

5. des entsprechenden — — —-*o*-methylphenylhydrazons. Angew. Subst. 0.2128 g. Mol.-Gew. 694. Entsprechend 0.22157 g Kaliumsalz. Mol.-Gew. 722.1. Verbrauch: 5.9 ccm Kalilauge obiger Konzentration.

$C_{34}H_{41}O_{10}N_6K$. Ber. K 5.40. Gef. K 5.62. Differenz: + 0.22.

488. Lothar Wöhler und F. Martin: Das Platintrioxyd, eine neue Oxydationsstufe des Platins.

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 13. August 1909.)

Im Gegensatz zu den platinähnlichen Metallen Osmium, Ruthenium und Iridium sind merkwürdigerweise von dem Gebrauchsmaterial des Chemikers, dem Platin, höhere Oxydationsstufen als die des Dioxyds, PtO_2 , nicht bekannt.

Der Weg zu dem höheren Oxyd der übrigen Platinmetalle war bisher meist der eines oxydierenden Schmelzens von alkalischem Dioxyd. Bei den hohen Zersetzungstemperaturen der niederen Oxyde dieser Metalle, z. B. des Iridiumdioxydes, das erst oberhalb 800° zu dissoziieren beginnt, und bei 1100° erst die Sauerstofftension von einer Atmosphäre erreicht ¹⁾, war eine solche Darstellungsweise möglich. Alkalihaltiges Trioxyd des Iridiums war daher sogar durch direkte Oxydation von alkalihaltigem Dioxyd mit Luftsauerstoff von L. Wöhler und Witzmann ²⁾ erhalten worden.

Beim viel leichter zersetzlichen Platindioxyd, PtO_2 , war dagegen auch bei Gegenwart von Alkali nie eine freiwillige Weiteroxydation zu einem höheren Oxyd beobachtet worden. Schmelzversuche zwecks Oxydation von Dioxyd oder Metall, die Berzelius, Dudley und Jörgensen ³⁾ ausführten, ergaben immer nur ein Oxydationsprodukt, das nicht einmal den Sauerstoffgehalt des Dioxyds aufwies. Die niedrige Zersetzungstemperatur des beständigsten Platinoxids, des Dioxyds, das bei 500° schon einen höheren Sauerstoffdruck als eine Atmosphäre besitzt ⁴⁾, beunimmt jede Aussicht, durch kräftige Oxydation im oxydierenden Schmelzfluß zu einem höheren Platinoxid zu kommen. Oxydationsversuche einer stark alkalischen Platindioxydlösung mit leicht zersetzlichen Oxydationsmitteln, wie unterchlorigsaurem Natrium

¹⁾ L. Wöhler und Witzmann, Ztschr. f. Elektrochem. **14**, 99 [1908].

²⁾ Ztschr. f. anorgan. Chem. **57**, 347 [1908].

³⁾ Vergl. L. Wöhler, Ztschr. f. anorgan. Chem. **40**, 450 [1904].

⁴⁾ L. Wöhler und Frey, Ztschr. f. Elektrochem. **15**, 135 [1909].

oder Chlorkalk, die wir zwischen 100—150° anstellten, waren ebenfalls erfolglos.

Da bisher Anzeichen von der Existenz eines solchen höheren Oxydes durch freiwillige Oxydation nicht vorliegen, so ließ sich voraussehen, daß bei gewöhnlicher Temperatur seine Tension den Partialdruck des atmosphärischen Sauerstoffs übersteigt. Eine Darstellung des gesuchten Oxyds mußte deshalb vor allem unter hohem Sauerstoffdruck und bei möglichst niedriger Temperatur erfolgen. Da der zunehmende Sauerstoffgehalt die Acidität der Oxyde steigert, so mußte, wie bei den erwähnten Versuchen am Iridiumtrioxyd gezeigt wurde, Alkalität der Bildung des gesuchten Oxydes günstig sein. Dem ersten Faktor ließ sich am zweckmäßigsten entsprechen durch Anwendung von Sauerstoff in Entstehungszustande, wie er anodisch bei der Elektrolyse wäßriger Lösungen auftritt, die durch Kühlung auf niedriger Temperatur gehalten werden können. Den Faktor der Alkalität mußte man berücksichtigen unter Ausschluß von Komplikationen durch Nebenreaktionen, welche Verunreinigungen des Produkts hervorrufen konnten, so daß Chloridkomplexe (H_2PtCl_6 z. B.) als Ausgangsmaterial zu vermeiden waren.

