

Der Aufbau der Platinsole II

Die Platin-Hydroxosole

Von

W. PAULI und A. BACZEWSKI

Korr. Mitgl. d. Akad.
d. Wissenschaften

Aus dem Institut für medizinische Kolloidchemie der Universität Wien

Mit 4 Figuren im Text

(Eingegangen am 10. 7. 1936. Vorgelegt in der Sitzung am 15. 10. 1936)

I.

In einer vorausgegangenen Untersuchung (1) konnten zum ersten Male Platin-Halogenosole, im besonderen Chlorosole, die durch *Elektrodekantierung* konzentriert und hochgereinigt worden waren, mittels chemisch-physikalischer Analyse hinsichtlich ihres Aufbaues und ihrer Eigenschaften gekennzeichnet werden. Die Sole waren durch elektrische Zerstäubung in sehr verdünnter Salzsäure gewonnen worden. Solche Sole bilden infolge der Möglichkeit, freies und komplexes Chlor im Sol sowie im Koagel zu bestimmen, ein günstiges Objekt mit einer höheren Zahl von Bestimmungsstücken als etwa ein reines Hydroxosol des Platins, das bei der Zerstäubung in reinstem Wasser entsteht. Mit den früher gewonnenen Erfahrungen konnte nun zum erstenmal an die Untersuchung hochgereinigter und konzentrierter, azidoider *Platin-Hydroxosole* gegangen werden, welche den Gegenstand dieser Mitteilung bilden.

Die durch Zerstäubung in reinstem Wasser bereiteten Platin-Hydroxosole sind mit dem Ziel einer Konstitutionsermittlung zum erstenmal in einer Reihe von Arbeiten von S. W. PENNYCOCK (Adelaide) (2) untersucht worden. Obwohl diesem Autor nur ungereinigte Sole von 150 bis 200 mg Pt/L zur Verfügung standen, konnten mittelst einer überaus sinnreichen Methodik wichtige Erkenntnisse gewonnen werden. Durch die Feststellung der titrimetrischen Differenzen von Gefrierfähigkeit und Sol, durch die Einführung der kombinierten, konduktometrischen Titration mit Lauge nach Zugabe von Salzen mit höherwertigen Kationen, durch Prüfung der Wirkung des Salzzusatzes auf die Wanderungsgeschwindigkeit konnte die Reaktion der aufladenden ionogenen Platinsäure von der der sauren Oxyde der Teilchenoberfläche differenziert und die Hydrolyse der zugesetzten Salze als Folge einer Reaktion mit den letzteren bestimmt werden. PENNYCOCK, der sich ganz auf den Boden der PAULISCHEN Theorie elektrokratischer Kolloide stellte, nimmt als aufladenden ionogenen Komplex mit großer Wahr-

scheinlichkeit die Platin-Hexahydroxosäure, also eine Platinverbindung an, wenn er auch die Möglichkeit verschiedener Oxyde, darunter Plautoxyde, an der Teilchenoberfläche für durchaus gegeben hält. Als Gegenionen kommen lediglich H^+ -Ionen in Betracht.

Zur Zeit der Versuche PENNYCUICKS waren gewisse Erfahrungen an hochgereinigten, konzentrierten Solen [Goldsol (3), Eisenoxydsol (4)] nicht bekannt, welche dessen Ergebnisse in mancher Hinsicht ergänzen und zum Teil in anderem Licht erscheinen lassen, womit aber die grundsätzliche Bedeutung seiner allgemeinen Feststellungen und seiner methodischen Fortschritte nicht herabgesetzt werden soll.

Nach neuen Beobachtungen kommt es bei der Gefrierkoagulation beinahe regelmäßig entweder zu einer Spaltung (Hydrolyse beim Eisenoxydsol) der ionogenen Oberflächenkomplexe, oder in anderen Fällen zur Ablösung derselben mit oder ohne Zerfall (letzteres zum Beispiel unter Dismutierung beim Goldsol), so daß die Gefrierflüssigkeit keinesfalls, wie dies von PENNYCUICK angenommen wird, mit der „zwischenmizellaren Flüssigkeit“ identifiziert werden kann. Sie enthält nur notwendigerweise auch alle Bestandteile der letzteren und dieser Anteil wird bei ungereinigten, wenig konzentrierten Solen außerordentlich groß.

