

zähes und magnetisches Metall mit dem specif. Gew. 0.7 bildet. Der vom Palladium absorbirte Wasserstoff besitzt stark reducirende Eigenschaften. Es steht mit der Bildung des Palladiumwasserstoffs in engem Zusammenhang, dass Palladiumblech schon wenig oberhalb 200° Wasserstoff in ziemlicher Menge hindurchdiffundiren lässt. Ferner entzieht das Metall dem Aethylen C_2H_4 und anderen Kohlenwasserstoffen den Wasserstoff bei verhältnissmässig niedriger Temperatur; in einer nicht leuchtenden Weingeist- oder Gasflamme bedeckt es sich deshalb sofort mit Russ.

Palladiumoxydul, Pd_2O , schwarzes Pulver, durch Glühen der höheren Oxyde.

Palladiumoxyd, PdO , dunkelgraues Pulver, durch Glühen des Nitrats oder anderer Palladiumsalze mit Kaliumcarbonat.

Palladiumdioxyd, PdO_2 , durch Kochen von $PdCl_2 \cdot 2NH_3$ mit Natronlauge.

Dem Palladiumoxyd und dem Dioxyd entsprechen zwei Reihen von Verbindungen; die vom Typus PdR_2 sind die beständigeren, diejenigen vom Typus PdR , nur in Form von Doppelsalzen bekannt.

In Königswasser löst sich das Palladium mit brauner Färbung als Palladiumtetrachlorid, $PdCl_4$; die Lösung verliert jedoch beim Eindampfen Chlor und hinterlässt Palladiumdichlorid, oder Chlorür, $PdCl_2$, als eine schwarzbraune hygroskopische Masse.

Palladiumjodür, PdJ_2 , entsteht durch Fällen des Chlorürs mit Jodkalium als ein in Wasser und verdünnter Salzsäure unlöslicher schwarzer Niederschlag; gegen 400° hat er sein Jod vollständig abgegeben. Man benutzt dieses Jodür zur gewichtsanalytischen Bestimmung des JH.

Palladiumsulfat, $PdSO_4 + H_2O$, grüne, zerfliessliche Krystalle.

Palladiumnitrat, $Pd(NO_3)_2$, wasserhaltige, braungelbe, zerfliessliche rhombische Prismen.

Zum Zwecke seiner Bestimmung wird das Palladium in metallische Form übergeführt; bisweilen für Trennungen auch in Kaliumpalladiumchlorid.

43. Platin.

Pt = 194.8.

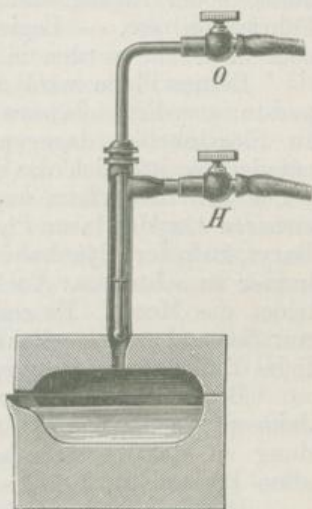
Dieses für den Chemiker in Folge seiner Beständigkeit gegen Agentien unentbehrliche Metall war in Südamerika schon frühzeitig in Form kleiner Körner aufgefunden worden, die man zugleich mit dem Goldsande durch Wasch- und Schlemmprocesse erhielt. Von seinen Eigenschaften kannte man freilich nur das hohe specifische Gewicht. Die Benennung „Platina“ ist ein Diminutiv des spanischen Wortes „plata“ = Silber. Nach Europa wurde das Platin um die Mitte des 18. Jahrhunderts gebracht. Nur selten findet es sich ganz rein, vielmehr sind meistens im „Platinerz“ neben 75–85 Proc. Platin auch die übrigen „Platinmetalle“ enthalten. Von diesen letzteren wurde 1803 noch das Palladium und Rhodium, 1804 Iridium und Osmium, und 1845 das Ruthenium entdeckt. Ausser den Platinmetallen enthält das Platinerz ferner Eisen (4–12 Proc.) und Kupfer. Seit 1823 entstammen die grössten Mengen des Platinerzes mehreren Districten des Urals, wo man es neuerdings auch auf primärer Lagerstätte in Olivin, zusammen

mit Chromeisenstein, aufgefunden hat; ausserdem trifft man es in Brasilien und in kleineren Mengen an zahlreichen anderen Orten.