Dementsprechend wurde frisch gewonnenes, weißes Dioxydhydrat, aus einer stark alkalischen Lösung eines Dioxydsalzes durch Kochen und Eingießen in Essigsäure hergestellt, nach gutem Auswaschen in $\frac{2}{1}$ -n. Kalilauge wieder gelöst und die gelbe Lösung dann unter Kühlung anodischer Oxydation unterworfen.

Als Anode diente eine tiegelförmige Elektrode von 50 qcm Oberfläche, die in die Lösung eintauchte. Als Kathode ragte ein Platindraht in eine Lauge doppelnormaler Konzentration, welche sich in einer Tonzelle als Diaphragma befand. Die anodische Normalstromdichte betrug 3 Amp. bei einer Elektrodenspannung von 3.5 Volt.

Bald nach dem Beginn der Elektrolyse zeigte die Anode eine Veränderung ihrer Oberfläche. Der Metallglanz war verschwunden, und ein goldglänzender Überzug bedeckte das Metall. Die Stromstärke blieb von Beginn der Elektrolyse vollständig konstant, so daß der oxydische Niederschlag keinen hemmenden Übergangswiderstand bildet. Bei fortgesetztem Stromdurchgang begann ein allmähliches Abblättern des anodischen Beschlages, der in Form dünner, seidenglänzender Blättchen in der Lösung schwamm und durch seinen Glanz den Eindruck krystallinischer Beschaffenheit erweckte. Die mikroskopische Untersuchung überzeugte jedoch von dem amorphen Charakter des Niederschlags, der sein sonderbares Schillern eben seiner Blättchenbeschaffenheit verdankt.

Nachdem durch längere Elektrolyse sich die Fällung angereichert hatte, wurde nach gründlichem Auswaschen von der alkalischen Mutter-

lauge die Substanz, die auf dem Filter eine gelbgrüne Farbe zeigte, direkt naß durch Erhitzen im Teclu-Ofen im Kohlensäurestrom, wie andere Platinoxide ¹⁾, analysiert.

Da durch die Stromwärme infolge Temperatursteigerung schon eine beträchtliche Zersetzung des erhaltenen Oxyds während der Darstellung stattfand, so erwies es sich notwendig ²⁾, die ganze Elektrolysenflüssigkeit in Eis-Salz-Mischung zu stellen. Die Stromwärme wurde so vollkommen dadurch abgeleitet; daß die Temperatur der Anodenflüssigkeit nicht über 0° stieg. War der Niederschlag der von der Anode abrollenden Häutchen auf einem Filter gesammelt und unter beständiger Eiskühlung auch mit Eiswasser ausgewaschen, so ergab das Analysenresultat vieler Versuche, daß bei sorgfältiger Kühlung das Produkt stets den gleichen Sauerstoffgehalt besitzt, und zwar dem theoretisch berechneten der Verbindung PtO₃, dem Platintrioxyd, entspricht.

Met. Pt.	g O ₂	% O ₂	g K ₂ O	% K ₂ O
0.1255	0.0309	19.74	0.0302	11.62
0.0389	0.0095	19.64	0.00895	11.20
0.0707	0.0175	19.76	0.0178	12.09.

PtO₃. Ber. O₂ 19.77.

3 PtO₃.K₂O. » K₂O 11.42.

Das direkte Produkt der Elektrolyse ist also, wie es vorauszu- sehen war, nicht das freie Platintrioxyd, sondern ein Alkalisalz des- selben. Ob eine Adsorptionsverbindung mit Alkali vorliegt, wie beim Iridiumtrioxyd, sei dahingestellt. Doch scheint der jeweils konstante, mit Wasser nicht entfernbare Alkaligehalt mehr auf eine stöchiome- trische Bildung des Alkalis hinzuweisen, da die gefundene Zusammen- setzung der einfachen Formel 3 PtO₃.K₂O eines sauren Kaliumplatinats entspricht.

Das freie Platintrioxyd.

