁸⁾ Einige Lösungen zeigten nach 14 Tagen noch keine Fällung.

¹⁹⁾ Gelegentlich wurde beobachtet, daß auch durch die Berührung mit Quecksilber und mit Kautschukschläuchen rasche Fällung eintritt. Die bei der Herstellung des Kolloids benutzten Bechergläser waren nur mit gewöhnlichem destilliertem Wasser gereinigt, daß auch zur Auflösung der Reagenzien benutzt wurde.

²⁰⁾ G. Bredig und R. Müller von Berneck, Zeitschr. f. physik. Chem. 31, 316 (1899), fanden z. B. für 1 g-Atom Pt in 9500 Litern $0,4343 K = 0,55$, 1 g-Atom Pt in 19000 Liter $0,4343 K = 0,019$.

Tabelle II

Zeit (Min.)	0	10	20	30	40	50	60	70
Volum ccm	87,3	77,2 ²¹⁾	60,8	45,5	32,0	22,4	14,6	9,2

In dem Rest wurde der Sauerstoffgehalt mit Pyrogallol zu 1,4 ccm (= 4,2 ccm Knallgas) bestimmt. Es hatte also ein durch etwa 5 ccm überschüssigen Wasserstoff verdünntes Knallgas vorgelegen²²⁾.

Nach diesen Versuchen ist es nicht zweifelhaft, daß die schwarzen Lösungen kolloides Platin enthalten.

Durch die Güte von Herrn Wo. Ostwald konnten wir einige Präparate mit einem Zeiss'schen Spalt-Ultramikroskop untersuchen. Als zunächst die Lösungen von Kaliumplatinchlorür und von Natriumhypophosphit für sich geprüft wurden, blieb das Gesichtsfeld dunkel. Auch die gelben mit großem Ueberschuß von Hypophosphit hergestellten Lösungen geben weder makroskopisch noch mikroskopisch einen Tyndallkegel. Säurezusatz ändert daran nichts. Ueber die rotbraunen Lösungen steht die Untersuchung noch aus. Dagegen haben wir einige schwarze Sole geprüft²³⁾. Die bis zur Lichtdurchlässigkeit verdünnten Flüssigkeiten gaben keinen oder höchstens einen ganz schwachen Tyndallkegel. Bei ultramikroskopischer Betrachtung wurde ein ganz schwacher Kegel mit sehr wenig Teilchen beobachtet; sobald aber verdünnte Säure oder ein anderer Elektrolyt (Na_2SO_4 , $NaCl$) hinzugefügt wurde, erschien ein heller Kegel mit zahlreichen in lebhafter Bewegung befindlichen Teilchen. Auch makroskopisch war nun ein Tyndallkegel sehr deutlich zu erkennen. Sämtliche für das Ultramikroskop benutzten Lösungen waren ohne Anwendung von Schutzkolloiden hergestellt, da die Gegenwart von Gelatine oder Gummi arabicum die charakteristischen Unterschiede verwischte.

Man wird aus den Beobachtungen Folgendes schließen können. Die hellgelben mit überschüssigem Hypophosphit hergestellten Platin-

²¹⁾ Die geringe Abnahme in den ersten 10 Minuten ist dadurch erklärt, daß während dieses Abschnittes kaum geschüttelt wurde.

²²⁾ Auch die Reaktion zwischen Wasserstoff und Natriumpikrat wurde durch die schwarze Platinlösung katalysiert. Es entstand in der Paal'schen Schüttelente unter H_2 -Absorption aus der gelben eine tiefrote Lösung (pikraminsaures Natrium?).

²³⁾ Eines der nach der oben gegebenen Vorschrift hergestellten Sole (mit 0,05 g K_2PtCl_4 in 100 ccm) wurde nach der Herstellung 6 Minuten lang gekocht. Dabei schieden sich einige Metallblättchen aus, die abfiltriert wurden. Das Filtrat zeigte schon ohne Elektrolytzusatz Kegel und zahlreiche Teilchen, war aber beim Aufbewahren haltbar.

lösungen sind nicht kolloid. — Die schwarzen, mit der eben zur Reduktion nötigen Menge Hypophosphit gewonnenen Lösungen sind Platinsole von sehr hohem Dispersitätsgrad, der durch Elektrolytzusatz rasch vermindert wird. Unentschieden bleibt, was die rotbraunen Lösungen enthalten. L. Wöhler nimmt an, daß die roten durch Zinnchlorür oder ätherische Lösungen von Phosphor erhaltenen Sole die höchst disperse Form des Platins darstellen, während die braune Farbe einer minder feinen Verteilung des Kolloids zukommt. Damit scheint das Vorhandensein von schwarzen, unter dem Mikroskop optisch nahezu homogenen Solen nicht in Einklang zu stehen. Carey Lea vermutet, daß die durch Hypophosphit in Platinchlorürlösungen bewirkte Dunkelbraunfärbung mit der Bildung eines Platinsubchlorids zusammenhänge. Da er mit hohen Platinkonzentrationen arbeitet, so sind seine Versuche mit den unsrigen, die sich alle auf sehr verdünnte Platinsalzlösungen beziehen, nicht gut vergleichbar.