Zur Reinigung des Platins löst man das Platinerz stets soweit als möglich in Königswasser auf und schlägt aus dieser Lösung durch Zusatz von Chlorammonium Platinsalmiak $\text{PtCl}_6(\text{NH}_4)_2$ nieder, bei dessen Glühen das Metall in Schwammform zurückbleibt. Diese Masse wird angefeuchtet, stark gepresst und in der Weissglühhitze ausgehämert; man erhält dann ein Blech, das man weiter verarbeiten kann. Die so hergestellten Tiegel und Gefässe sind für die Mineralanalyse von der grössten Bedeutung geworden; in den Schwefelsäurefabriken bedient man sich grosser Destillationsapparate aus Platin. Seit 1847 benutzt man das Knallgasgebläse zum Zusammenschmelzen grösserer Mengen Platin in massiven Tiegeln aus Kalk, bestehend aus zwei ausgehöhlten, aufeinander passenden Stücken, durch deren eine Oeffnung die Flamme eingeführt und gegen das Metall gerichtet wird, während durch eine zweite Oeffnung das Verbrennungsgas entweicht (Fig. 138); das so geschmolzene Platin wird dann in Formen gegossen. Das Platin enthält indessen gewöhnlich in Folge der Schwerlöslichkeit des Iridiumsalmiaks 1—2 Proc. Iridium, wodurch seine Widerstandsfähigkeit gegen Agentien aller Art jedoch nur erhöht wird. Nach dem Zusammenschmelzen dieses Rohplatins mit Blei und Ausziehen der granulirten Legirung mit verdünnter Salpetersäure erhält man einen Rückstand, aus welchem nur das Platin, nicht aber das krystallinisch gewordene Iridium durch Königswasser aufgenommen wird.

Das dichte Platin ist silber- bis zinnweiss, weicher als Kupfer, fast so dehnbar wie Silber und Gold und in Drahtform nahezu so fest wie Eisen. Für Wärme und Elektrizität hat es ein nur geringes Leitungsvermögen. Geschmolzen und wiedererstarrt zeigt es bei 18° das specif. Gew. 21.48. Es schmilzt bei etwa 1760° , etwas schwerer als Palladium, aber leichter wie die übrigen Platinmetalle; vor dem Schmelzen wird es bei heller Weissglut weich und schweisssbar, worauf die Herstellung von Platingefässen theilweise beruht. Das Platin krystallisirt in Würfeln, Octaedern und anderen Formen des regulären Systems, die man bisweilen auffindet und künstlich durch starkes Erhitzen des Metalls in einem indifferenten Gasstrom, der etwas Chlor mit sich führt, erzeugen kann. In der Glühhitze diffundirt Wasserstoff durch das Platin leicht hindurch, andere Gase dagegen kaum. — Das durch Erhitzen von Platinsalmiak erhaltene, feinertheilte, graue und glanzlose Platin nennt man Platinschwamm; noch feiner zertheiltes Platinschwarz oder Platinmohr resultirt bei Ausfällung des Metalls aus seinen Lösungen durch Zink sowie organische Substanzen. Beide Formen des Platins,

Fig. 138.