Die aus alkalihaltigen Lösungen ausgefällten Oxyde des Platins enthalten stets einen durch ihren aciden Charakter bedingten Alkali- gehalt, der ihnen durch Behandlung mit Wasser nicht zu entziehen ist. Mit verdünnten Säuren gelingt dies jedoch sehr leicht, indem die freien säureähnlichen Oxydhydrate des Platins sich bilden.

Auch aus dem alkalihaltigen Produkt der anodischen Dioxyd- Oxydation ließ sich so das freie Platintrioxyd erhalten. Dazu wurde der gut ausgewaschene Niederschlag in eiskalter 1/2-n. Essigsäure

¹⁾ L. Wöhler, Ztschr. f. anorgan. Chem. **40**, 426 [1904].

²⁾ Vergl. Einzelheiten und das ausführliche Analysenmaterial bei F. Martin, Dissertation (Karlsruhe 1909).

suspendiert. Es zeigte sich sofort ein krasser Farbumschlag von gelbgrün in ein tombakähnliches Rotbraun, ohne daß dabei die Blättchenstruktur zerstört wurde. Nach dem Auswaschen der Säure ergab die Analyse, daß das Produkt vollkommen alkalifrei geworden war, allerdings nicht ohne geringe Zersetzung des Oxyds trotz sorgfältiger Kühlung. Der Sauerstoffgehalt betrug nur 18.2 und 18.33%, anstatt wie für PtO_3 berechnet, 19.77%.

Wie daraus hervorgeht, ist das Platintrioxyd eine äußerst leicht sich zersetzende Substanz, was sich auch an der dauernden Sauerstoffentwicklung der Suspension deutlich erkennen läßt. Durch Analyse wurde seine Zersetzlichkeit beim Stehenlassen unter Wasser bei Zimmertemperatur verfolgt. Allerdings hatte sich der Sauerstoffgehalt bei einem Versuch, sowohl mit alkalihaltigem als auch mit alkalifreiem Präparat, nach 4 Wochen keineswegs quantitativ bis zum Dioxydgehalt (14.1%) vermindert. Die rapide Zersetzung zu Anfang wird mit der Zeit immer langsamer und läßt die allmähliche Bildung einer festen Lösung überschüssigen Trioxyds in dem Zersetzungsprodukt, dem Dioxydhydrat, oder umgekehrt vermuten, wodurch die Sauerstofftension sinkt, die Beständigkeit zunimmt. Immerhin ließ sich die Zersetzung des Trioxyds bis zur Hälfte verfolgen als deutlicher Beweis seiner Unbeständigkeit.

Gefunden wurden nach 4 Wochen in der alkalischen Suspension 17.4 bzw. in der sauren Suspension 16.3% O_2 ; vorher 19.7%. Ganz ähnlichen Zerfall zeigte ein im Exsiccator eingetrocknetes Produkt nach 3 Wochen; nämlich nur noch 16.6% O_2 .

Ob bei dieser freiwilligen Zersetzung des Trioxyds die Oxydationsstufe fünfwertigen Platins entsteht auf dem Wege zum festgestellten vierwertigen, läßt sich nicht entscheiden, weil es jedenfalls ebenso unbeständig ist, wie das Oxyd des sechswertigen Platins; denn wie erwähnt, ist es bisher niemals gelungen, durch direkte Oxydation selbst von alkalihaltigem Dioxyd über den Sauerstoffgehalt des Dioxyds hinauszukommen.

Verdünnte Säuren, wie $\frac{2}{1}$ -n. Schwefel- und Salpetersäure, und ebenso Essigsäure, lassen Platintrioxyd vollkommen unverändert, nur verdünnte $\frac{2}{1}$ -n. Salzsäure löst es träge unter Chlorentwicklung. Schwefligsäurelösung wirkt ebenfalls lösend unter Bildung eines farblosen Komplexes, während mit anderen Reduktionsmitteln, wie mit schwefelsaurem Eisenvitriol, für kurze Zeit Lösung, alsbald aber Reduktion zu schwarzem Mohr eintritt. Konzentrierte Salzsäure löst Trioxyd rasch unter heftiger Chlorentwicklung, konzentrierte Schwefel- und Salpetersäure nur langsam und erst in der Hitze vollkommen unter vorangegangener Zersetzung zu Dioxyd.

