

### 253. A. Gutbier und O. Maisch: Über das Verhalten von Wasserstoff gegen Rhodium.

[Mitteil. aus dem Laborat. für anorgan. Chemie d. Techn. Hochsch. Stuttgart.]

(Eingegangen am 1. November 1919.)

Theodor Wilm<sup>1)</sup> hat angegeben, daß das bei der trockenen Reduktion von Ammonium-hexachloro-rhodiä,  $(\text{NH}_4)_3[\text{RhCl}_6]$ ,  $1.5 \text{ H}_2\text{O}$ , als rein grau-glänzende Masse zurückbleibende Rhodium Wasserstoff gegenüber bei gewöhnlicher Temperatur eine so außerordentlich stark ausgeprägte Absorptionsfähigkeit aufweise, daß es darin beinahe noch das Palladium zu übertreffen scheine. Besonders charakteristisch sei für das Metall die Fähigkeit, sich beim Überleiten von Wasserstoff in der Kälte fast augenblicklich bedeutend zu erhitzen, und nach dem Erkalten im Wasserstoffstrome ebenso schnell beim geringsten Luftzutritt unter noch größerer Wärmeentwicklung den gebundenen Wasserstoff zu Wasser zu verbrennen. Im Gegensatz hierzu besitze das aus Ammonium-pentachloro-rhodiä,  $(\text{NH}_4)_2[\text{RhCl}_5]$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , auf gleiche Weise reduzierte Metall bei weitem nicht jene große Absorptionsfähigkeit.

L. Quenessen<sup>2)</sup> hat diese Angaben in keinerlei Beziehung zu bestätigen vermocht. Seine vielen Versuche ergaben übereinstimmend, daß Rhodium, und zwar sowohl das aus den Ammonium-chlorosalzen, als auch das aus dem Natrium-chloro-salze bereite<sup>3)</sup> und vom Natriumchlorid befreite Metall im Bezug auf Wasserstoff-Absorption dem Palladium nicht im entferntesten gleicht.

Die Versuche über das Verhalten von Wasserstoff gegen Rhodiumschwarz und Rhodiumschwamm, die wir im Jahre 1913 angestellt haben, wurden mit der gleichen Apparatur und in derselben Weise ausgeführt wie die über Palladium, Iridium und Platin. Wir verweisen deshalb betr. aller Einzelheiten auf die früheren Mitteilungen<sup>3)</sup>.

Als Ausgangsmaterial diente das chemisch reine Rhodium, das W. C. Heraeus für die Arbeiten des einen von uns besonders dargestellt hatte. Es wurde zunächst in bekannter Weise in das Natrium-chloro-salz übergeführt.

#### A. Wasserstoff und Rhodiumschwarz.

Rhodiumschwarz wird unter Anlehnung an die von A. Gutbier mit G. Hofmeier<sup>4)</sup>, M. Rieß<sup>5)</sup> und L. v. Müller<sup>6)</sup> zu anderen

<sup>1)</sup> B. 14, 629 [1881].    <sup>2)</sup> C. r. 139, 795 [1905].

<sup>3)</sup> B. 46, 1453 [1913]; 52, 1366, 1368 [1919].

<sup>4)</sup> J. pr. [2] 71, 358, 452 [1905].    <sup>5)</sup> B. 42, 1437 [1909].

<sup>6)</sup> B. 42, 2205 [1909].

Zwecken mitgeteilten Beobachtungen vorteilhaft so gewonnen<sup>1)</sup>, daß man die mäßig konzentrierte, tiefrote Lösung des Natrium-chlorosalzes in verdünnter Salzsäure bei Siedehitze mit Natriumcarbonat oder Ammoniak neutralisiert und mit einigen ccm 10 proz. Hydrazinhydratlösung versetzt. Unter der Gasentwicklung ballt sich die vorübergehend kolloidalen Charakter tragende Abscheidung zusammen und setzt sich schnell ab, während die Flüssigkeit gleichzeitig klar wird. Das ausgeschiedene Produkt wird mit heißem Wasser erschöpfend dekantiert.

Behandlung der Substanz mit Salzsäure ist nicht ratsam, da hierbei gerade so wie wir das beim Platinschwarz<sup>2)</sup> beobachtet haben, die schwarze sich gut absetzende Form in eine mehr grauschwarze, schlammartige übergeht, die sich nur schwer auswaschen läßt. Dieselbe Modifikation, wahrscheinlich wiederum ein Zwischenprodukt zwischen Schwarz und Schwamm, bildet sich auch, wenn man Rhodiumschwarz einige Zeit lang mit Wasser kocht oder es längere Zeit unter Wasser aufhebt. Das Verfahren, das uns beim Platinschwarz gute Dienste geleistet hat, versagt auch hier nicht: Auf Zusatz von etwas Hydrazinhydrat verwandelt sich die grauschwarze Form in die tiefschwarze zurück.

