

Fig. 2.

Bei diesen Versuchen standen Mittel aus der Jubiläumsstiftung der Deutschen Industrie mit zur Verfügung.

148. A. Gutbier und O. Maisch:

Über das Verhalten von Wasserstoff gegen Platin.

[Mittl. aus dem Laborat. für anorg. Chemie der Techn. Hochschule Stuttgart.]

(Eingegangen am 8. Mai 1919.)

Th. Graham¹⁾ hat zuerst nachgewiesen, daß die Menge des von Platin absorbierten Wasserstoffes zum großen Teile von der Struktur des Metalles abhängig ist, und daß auch die Temperatur einen bedeutenden Einfluß auf die Größe der Gasaufnahme ausübt.

L. Mond, W. Ramsay und J. Shields²⁾ untersuchten Platin-schwamm und sind der Ansicht, daß er bei genügend langer Be-rührung mit Wasserstoff auch bei gewöhnlicher Temperatur dieselbe Menge Gas (2.5—3.1 Volumina) aufnehmen könne wie beim Erhitzen. Demnach würde die Temperatursteigerung nur Beschleunigung der Absorptionsgeschwindigkeit bewirken.

Zu diesem Schlusse gelangte auch A. Mior³⁾, bei dessen Versuchen eine Platinprobe bei 20—26° in 32 Tagen 172 ccm, bei 100° in 7.2 Stunden 800 ccm Wasserstoff aufnahm. Das entspricht einer Erhöhung der Absorptionsgeschwindigkeit von etwa 1:500.

Von viel größerer Bedeutung als Platin-schwamm ist infolge seiner äußerst feinen Beschaffenheit und dadurch bedingten stärkeren Akti-

¹⁾ W. 129, 549 [1866].

²⁾ Ph. Ch. 19, 26 [1896].

³⁾ Ph. Ch. 30, 176 [1899].

vität Platinschwarz. Zahlreiche Untersuchungen liegen über sein Verhalten gegen Wasserstoff vor, doch scheinen manche mit unreinem Material ausgeführt worden zu sein. Wir heben die folgenden Arbeiten als bemerkenswert hervor.

Nach L. Mond, W. Ramsay und J. Shields beträgt die Menge des von Platinschwarz bei Zimmertemperatur okkludierten Wasserstoffs, abgesehen von dem, der sich mit dem Sauerstoff zu Wasser verbunden hat, für die besten Proben gegen 110 Volumina, die Gesamtmenge gegen 310 Volumina. Ein kleiner Teil des absorbierten Wasserstoffs konnte bei gewöhnlicher Temperatur abgepumpt, der größere Teil dagegen nur im luftleeren Raum bei etwa 300° ausgetrieben werden, und zur vollständigen Entfernung des aufgenommenen Gases war Rotglut erforderlich. Bei höherer Temperatur kann keine vermehrte Gasaufnahme erfolgen, weil Platinschwarz sich bei 400° in Platinschwamm verwandelt und dieser nur wenig Wasserstoff absorbiert. Ein unter gewöhnlichen Temperatur- und Druckverhältnissen mit Wasserstoff in Berührung gebrachtes Präparat von Platinschwarz gab bei 180° eine große Menge des aufgenommenen Gases ab und absorbierte davon beim Abkühlen nur einen kleinen Teil wieder. Je höher Platinschwarz erhitzt wurde, um so geringer war die wieder absorbierte Menge des Gases. Erhöhung des Wasserstoffdruckes bis zu 4 oder 5 Atm. führte keine Änderung in der Größe der Absorption herbei.

A. de Hempinne¹⁾ arbeitete bei niederen Temperaturen und fand, wenn auch eine gewisse Verschiedenheit unter den einzelnen Materialproben sich ergab, bei -78° eine geringere Wasserstoffabsorption als bei +15°.