Zum Schluß sei noch erwähnt, daß auch Kaliumplatinchlorid unter ähnlichen Bedingungen ebenfalls durch Hypophosphit ($K_2PtCl_6 : NaH_2PO_2 = 1 : 2$) zu einer schwarzen Flüssigkeit reduziert wird. Aber die Reaktion verläuft viel langsamer, als mit Kaliumplatinchlorür. Freie Platinchlorwasserstoffsäure scheint in gleicher Verdünnung von unterphosphorigsauren Salzen nicht verändert zu werden.

Die Untersuchung soll in verschiedener Richtung fortgesetzt werden.

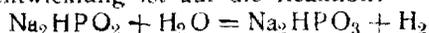
Zusammenfassung

Die vorstehende Untersuchung beschäftigt sich im wesentlichen mit der Einwirkung von Natriumhypophosphit auf sehr verdünnte Lösungen von Kaliumplatinchlorür. Die Reaktion verläuft je nach dem (molaren) Mengenverhältnis $NaH_2PO_2 : K_2PtCl_4$ verschieden.

1. Ist das Hypophosphit in großem Ueberschuß vorhanden, z. B. $120 NaH_2PO_2 : 1 K_2PtCl_4$, so entstehen beim Erwärmen hellbraune bis gelbe unbegrenzt haltbare Lösungen, die sich unzersetzt eindampfen lassen und die gewöhnlichen Reaktionen des Platins nicht mehr zeigen. (Zusatz von Zinnchlorür bewirkt keine Rotfärbung.) Unter dem Ultramikroskop verhalten sich die Flüssigkeiten wie Lösungen von Kristalloiden. Die gelben Lösungen entwickeln beim Erhitzen lebhaft Wasserstoff. Sie enthalten wahrscheinlich eine komplexe Verbindung von Platinchlorür mit unterphosphorigsaurem Salz.

2. Je kleiner das Mengenverhältnis $NaH_2PO_2 : K_2PtCl_4$ wird, um so dunkler wird die Farbe des Reaktionsgemisches beim Erhitzen. Liegt das Verhältnis etwa zwischen 20 : 1 und 4 : 1, so werden dunkelrotbraune, gegen Elektrolytzusätze wenig empfindliche Lösungen erhalten, die beim Stehen allmählich Niederschläge geben und farblos werden. Auch diese Lösungen entwickeln beim Erwärmen lebhaft Wasserstoff. — Lösungen von der gleichen Farbe und denselben Eigenschaften entstehen beim Umsatz mit Natriumphosphit. Diese Flüssigkeiten entwickeln bei Wasserbadtemperatur zwar auch Wasserstoff, jedoch ungleich viel langsamer als bei Gegenwart von unterphosphorigsaurem Salz. Die rotbraunen Lösungen lassen sich durch Gelatine (oder Gummi arabicum) haltbar machen und gleichen dann in ihrem Verhalten, insbesondere in ihrem Absorptionsspektrum, dem von L. Wöhler durch Reduktion mit ätherischen Phosphorlösungen dargestellten „roten Platin“.

Die unter 1 und 2 erwähnte lebhaftere Wasserstoffentwicklung ist auf die Reaktion:



zurückzuführen. Der Vorgang entspricht ganz der Alkali- und der Palladiumkatalyse wässriger Hypophosphitlösungen. Als Katalysatoren wirken hier Verbindungen des zweiwertigen Platins.

3. Macht man das molare Verhältnis $NaH_2PO_2 : K_2PtCl_4$ nahe gleich 1 : 1, so entstehen noch bei Platinkonzentration von wenigen tausendstel Prozent tiefschwarze, in dünnen Schichten graubraune bis braune Flüssigkeiten. Diese sind für sich haltbar, aber empfindlich gegen Elektrolytzusätze, die rasch fällend wirken. In ihren chemischen Eigenschaften sind die schwarzen Lösungen den durch Zerstäubung erhaltenen Platinsolen ganz ähnlich. Sie katalysieren die Wasserstoffsperoxydzersetzung sehr lebhaft und vereinigen Knallgas bei Zimmertemperatur mit gut meßbarer Geschwindigkeit. Nach der optischen Untersuchung sind die schwarzen Flüssigkeiten Platinsole von sehr hohem Dispersitätsgrad. Erst auf Zusatz eines Elektrolyten wird ein Tyndallkegel sichtbar, und im Gesichtsfeld des Ultramikroskops leuchten zahlreiche, in lebhafter Molekularbewegung befindliche Teilchen auf.

Kaliumplatinchlorid und Platinchlorwasserstoffsäure sind für die Herstellung der schwarzen Sole nicht geeignet, weil sie bei gleicher Verdünnung nicht oder viel langsamer reduziert werden als das Kaliumplatinchlorür.

Leipzig, 14. April 1913.