Beim gelinden Erhitzen des feuchten Oxyds wird der Sauerstoff schnell und vollständig bis zur Dioxydstufe abgegeben, wobei die Farbe in das bekannte Gelb des beständigeren Dioxydhydrats übergeht, das erst bei höherer Temperatur neben Wasserdampf Sauerstoff entwickelt¹⁾.

Da die Existenz von Platintrioxyd an hohen Sauerstoffdruck gebunden ist, so war starke Oxydationsfähigkeit bei ihm zu vermuten. Auffällig tritt diese vor allem im Verhalten gegen Salzsäure zutage. Schon in der Eiskälte zeigt es mit verdünnter Salzsäure intensiven Chlorgeruch. Aus Jodkaliunlösung wird schon in neutraler Lösung, vollkommen in saurer Lösung, Jod abgeschieden, mit Chloroform nachweisbar. Gegen andere oxydierbare Agenzien verhält sich das Trioxyd in der Kälte merkwürdig intakt. Alkohol und Essigsäure werden nicht verändert, die Oxydationsgeschwindigkeit in der Kälte ist zu gering, beim schwachen Erwärmen aber entwickelt sich der Sauerstoff des Trioxyds als solcher. Beim Kochen freilich tritt Oxydation der organischen Substanzen ein, welche aber der Wirkung des entstandenen Dioxyds zu danken ist, wie früher beschrieben wurde²⁾.

Merkwürdig ist auch das Verhalten des Trioxyds gegen Hydroperoxyd. Wird das alkalihaltige Elektrolyseprodukt bei 0° mit einer dreiprozentigen säurefreien Lösung von Hydroperoxyd übergossen, so tritt derselbe Farbenumschlag ein, der bei der Behandlung mit Säuren zu beobachten ist, aber keine Sauerstoffentwicklung aus dem Hydroperoxyd. Dementsprechend zeigte auch das Produkt nachher noch genau den früheren Sauerstoffgehalt von Platintrioxyd, nur der Alkali-gehalt war durch diese Behandlung mit Hydroperoxyd, wie es schon die Farbenveränderung schließen ließ, stark vermindert worden, auf 7.8% anstatt der vorher vorhandenen 11.42% K₂O. Platintrioxyd wird also von Hydroperoxyd nicht reduziert, dessen Wirkung besteht lediglich in einer partiellen Alkalientziehung, infolge seiner schwach sauren Eigenschaften. Die leichte Abgabe von Alkali schon an Säuren minimaler Stärke bei 0°, ebenso wie der verdünnten Essigsäure, ist sehr auffallend, da sonst Alkali den Platinoxiden fest anhaftet. Iridiumtrioxyd³⁾ kann sogar mit verdünnter Schwefelsäure z. B. stundenlang auf dem Wasserbade erwärmt werden, ohne daß ihm sein Alkali zu entziehen wäre. Die Empfindlichkeit gegen Säure ist indessen in der feinen Verteilung der Blättchen des Platintrioxyds begründet, die bei niedriger Temperatur entstanden sind.

¹⁾ L. Wöhler, Ztschr. f. anorgan. Chem. **40**, 445 [1904].

²⁾ L. Wöhler, Ztschr. f. anorgan. Chem. **40**, 443 [1904].

³⁾ L. Wöhler und Witzmann, Ztschr. f. anorgan. Chem. **57**, 349 [1908].

Nach diesen Versuchen ist das Platintrioxyd also nicht etwa ein Peroxyd, wie es bei der katalytischen Zersetzung des Hydroperoxyds mit großer Geschwindigkeit als Zwischenprodukt nach der Annahme von C. Engler und L. Wöhler¹⁾ entsteht, und dadurch den katalytischen Zerfall des Hydroperoxyds bedingt. Das war aber auch nicht bei einem elektrolytisch-anodisch entstehenden Oxyd zu erwarten, dessen Bildung nicht durch molekularen Sauerstoff, sondern unter dem Druck atomistischen Sauerstoffs entstanden ist, wodurch niemals Peroxyde sich bilden. Auch die Oxydation von Salzsäure in großer Verdünnung zeigt, daß Platintrioxyd analog den übrigen, anodisch entstehenden höheren Oxyden, wie Bleisuperoxyd, Mangandioxyd, Wismut- und Nickelsuperoxyd ein normales Polyoxyd oder Superoxyd des Platins, seine Konstitution dementsprechend $O = Pt \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow O \end{matrix}$ mit sechswertigem Platin ist. Es ist als Anhydrid der Platinsäure anzusprechen, sein Alkalisalz als Platinat zu bezeichnen, entsprechend der allgemeinen Nomenklatur der Eisen-Platin-Gruppe. Bisher hat man diese Bezeichnung irrtümlich dem Dioxydhydrat des Platins und seinen Salzen gegeben²⁾, die man nunmehr richtig platinige Säure bzw. Platinite nennen muß.