Berthelot²⁾ hat an die Existenz von Wasserstoffverbindungen des Platins, $Pt_{30}H_2$ und $Pt_{30}H_8$, geglaubt. Da er jedoch den Sauerstoffgehalt seiner Präparate übersah, kann seinen Zahlen und Schlußfolgerungen kein großer Wert beigelegt werden³⁾. L. Mond, W. Ramsay und J. Shields haben zuerst thermische Messungen unter Berücksichtigung der im Platinschwarz vorhandenen Menge Sauerstoff ausgeführt und entsprechend niedrigere Werte erhalten.

Der Zweck unserer eigenen Untersuchungen war, das Verhalten von Wasserstoff gegen Platin im Interesse der Reduktionskatalysen bei verschiedenen Temperaturen zu prüfen. Die Versuche sind im Jahre 1913 mit der gleichen Apparatur und in derselben Weise ausgeführt worden, wie die über Palladium⁴⁾ und Iridium⁵⁾, so daß wir

¹⁾ Bl. Belg. [3] 36, 155 [1898]. ²⁾ A. ch. [5] 30, 519 [1883].

³⁾ Das Gleiche gilt für die Messungen von Favre, C. r. 77, 649 [1873]; 78, 1257 [1874].

⁴⁾ B. 46, 1453 [1913].

⁵⁾ Vergl. die vorhergehende Mitteilung.

betreffs aller Einzelheiten auf die früheren Mitteilungen verweisen können.

Als Ausgangsmaterial diente das reinste, uns zur Verfügung stehende Platin, das von einer Atomgewichtsbestimmung her in unserem Besitz war.

A. Wasserstoff und Platinschwarz.

Wir gewannen Platinschwarz dadurch, daß wir eine bei Siedehitze mit Natriumcarbonat neutralisierte 5-proz. Lösung von Hexachloroplatesäure in eine siedende 5-proz. Lösung von Natriumformiat eingossen. Der sich unter diesen Bedingungen schnell absetzende schwarze Niederschlag läßt sich mit heißem Wasser bequem dekantieren und auswaschen.

Beim Kochen des Niederschlags unter der Flüssigkeit oder unter Wasser und ebenso beim Behandeln der Substanz mit schwacher Salzsäure beobachtet man, daß die Farbe des Platins sich ändert, und daß gleichzeitig der Niederschlag sich nun langsamer absetzt und sich schwieriger dekantieren läßt. Die schwarze Form geht unter diesen Bedingungen in eine mehr grauschwarze, ebenfalls äußerst feine über, die sich nicht mehr gut zusammenballt und schnell niederschlägt, sondern schlammartig längere Zeit suspendiert bleibt. Es ist dies, obwohl anfangs immer ein Teil durchs Filter läuft, keine kolloide Form des Platins, denn der wahre kolloide Charakter fehlt der Substanz vollständig. Man hat es vielmehr mit einer feinst verteilten metallischen Modifikation zu tun, die wohl als Zwischenprodukt zwischen Platinschwarz und Platinschwamm angesehen werden muß. Sie entsteht, wie wir feststellen konnten, regelmäßig bei Gegenwart von Salzsäure und manchmal auch in neutraler Flüssigkeit bei länger andauerndem Kochen des Niederschlags unter Wasser. In Gegenwart von Alkali haben wir nur das tief-schwarze Produkt erhalten. Aus der grauschwarzen Modifikation kann die schwarze leicht zurückgewonnen werden dadurch, daß man das Präparat in Gegenwart von etwas Natriumformiat unter einer schwach alkalischen Flüssigkeit kocht. Da aber durch eine derartige Behandlung die Substanz mit Alkali verunreinigt wird, und da somit erneutes, länger andauerndes Waschen nötig ist, verfährt man am besten so, daß man die grauschwarze Modifikation mit etwas heißem Wasser übergießt und dann einige Kubikzentimeter von 10-proz. Hydrazinhydratlösung hinzugibt. Die Flüssigkeit perlt auf, die Substanz ballt sich zusammen, und unter Bildung von Ammoniak¹⁾ entsteht wieder die tief-schwarze Modifikation, die durch mehrere Waschungen mit heißem Wasser leicht zu reinigen ist. Unterläßt man die Behandlung des Niederschlags mit Salzsäure, so gelingt es auf einfache Weise, die Umwandlung von Platinschwarz in die grauschwarze Modifikation zu vermeiden dadurch, daß man das Reduktionsprodukt nicht, wie so oft empfohlen wird, unter Wasser kocht, sondern nur mit heißem Wasser dekantiert und auswäschst.