Hieraus und aus unseren sonstigen Beobachtungen ist abzuleiten, daß in Gegenwart von Säure das grauschwarze, in Gegenwart von Alkali das tiefschwarze Produkt sich bildet. In neutralen Lösungen sind beide Formen gewinnbar, doch geht hierbei die schwarze nach längerer Zeit in die grauschwarze über.

Reines, in der Luftleere über Phosphorpentoxyd getrocknetes Rhodiumschwarz hat genau dieselbe Form und Farbe wie Platinschwarz und ist äußerlich von diesem nicht zu unterscheiden. Auch die reinsten Präparate enthalten immer geringe Mengen von Sauerstoff und Wasser.

Durch Analyse verschiedener Proben stellten wir einen mittleren Wassergehalt von 3 % und einen mittleren Sauerstoffgehalt von 0.3 %, d. h. 15 Volumina fest<sup>3)</sup>. An der Luft aufgehobene Präparate nehmen mit der Zeit noch etwas mehr Sauerstoff auf, so daß ihr Oxydgehalt vom Alter abhängig ist. Erwärmen beim Trocknen muß vermieden werden, da Rhodium leicht oxydabel ist<sup>4)</sup>. Sehr wahrscheinlich ist auch hier, wie dies L. Mond, W. Ramsay und J. Shields<sup>5)</sup> für Platinschwarz nachgewiesen haben, eine bei höherer Temperatur getrocknete Substanz weniger absorptionsfähig. Unsere Präparate wurden daher in oben genannter Art getrocknet.

<sup>1)</sup> Über die Bereitung unserer eigenen Versuchspräparate s. weiter unten.

<sup>2)</sup> B. 52, 1368 [1919].

<sup>3)</sup> Wir haben schon — B. 52, 1371 [1912] — darauf hingewiesen, daß ein derartiger Sauerstoffgehalt der Präparate unter unseren Versuchsbedingungen ohne Einfluß auf die Ergebnisse ist.

<sup>4)</sup> A. Gutbier, A. Hüttlinger und O. Maisch, Z. a. Ch. 95, 225 [1916].

<sup>5)</sup> Ph. Ch. 19, 26 [1896].

Wir haben das Verhalten von Wasserstoff gegen drei, etwas voneinander abweichende Formen von Rhodiumschwarz bei verschiedenen Temperaturen studiert.

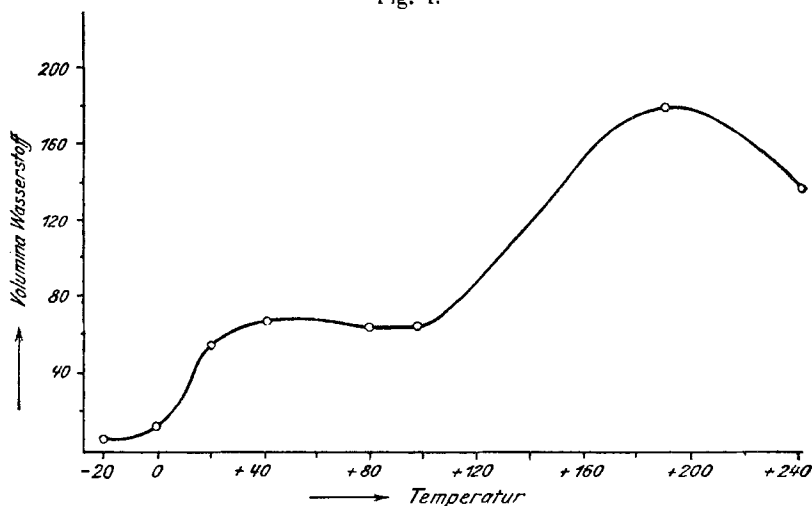
Die Werte der ersten Versuchsreihe (Tabelle I und Fig. 1) wurden mit einem grauschwarzen Präparate erhalten.

Die vollständige Abscheidung des Produkts aus schwach saurer Lösung war erst nach stundenlangem Kochen erreicht. Der Niederschlag wurde auf Zusatz von wenig Hydrazinhydrat tiefschwarz. Nachdem er aber über Nacht unter Wasser gelegen hatte, war er wieder in die grauschwarze, schlammartige Modifikation übergegangen, die sich beim Dekantieren langsam absetzt.

Tabelle I.