besonders das Platinschwarz, besitzen in hohem Grade die Fähigkeit, Gase auf ihrer Oberfläche unter Wärmeentbindung zu condensiren, namentlich den Sauerstoff (etwa sein hundertfaches Volum) und Wasserstoff (etwa sein dreihundertfaches Volum); hierdurch befördern sie mitunter den Verlauf von Oxydationen sehr wesentlich, entziehen aber auch umgekehrt manchen leicht zersetzlichen Substanzen, wie Wasserstoffsuperoxyd, Ozon etc., Sauerstoff und wirken dergestalt reducirend. Fein zertheiltes Platin bewirkt daher auch häufig die Entzündung oder Vereinigung von Gasgemischen, wie von Sauerstoff und Wasserstoff (Anwendung im jetzt nicht mehr gebräuchlichen „Dübereiner'schen Feuerzeug“), von Sauerstoff und Schwefeldioxyd (Fabrication von Schwefelsäureanhydrid), von Sauerstoff und Kohlenoxyd (Kopfer'sche Methode der Elementaranalyse), von Sauerstoff und Alkohol (Essigsäure-Fabrication) etc. — Legirungen des Platins mit Silber und Palladium, oder mit Gold werden in der Zahntechnik verwendet.

Reines Platin wird durch Sauerstoff oder Wasser bei keiner Temperatur oxydirt; ebensowenig durch Schwefelsäure oder Salpetersäure. In Flüssigkeiten dagegen, welche wie das Königswasser, freies Chlor entwickeln, löst sich das Platin leicht zu Platinchlorid auf. Ausser von Chlor wird das Platin angegriffen von Metallen oder deren leicht reducirbaren Oxyden, von Phosphor, Arsen, von Alkalien, Schwefelalkalien, Baryt, Salpeter, Cyankalium, worauf bei der Benutzung von Platintiegeln immer zu achten ist. Auch durch russende oder schwefelhaltige Flammen leidet das Metall. Es empfiehlt sich seine Oberfläche durch Scheuern mit Seesand stets möglichst rein und glatt zu halten, da sich dann schädliche Einflüsse weniger geltend machen.

Bedauerlicher Weise ist neuerdings der Preis des Platins, dessen Jahresproduction ca. 3000 kg nicht übersteigt, in Folge starker Verwendung zu elektrotechnischen Zwecken, auf mehr als das Doppelte des alten Preises (ca. 700 Mark pro kg) gestiegen.

Platinmonoxyd, PtO , und Platindioxyd, PtO_2 , sind schwarze Pulver, die man durch vorsichtiges Erhitzen des Platinoxydulhydrats, $PtO_2 \cdot H_2O$, und Platinhydrats (Platinsäure), $PtO_4 \cdot H_4$, erhält. Die beiden letzteren entstehen durch Einwirkung von Alkalien auf die betreffenden Chloride und nachherigen Zusatz von Essigsäure. Das Platinoxydulhydrat $PtO_2 \cdot H_2O$ bildet einen rothbraunen, in Säuren (die Essigsäure ausgenommen) leicht löslichen Niederschlag; die aus ihm erhaltenen Salze, wie $PtSO_4$, sind wenig beständig. Das Platinoxydhydrat $PtO_4 \cdot H_4$, ein fast weisser Niederschlag, besitzt basische, aber zugleich auch schwach saure Eigenschaften, und gibt mit einigen Basen Platinat.

Platinchlorür, $PtCl_2$, entsteht beim Erhitzen von Platinschwamm in trockenem Chlorgas auf $240-250^\circ$, ebenso aus Platinchlorwasserstoff $PtCl_6 \cdot H_2$ bei 300° . Es ist ein graugrünes, in Wasser unlösliches, in concentrirter Salzsäure lösliches Pulver; bei stärkerem Erhitzen gibt es alles Chlor ab. Mit Kohlenoxyd vereinigt es sich zu Additionsproducten, wie $PtCl_2 \cdot CO$, $PtCl_2 \cdot 2CO$, $2PtCl_2 \cdot 3CO$. Die rothbraune Auflösung des Platinchlorürs in Salzsäure ist als eine solche von Platinochlorwasserstoff $PtCl_4 \cdot H_2$ zu betrachten; diese Säure und ihre Salze isolirt man am besten aus dem leicht zugänglichen, und aus Wasser gut krystallis-

renden Kaliumsalz PtCl_4K_2 , rubinrothen vierseitigen Prismen, die sich aus Kaliumplatinchlorid, PtCl_6K_2 , durch Reduction mit Kupferchlortür bilden.