Das durch Absaugen und Abpressen zwischen Filterpapier nach Möglichkeit von Wasser befreite Präparat wurde weiterhin in der

¹⁾ Vergl. A. Gutbier und K. Neundlinger, Ph. Ch. 84, 203 [1913].

Lufteleere über Phosphorpentoxyd oder über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet.

Ein vollständig wasserfreies Produkt zu erhalten, gelingt nicht. Selbst bei 400°, einer Temperatur, bei der sich Platinschwarz in Platinschwamm verwandelt, ist die Wasserentziehung noch unvollständig. Wir stellten im Mittel bei unseren Proben einen Wassergehalt von 0.45% fest.

Der Sauerstoffgehalt unserer Präparate betrug im Durchschnitt 0.55%, was beinahe 110 Volumina entspricht. Der Fehler derjenigen Forscher, welche den Gehalt von Platinschwarz an Sauerstoff übersehen haben, und bei deren Versuchsergebnissen daher eine zu hohe Wasserstoffabsorption vorgetäuscht worden ist, wurde bei unserer Versuchsanordnung vermieden, denn der während einer Stunde über die Substanz streichende Wasserstoff verwandelte den vorhandenen Sauerstoff schnell und quantitativ in Wasser. So kommt bei dem späteren Erhitzen bzw. Glühen der Substanz in einem von Sauerstoff vollständig befreiten Strome von Kohlendioxyd nur der tatsächlich vom sauerstofffreien Präparat absorbierte Wasserstoff zur Bestimmung.

Die Ergebnisse zweier Versuchsreihen sind in Tabelle I und II. zusammengestellt und durch Fig. 1 und 2 veranschaulicht.

Tabelle I.

Angewandt g Pt	Absorp- tionstem- peratur ° C	mm	° C	Volumen des beim Erhitzen ab- gegebenen H	Volumen des H bei 0°, 760 mm	Volumina H auf 1 Volumen Pt ¹⁾
0.2540	— 18	748	8	1.9	1.80	149 : 1
0.2613	0	748	8	2.1	1.99	160 : 1
0.2910	+ 20	748	6	2.0	1.90	137 : 1
0.2560	+ 40	749	9	1.8	1.72	141 : 1
0.2550	+ 60	747	7	1.6	1.52	125 : 1
0.2481	+ 80	748	8	1.5	1.42	120 : 1
0.2690	+ 97	747	8	1.3	1.23	96 : 1
0.2291	+ 180	746	8	0.9	0.85	78 : 1
0.2508	+ 270	748	7	0.7	0.66	55 : 1

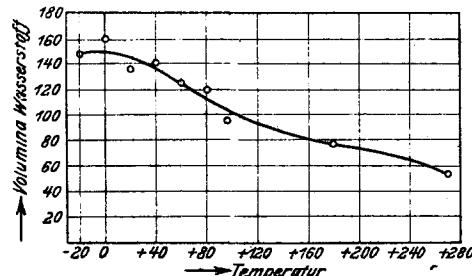


Fig. 1.

¹⁾ Die Dichte von Platinschwarz nach L. Mond, W. Ramsay und J. Shields zu 21 angenommen.

Tabelle II.

Angewandt g Pt	Absorp- tionstem- peratur ° C	mm	° C	Volumen des beim Erhitzen ab- gegebenen H	Volumen des H bei 0°, 760 mm	Volumina H auf 1 Volumen Pt
0.2601	— 20	748	8	1.9	1.80	145 : 1
0.2553	0	744	6	1.9	1.80	148 : 1
0.2551	+ 40	747	7	1.6	1.52	125 : 1
0.2563	+ 60	749	7	1.5	1.42	116 : 1
0.2480	+ 97	748	8	1.4	1.32	112 : 1
0.2590	+200	747	9	0.9	0.85	69 : 1

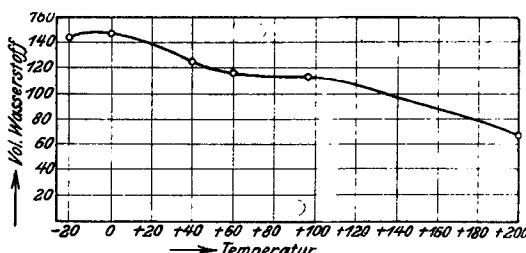


Fig. 2.