Durch die an dem Platintrioxyd gefundenen Eigenschaften erklären sich eine Anzahl Erscheinungen früherer Beobachtung. Kohlrausch³⁾ fand, daß bei der Elektrolyse von wäßriger Platintetrachloridlösung die Anode einen oxydischen Beschlag zeigte. Haber und Grinberg⁴⁾ beobachteten, daß anodisch polarisiertes Platin gegen saures Jodkalium unter Jodabscheidung reagiert, und L. Wöhler⁵⁾ fand, daß diese Reaktion infolge Bildung eines Oxyds statt hat. C. Marie⁶⁾ konnte dabei sogar an der Oberfläche die gelbe Oxydhaut auf dem Metall wahrnehmen, die mit einer salzsauren Jodkaliumlösung unter Jodabscheidung reagierte. Seine Annahme, daß das durch konzentrierte Salpetersäure und andere Oxydationsmittel aus Platinmohr entstandene Oxyd dieselbe Substanz ist, wie sie anodisch erhalten werden kann, ist indessen unrichtig, weil letzteres, wie früher gezeigt wurde, mit Salzsäure kein Chlor entwickelt und daher kein Trioxyd, sondern Di-

¹⁾ Ztschr. f. anorgan. Chem. **29**, 15 [1902].

²⁾ Bellucci, Atti R. Accad. dei Lincei Roma (5) **12**, II, 635 [1903].

³⁾ Wiedem. Ann. **63**, 430 [1897].

⁴⁾ Ztschr. f. anorgan. Chem. **18**, 40 [1898].

⁵⁾ Habilitationsschrift, Karlsruhe 1901, 35.

⁶⁾ Compt. rend. **145**, 117 [1907]; **146**, 475 [1909].

oxyd¹⁾ ist. Auch wir konnten in $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure und in $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge nach ca. 30-stündiger Elektrolyse auf der Platinanode deutlich gelbe Überzüge erhalten, die mit Jodkalium Jodabscheidung erkennen ließen. Diese Eigenschaft und die Art der Entstehung des Oxyds bestätigen daher, daß das Oxyd, das bei anodischer Beladung von Platin entsteht, das oben beschriebene Trioxyd ist.

Ohne Zweifel ist das Platintrioxyd daher auch das Oxyd, dem Ruer²⁾ die anodische Passivität des Platins zuschreibt als Folge eines anodischen Überzuges³⁾, den er in schwefelsaurer Lösung erhielt. Denn dieser entsteht unter denselben Bedingungen und zeigt gegen Schwefligsäure und Ferrosulfat dieselben Eigenschaften, wie das Trioxyd, nur mag Ruer infolge der Spuren, die er gehabt hat, eine deutliche Reduktion des Oxyds durch Ferrosulfat zu Metall nicht wahrgenommen haben. Ruers Annahme⁴⁾, daß in Schwefelsäure verschiedener Konzentration sich verschiedene Oxyde bilden, verschieden durch ihre wechselnde Löslichkeit, erledigt sich durch die von L. Wöhler⁵⁾ am Dioxyd ausführlich beschriebene Erscheinung des Alterns, die sich durch krassen Unterschied in der Löslichkeit äußert.

Ebenfalls durch Bildung von Trioxyd ist die anodische Passivität, d. h. Unauflöslichkeit des Platins, in Cyankaliumlösung zu erklären⁶⁾, indem die schützende Oxydecke des Trioxyds, das sich in Cyankalium unlöslich erweist, eine Auflösung des Platins verhindert, die sonst ohne Stromeinfluß unter Wasserstoffentwicklung infolge Komplexbildung stattfindet.