Platinchlorid, Platintetrachlorid, PtCl_4 . Löst man Platin in Königswasser und dampft die salzsäurehaltige Lösung ein, so hinterbleibt ein gewöhnlich einfach als „Platinchlorid“ bezeichneter, braunrother krystallinischer Rückstand von zerfliesslichem Platinchlorwasserstoff, $\text{PtCl}_6\text{H}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. Die Platinchlorwasserstoffsäure ist für die analytische und präparative Chemie von Bedeutung durch ihre in Wasser schwer, in Alkohol gar nicht löslichen Salze mit K, Rb, Cs und NH_4 , z. B. Kaliumplatinchlorid, PtCl_6K_2 ; Ammoniumplatinchlorid oder Platinsalmiak, $\text{PtCl}_6(\text{NH}_4)_2$, gelbe krystallinische Niederschläge, die aus heissem Wasser in Octaedern krystallisiren; das gelbe Thalliumplatinchlorid, PtCl_6Th_2 , ist in Wasser gleichfalls unlöslich. Sehr leicht lösen sich dagegen in Wasser und Alkohol das Natrium- und Lithiumsalz, ein Verhalten, das man zur Trennung der Alkalien verwerthet. Das Silbersalz, PtCl_6Ag_2 , spaltet beim Erwärmen Chlorsilber ab. Engt man die filtrirte Lösung über Schwefelsäure ein, so krystallisirt das Platinchlorid, $\text{PtCl}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$, in schönen, nicht zerfliesslichen, aber in Wasser und Alkohol leicht löslichen Krystallen aus, denen man beim Erwärmen jedoch nur $4\text{H}_2\text{O}$ ohne Zersetzung entziehen kann. Wasserfreies Platinchlorid PtCl_4 entsteht beim 15-stündigen Erhitzen von PtCl_6H_2 , unter Ueberleiten von trockenem Chlorwasserstoff, auf 165° als sehr lösliche, jedoch nicht zerfliessliche Substanz.

Platincyantür, $\text{Pt}(\text{CN})_2$, unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien.

Platincyannerwasserstoff, $\text{Pt}(\text{CN})_4\text{H}_2 (= \text{Pt}(\text{CN})_2 + 2\text{CNH})$, je nach Umständen verschieden gefärbte, zerfliessliche und bei 140° zerfallende Krystalle. Diese Säure bildet Salze, deren Krystalle durch schönen Dichroismus ausgezeichnet sind (Gmelin).

Platincyankalium, $\text{Pt}(\text{CN})_4\text{K}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, u. a. aus PtCl_2 und 4CNK , gelbe rhombische Prismen mit blauem Flächenschimmer.

Platincyann magnesium, $\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Mg} + 7\text{H}_2\text{O}$, prächtige, rothe quadratische Säulen, mit grünen metallglänzenden Seitenflächen und purpurvioletten oder blauen Endflächen.

Platincyannbaryum $\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Ba} + 4\text{H}_2\text{O}$, monocline Krystalle, zeisiggrün in der Richtung der Hauptaxe, senkrecht dazu schwefelgelb mit blauviolettem Reflex.

Diese Salze nehmen leicht 2 Halogenatome auf und gehen in Verbindungen vom Typus des Platinchlorwasserstoffs über, z. B. $\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Cl}_2\text{K}_2$, woraus sich die entsprechenden Säuren, wie $\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Cl}_2\text{H}_2$, isoliren lassen.

Platinsulfür, PtS , und Platinsulfid, PtS_2 , bilden schwarze Niederschläge, welche sich in den Sulfiden der Alkalimetalle auflösen, indem rothgefärbte Sulfosalze entstehen.