Aus den Resultaten ist ersichtlich, daß Platinschwarz das Maximum der Absorption bei 0° aufweist. Bei tieferen Temperaturen ist die okkludierte Menge geringer, doch bringt die Erniedrigung der Temperatur um 20° nur eine kleine Verminderung in der Gasaufnahme hervor. Auch mit Erhöhung der Temperatur nimmt die Absorptionsfähigkeit ab, zuerst langsam bis zu 60°, dann stärker bis zu 270°. Weiteres konnte mit unserer Apparatur nicht ermittelt werden, doch glauben wir in dem Schlusse nicht fehlzugeben, daß mit noch stärkerer Temperaturerhöhung auch schnelles Sinken der Absorptionsfähigkeit bis zu 400° stattfinden wird, wo sich dann Platinschwarz in Platin-schwamm verwandelt.

Die unter gleichen Versuchsbedingungen erhaltenen Ergebnisse stimmen trotz aller Sorgfalt, mit der gearbeitet wurde, nicht ganz genügend überein. Man beobachtet solche Differenzen bei Arbeiten dieser Art immer, was wohl aber nur zu einem Teile mit auf die verhältnismäßig geringen Mengen von Platinschwarz, die angewandt wurden, zurückgeführt werden kann. Ein Fehler von $\frac{1}{10}$ ccm beim Ablesen des Gasvolumens bedingt schon eine Änderung des Ergebnisses um 8 Volumina. Und doch bringt die Verwendung solcher Substanzmengen, wie wir sie benutzt haben, so viele Vorteile mit sich, daß wir nicht davon abgehen möchten. In der Hauptsache sind die beobachteten Unterschiede auf die unvermeidbaren Abweichungen in den physikalischen Eigenschaften der einzelnen Platinschwarzproben zurückzuführen.

B. Wasserstoff und Platinschwamm.

Platinschwamm wurde durch Erhitzen von Platinschwarz im Wasserstoffstrom auf 400° und Abkühlen unter sauerstofffreiem Kohlendioxyd erhalten. Das Präparat war grau und feinpulverig. Es wurde vor dem Versuche noch einmal im Achatmörser feinst zerrieben. Zu den in Tabelle III zusammengestellten Absorptionsversuchen konnte eine und dieselbe Materialprobe benutzt werden.

Tabelle III.

Angewandt g Pt	Absorp- tionstem- peratur ° C	mm	° C	Volumen des beim Erhitzen ab- gegebenen H	Volumen des H bei 0°, 760 mm	Volumina H auf 1 Volumen Pt
4.8760	— 20	747	9	0.1	0.1	0.43 : 1
4.8760	0	748	8	0.1	0.1	0.43 : 1
4.8760	+ 40	744	6	0.1	0.1	0.43 : 1
4.8760	+ 70	747	8	0.1	0.1	0.43 : 1
4.8760	+ 97	746	7	0.15	0.15	0.65 : 1
4.8760	+ 180	748	8	0.2	0.2	0.86 : 1
4.8760	+ 300	747	9	0.2	0.2	0.86 : 1

Die von dem Platinschwamm absorbierte Menge Wasserstoff war also äußerst gering und betrug im höchsten Falle 1 Volumen. Bei erhöhter Temperatur wurde etwas mehr Gas aufgenommen als bei gewöhnlicher, doch ließen sich genaue Werte nur schwer gewinnen.