Ange- wandt Rh g	Absorptions- temperatur °C	mm	Volumen des beim Erhitzen abgegebenen H		Volumen des H bei 0°, 760 mm	Volumina H auf 1 Volumen Rh <sup>1)</sup>
0.1942	— 20	736	12	0.1	0.09	5.6 : 1
0.1827	0	740	12	0.2	0.18	11.9 : 1
0.2008	+ 19	749	14	1.0	0.92	55.5 : 1
0.2086	+ 40	736	15	1.3	1.17	68 : 1
0.2040	+ 80	732	12	1.2	1.09	65 : 1
0.2020	+ 97	745.5	14	1.2	1.1	66 : 1
0.2045	+ 190	741	12	3.3	3.04	180 : 1
0.2016	+ 240	735	13	2.5	2.28	137 : 1

Fig. 1.



<sup>1)</sup> Die Dichte des Rhodiums nach Landolt-Börnstein-Meyerhoffers Tabellen zu 12.1 angenommen.

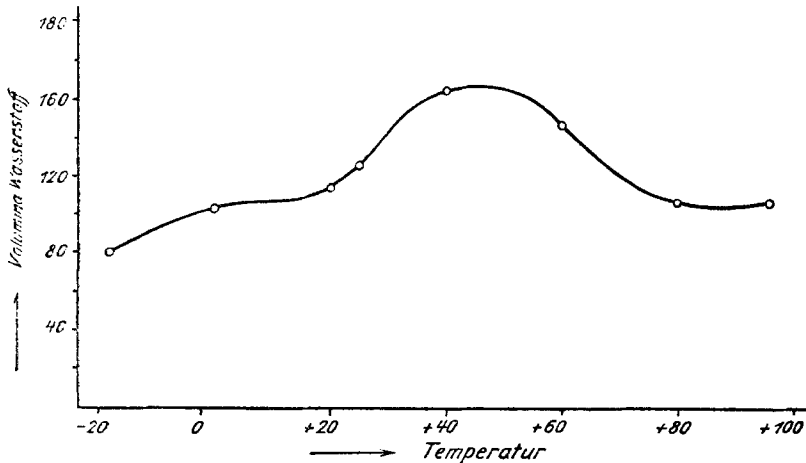
Die Substanz absorbierte bei Temperaturen unter  $0^{\circ}$  nur wenig Wasserstoff. Mit zunehmender Temperatur stieg diese Absorptionsfähigkeit schnell bis zu  $40^{\circ}$ , blieb sich von  $40$ — $97^{\circ}$  gleich<sup>1)</sup>, nahm dann weiter zu und erreichte bei ungefähr  $200^{\circ}$  mit 180 Volumina das Maximum. Dann nahm sie wieder ab, bis die Gasaufnahme bei  $400$ — $500^{\circ}$  nur noch ungefähr 1 Volumen betrug. Innerhalb dieser Temperaturen verwandelt sich die Substanz in Rhodiumschwamm, die wenig absorptionsfähige Modifikation.

Das Präparat für die zweite Versuchsreihe (Tabelle II und Fig. II), in neutraler Lösung bei schnell verlaufender Reduktion schwarz gefällt, war nach dem Trocknen schwach graustichig schwarz.

Tabelle II.

Ange- wandt Rh g	Absorptions- temperatur $^{\circ}\text{C}$	mm	$^{\circ}\text{C}$	Volumen des beim Erhitzen abgegebenen H	Volumen des H bei $0^{\circ}$ , 760 mm	Volumina H auf 1 Volumen Rh
0.2066	- 18	737.4	12	1.5	1.38	81 : 1
0.2052	0	739.4	12	1.9	1.75	103 : 1
0.2236	+ 20	736	12	2.3	2.10	114 : 1
0.2136	+ 25	742.5	11	2.4	2.23	126 : 1
0.1966	+ 40	734	12	2.9	2.68	165 : 1
0.2494	+ 60	735.5	11	3.3	3.03	147 : 1
0.2040	+ 80	732	13	2.0	1.81	107 : 1
0.2181	+ 96	733	12	2.1	1.91	106 : 1

Fig. II.



<sup>1)</sup> Die kleinen Schwankungen der Absorptionskurven in diesem Temperaturintervall sind wohl nur auf geringe Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften der Proben zurückzuführen.