Die Platinverbindungen haben in ganz entsprechender Weise wie die des Kobalts die Fähigkeit, sich mit Ammoniak in mehrfachen Verhältnissen zu einer langen Reihe von mehr oder weniger complicirten Substanzen zu vereinigen, welche man als Platinbasen oder deren Salze auffasst. Die erste derartige Verbindung, das Platosammoniumchlorid, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$, wurde 1828 von Magnus aus Platinchlortür und

Ammoniak dargestellt. Aehnliche wohl charakterisirte Substanzen von theoretischem Interesse liefern auch die anderen Platinmetalle.

Seine Eigenschaften sowie die Niederschläge von Kaliumplatinchlorid und Ammoniumplatinchlorid machen das Platin sehr leicht kenntlich. Gewogen wird es stets in metallischem Zustande.

Gruppe VIIa. Mangangruppe.

Das Mangan zeichnet sich vor anderen, ihm in mancher Beziehung ähnlichen Metallen durch die Mannigfaltigkeit der Verbindungsformen aus, die es mit Sauerstoff zu liefern vermag. Man kennt insbesondere Manganoxydul MnO , Manganoxyd Mn_2O_3 , Manganoxyduloxyd Mn_2O_5 , MnO , Mangansuperoxyd MnO_2 , Mangantrioxyd MnO_3 , Uebermangansäureanhydrid Mn_2O_7 . Von den übrigen Elementen sind es nur die Halogene, die eine gleiche Anzahl von Oxydationsstufen liefern. Das in mehrfacher Hinsicht so verschiedene Verhalten des Mangans und der Halogene liess jedoch an eine Nebeneinanderstellung dieser Elemente kaum denken, bis durch die periodische Classification das Mangan geradezu in die Verticalgruppe der Halogene hineingestellt worden ist. Dadurch wurde man nun auf die Aehnlichkeit besonders der höchsten Oxydationsstufe des Mangans mit der entsprechenden des Chlors aufmerksam: in dem Uebermangansäureanhydrid, Mn_2O_7 , und in der Uebermangansäure, MnO_4H , ist das Mangan siebenwerthig gegenüber dem Sauerstoff, ganz wie das Chlor in der Ueberchlorsäure. Und wie die letztere sich aus dem Chlor unter geeigneten Bedingungen vorzugsweise bildet, hat auch das Mangan die ausgesprochene Tendenz, wenn möglich stets in die Form der Uebermangansäure oder in deren Salze überzugehen. Ferner sind diese letzteren, die Permanganate, isomorph mit den überchlorsauren Salzen oder Perchloraten. Wie die Ueberchlorsäure, gibt auch die Uebermangansäure ihren Sauerstoff leicht an oxydirbare Substanzen ab; es unterscheidet sich von dem Chlor das Mangan jedoch dadurch, dass es hierbei als basenbildendes Element in Gegenwart starker Säuren Manganoxydulsalze, wie MnSO_4 , liefert. Ueberhaupt wird die Uebereinstimmung des Mangans mit dem Chlor in den niederen Oxydationsstufen immer geringer und verschwindet unten, abgesehen von der gleichen typischen Formulierung der correspondirenden Verbindungen, fast ganz. Dagegen zeigt das Mangan in seinen Oxydul- und Oxydverbindungen, sowie in der Mangansäure vielfache Aehnlichkeit mit den beiden ihm benachbarten Elementen Chrom und Eisen, resp. deren entsprechenden Verbindungen.

Das System weist mehrere Lücken auf, indem man Elemente, die sich als Homologe an das Mangan anschliessen, bis jetzt nicht mit Sicherheit kennt. Vielleicht ist das Samarium (s. u.) dazu berufen, eine dieser Lücken auszufüllen; bei der geringen Kenntniss, die man bis jetzt von diesem Elemente hat, ist das jedoch bis jetzt noch völlig unsicher.