Fassen wir die Resultate dieser unserer Untersuchung kurz zusammen, so ergibt sich Folgendes:

1. Platinschwarz ist Wasserstoff gegenüber bedeutend aktiver als Platinschwamm. Während bei letzterem eine Absorption von höchstens 1 Volumen konstatiert werden konnte, fanden wir bei Platinschwarz eine Aufnahme bis zu 160 Volumina.

2. Platinschwarz verbüllt sich hinsichtlich der Wasserstoffabsorption bei Temperatursteigerung entgegengesetzt wie Platinschwamm, der bei höherer Temperatur mehr Gas aufnimmt.

3. Bei Temperaturen unter 0° sinkt die Absorptionsfähigkeit beider Platinmodifikationen.

4. Bei 0° absorbiert Platinschwarz die größte Menge von Wasserstoff.

Es fragt sich nur noch, ob die von uns erhaltenen Werte mit denen von L. Mond, W. Ramsay und J. Shields in Einklang zu bringen sind. Ein direkter Vergleich ist nicht möglich, weil die Temperaturen nicht genau übereinstimmen, aber es läßt sich sagen, daß die beiderseitigen Ergebnisse einander sehr nahe kommen. Unsere Vorgänger fanden bei 18° als größte Menge absorbierten Wasser-

stoff 119, durchschnittlich 110 Volumina, und unsere Versuche bei 20° lieferten 137 Volumina. Nun haben sie den Einfluß eines einmaligen Erhitzen von Platinschwarz auf die Absorptionsfähigkeit genau untersucht und gefunden, daß die bei gewöhnlicher Temperatur absorbierte Gasmenge um so geringer ist, auf je höhere Temperatur das Platinschwarz vorher erhitzt wird. Sie bestimmten z. B. die absorbierte Menge bei +17.8° zu 110 Volumina. Nach Erhitzen derselben Probe in Wasserstoff auf 184.5° wurden nur noch 53.3 Volumina aufgenommen. Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur absorbierte die gleiche Substanz 55.9 Volumina Wasserstoff. Wir haben unser Material in der Luftleere über Phosphorpentoxyd oder konzentrierter Schwefelsäure, L. Mond und seine Mitarbeiter das ihrige bei 100° getrocknet. Trocknen der Substanz bei erhöhter Temperatur muß aber eine Verminderung der Absorptionsfähigkeit hervorrufen. Bei vorherigem Erhitzen des Platinschwarz auf 131.7° wurde eine Abnahme der Absorptionsfähigkeit um 31.8 Volumina beobachtet. Beim Erhitzen auf 100° ist dieser Wert jedenfalls kleiner und wird etwa 20—25 Volumina betragen. Zählt man diese zu den im Mittel festgestellten 110 Volumina hinzu, so kommt man zu einer der unserigen mit 137 Volumina sehr ähnlichen Zahl. Auf gleiche Weise dürften auch die Differenzen zwischen den beiderseitigen, bei höheren Temperaturen erhaltenen Werten zu erklären sein, so daß eine ziemlich weitgehende Übereinstimmung der Befunde von L. Mond, W. Ramsay und J. Shields und der unseren besteht. Und dies erscheint uns um so mehr von Wichtigkeit, als andere Forscher bei ihren Untersuchungen über den gleichen Gegenstand zu ganz anderen Ergebnissen gelangt sind.

Auch bei dieser Arbeit standen Mittel aus der Jubiläums-Stiftung der Deutschen Industrie mit zur Verfügung.

149. A. Gutbier und G. L. Weise†: Bereitung von kolloidem Selen durch Elektrolyse.

[Mitteilung aus dem Laboratorium für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart.]

(Eingegangen am 8. Mai 1919.)

Erich Müller und R. Nowakowski¹⁾ fanden, daß sich von der Berührungsstelle Selen—Platin aus schon bei geringer Spannung farbige Schlieren entfernen, wenn man ein mit wenig Selen nur teil-

¹⁾ B. 38, 3779 [1905]; Z. El. Ch. 11, 931 [1905]. Vergl. auch Erich Müller und R. Lucas, Z. El. Ch. 11, 521 [1905] und Erich Müller, Z. El. Ch. 11, 701 [1905].