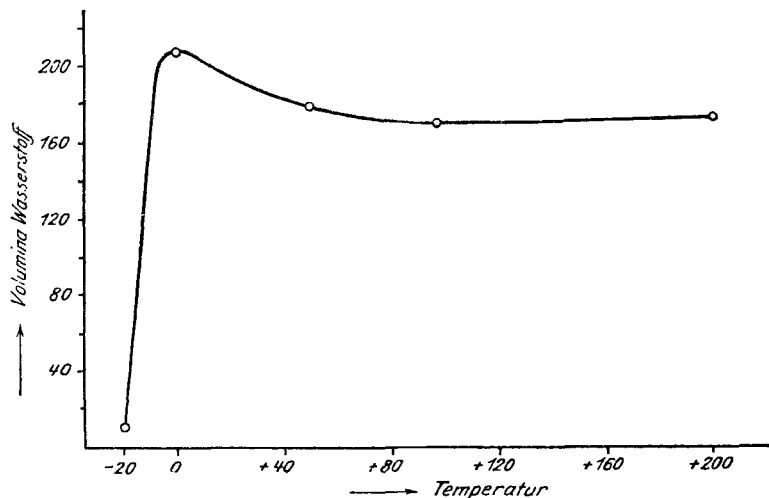
Eine Verminderung der Absorptionsfähigkeit durch Temperaturerniedrigung war zwar auch bei diesem Präparate vorhanden, doch war sie bei weitem nicht so bedeutend wie bei der ersten Substanz. Das Maximum der Absorption lag mit 165 Volumina bei 40°. Von da ab nahmen die Werte wieder ab. Wie die Absorptionskurve dieses Präparats bei Temperaturen über 100° verläuft, konnte leider nicht ermittelt werden, da die Substanzmenge dazu nicht ausreichte.

Das Präparat für die dritte Versuchsreihe (Tabelle III u. Fig. III) war aus ammoniakalischer Lösung abgeschieden und tiefschwarz.

Tabelle III.

Ange- wandt Rh g	Absorptions- temperatur °C	mm	°C	Volumen des beim Er- hitzen ab- gegebenen H	Volumen des H bei 0°, 760 mm	Volumina H auf 1 Volumen Rh
0.2063	— 20	736	6	0.2	0.19	11 : 1
0.1966	0	738	8	3.6	3.35	206 : 1
0.2045	+ 50	736	7	3.25	3.04	180 : 1
0.1892	+ 97	739	7	2.8	2.63	168 : 1
0.1910	+ 200	732	6	2.95	2.75	174 : 1

Fig. III.



Der Höchstwert der Absorption betrug 206 Volumina und wurde bei 0° gefunden. Bei — 20° betrug die aufgenommene Menge Wasserstoff, wie bei der ersten Versuchsreihe nur wenige Volumina, und bei + 200° war sie nur um 30 Volumina geringer als bei 0°.

## B. Wasserstoff und Rhodiumschwamm.

Rhodiumschwamm wurde durch Erhitzen von Rhodiumschwarz im Wasserstoffströme auf 400—500° und Abkühlen im sauerstofffreien Kohlendioxyd gewonnen. Das Präparat war frei von Sauerstoff und Wasser und wurde vor den in Tabelle IV zusammengestellten Absorptionsversuchen im Achatmörser feinst zerrieben.

Tabelle IV.

Ange- wandt Rh g	Absorptions- temperatur °C	mm	°C	Volumen des beim Er- hitzen ab- gegebenen H	Volumen des H bei 0°, 760 mm	Volumina H auf 1 Volumen Rh
1.2700	— 20	742	12	0.1	0.1	0.95 : 1
1.2700	0	748	10	0.1	0.1	0.95 : 1
1.2700	+ 50	743	13	0.1	0.1	0.95 : 1
1.2700	+ 97	744	11	0.2	0.2	1.9 : 1
1.2700	+ 200	742	12	0.2	0.2	1.9 : 1

Die Menge des von Rhodiumschwamm aufgenommenen Wasserstoffs ist also sehr gering. Es handelt sich jedesmal nur um Spuren absorbierten Gases. Immerhin konnte auch hier, wie beim Platinschwamm, eine schwache Zunahme der Absorptionsfähigkeit mit steigender Temperatur beobachtet werden.

Die vorliegende Untersuchung hat zu den folgenden Ergebnissen geführt:

1. Die tiefschwarze Modifikation, das Rhodiumschwarz, vermag weit mehr Wasserstoff zu absorbieren als alle anderen Formen.
2. Die Höchstwerte der Wasserstoff-Absorption betragen bei der grauschwarzen Modifikation 180 Volumina bei 190°, bei der graustichig-schwarzen 165 Volumina bei 40° und bei der tiefschwarzen 206 Volumina bei 0°.
3. Die Wasserstoff-Absorption des Rhodiums ist viel geringer als die des Palladiums und entspricht derjenigen des Platins.
4. Rhodiumschwamm absorbiert ähnlich wie Platinschwamm nur wenige Volumina Wasserstoff.

Auch bei diesen Versuchen standen Mittel aus der Jubiläumstiftung der Deutschen Industrie mit zur Verfügung.