Versuche über die katalytische Wirkung des neuen Oxyds, wie sie früher von dem einen von uns⁷⁾ mit den bis dahin bekannten Oxyden des Platins, Palladiums und Iridiums angestellt wurden, mit dem Effekt, daß ihre Zwischenbildung bei der katalytischen Oxydation nicht in Betracht kommen kann, ließen sich bei der Zersetzlichkeit des Platintrioxyds nicht ausführen. Bilden sich aber nur Spuren von Platintrioxyd oberflächlich in fester Lösung des Platins, wie es für kleine Mengen adsorbierter Stoffe nach L. Wöhler⁸⁾ anzunehmen und aus vorstehenden Versuchen über die allmählich abnehmende Ge-

¹⁾ Übrigens ist die Beobachtung C. Maries, daß Platin mit Oxydationsmitteln wie Salpetersäure sich oxydiert, schon früher von dem einen von uns beobachtet und quantitativ untersucht worden (L. Wöhler, diese Berichte **36**, 3494 [1903]).

²⁾ Ztschr. f. Elektrochem. **11**, 674 [1905]. ³⁾ Ebenda **14**, 309 [1908].

⁴⁾ Ebenda **14**, 633 [1908]. ⁵⁾ Ztschr. f. anorgan. Chem. **40**, 438 [1904].

⁶⁾ Leblanc, Lehrbuch d. Elektrochem., 4. Aufl. [1907], S. 261.

⁷⁾ Diese Berichte **39**, 3538 [1906].

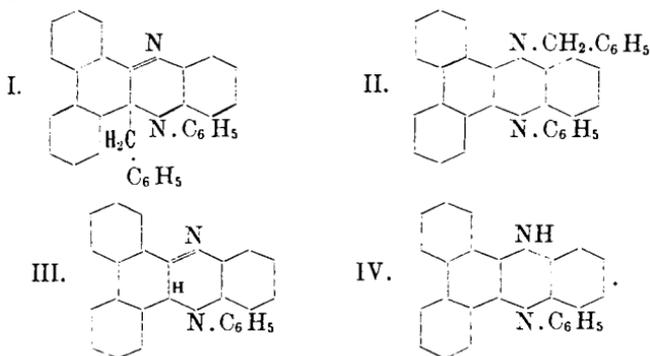
⁸⁾ Ztschr. f. physik. Chem. **62**, 670 [1908].

schwindigkeit der freiwilligen Zersetzung von Trioxyd zu Dioxyd wahrscheinlich wird, so stellt diese Oberflächenlösung in geeigneter Konzentration den Grenzzustand dar zwischen eben noch existenzfähigem Oxyd und oxydationsfähigstem Sauerstoff und könnte dadurch vielleicht die Ursache der Platinkatalyse im Kontaktprozeß sein. Denn die Bildung solch unbeständigen Oxyds in fester Oberflächenlösung ist in seinen Eigenschaften und dem Effekt, wie früher ¹⁾ betont wurde, gleichbedeutend mit einer auswählenden oder spezifischen Adsorption des Platins für Sauerstoff ²⁾, die dann eben durch jene Oxydbildung hervorgerufen wird. Gleichzeitig vermittelt diese Anschauung einer oberflächlichen Lösung von wenig Trioxyd in viel Metall die Annahme einer stöchiometrisch zusammengesetzten Oxydecke mit der Anschauung von Muthmann und Fraunberger ³⁾ von einer festen Lösung von Sauerstoffgas in metallischem Platin.

489. O. Hinsberg: Einige Bemerkungen über Dihydroazine.

(Eingegangen am 11. August 1909.)

In einer unlängst erschienenen Abhandlung beschreiben Freund und Richard ⁴⁾ das durch Einwirkung von Benzylmagnesiumchlorid auf Flavindulin entstehende *N*-Phenyl- α -benzylidihydrophenanthrophenazin (I) als gelbe, rot gefärbte Salze liefernde Verbindung, welche beim Erhitzen in die farblose symmetrische Form (II) umgelagert wird.



Dieser Befund steht — wie Freund und Richard bemerken! — in einem gewissen Widerspruch zu den Resultaten einer früheren

¹⁾ Ztschr. f. physik. Chem. **62**, 672 [1908].

²⁾ Bodenstein, ebenda **60**, 43 [1907].

³⁾ Ztschr. f. physikal. Chem. **53**, 112 [1905], Refer.

⁴⁾ Diese Berichte **42**, 1101 [1908].