Edelmetallsolen zeigen nun nach der Zerstäubung zeitliche Änderungen der Leitfähigkeit, die sich zuerst bei dem in Salzsäure bereiteten Goldsol (3) auf die nachhinkende Auffüllung der ionogenen Komplexe aus der Zerstäubungsflüssigkeit zurückführen ließen. Beim Chloro-Platinsol konnte gezeigt werden, daß der Zerstäubung ein Leitfähigkeitsanstieg folgt, der zu beträchtlich über denen der verwendeten Salzsäure gelegenen Werten führt. Hier handelt es sich um die Ergänzung von neutralen Cl- und O-Verbindungen, wie beispielsweise $PtCl_2$, PtO , $Pt(OH)Cl$, der Teilchenoberfläche zu Platinsäuren, wie $H_2[PtCl_2(OH)_2]$, $H_2[PtCl(OH)_3]$ u. ä., durch Anlagerung von Wasser. An seinen Platin-Hydroxosolen hatte bereits PENNYCUICK beobachtet, daß sie nach der Zerstäubung einen allmählichen α -Anstieg aufweisen, der bereits durch kurzes Kochen zum Maximum gebracht werden kann. Wir bringen unten einige vollkommen bestätigende und ergänzende, genauere Angaben über dieses Verhalten, wenn sich auch die Erklärung PENNYCUICKS, daß es sich dabei um aus dem Innern der Teilchen freigesetzte Säure handle, nicht halten läßt.

Ein strenger, direkter Beweis für den Aufbau unserer Sole läßt sich wohl nur durch Herstellung hochgereinigter und kon-

zentrierter Sole führen, die praktisch lediglich aus den Kolloidionen und den Gegenionen bestehen. Den Weg hiezu wies wieder die *Elektrodekantierung*, für welche die Platin-Hydroxosole ein weit günstigeres Material bilden als die Platin-Halogenosole. Die Platin-Hydroxokomplexe stellen hier nämlich die weit stabilere Form vor, in welche übrigens nach unveröffentlichten Beobachtungen von PAULI und TH. SCHILD die Komplexe am Halogenosol bei fortgesetzter Elektroschichtung oder im Laufe der Zeit übergehen.

II.

Methodik: Zerstäubt wurde in ca. 1 l Leitfähigkeitswasser ($\kappa = 8.10^{-7}$ r. O.) unter Rührung und Kühlung in der Quarzgutschale durch 80 Minuten mit 3.5 Ampere und 30 Volt Bogenspannung.¹ Die 1.5 mm dicken Platindrähte waren in einen den Abstand der Drahtenden automatisch regulierenden Apparat eingespannt. Nach der Zerstäubung hatten die Sole einen Platingehalt von 180 bis 200 mg/L. Die Sole zeigten eine schon von S. W. PENNYCOCK beobachtete zeitliche Zunahme der Leitfähigkeit bzw. starken Anstieg derselben beim Erhitzen. *Längeres Sieden der Sole* führt jedoch zu fortschreitender Sedimentation und schließlichem *Ausflocken binnen 24 Stunden* sowohl bei ungereinigten als auch bei hochgereinigten Proben.

Zur Erzielung der Leitfähigkeitskonstanz durch Erwärmen bei Erhaltung der Stabilität wurden die Sole in ein kaltes Wasserbad gestellt, dieses 20 Minuten bis zum Kochen erhitzt und dann auf Zimmertemperatur abkühlen gelassen.

Zur *Elektrodekantierung* (Edek) dienten Pauli-Apparate mit 750 cm³ Inhalt der Mittelzelle und als Membranen Zellophanfolien, die gegen mechanische Einwirkungen durch mitaufgelegten, weitmaschigen Tüll geschützt wurden. Die Elektrodenspannung betrug 3 bis 4 Volt. Das Sol schichtete binnen 2 Tagen auf den achtfachen Gehalt. Bei der ersten Schichtung setzte eine kleine Menge auf dem Boden der Zelle ab. Das Sol wurde abgezogen, der Bodensatz herausgewaschen, worauf es bei den weiteren Schichtungen nichts mehr absetzte. Die Auffüllung nach Entfernung der Oberschicht erfolgte stets mit Leitfähigkeitswasser. Im allgemeinen konnte mit 4 Elektroschichtungen zu je 48 Stunden das Auslangen gefunden werden, um eine Leitfähigkeit der oberen Schicht von 2 bis $3 \cdot 10^{-6}$ zu erreichen. In dieser letzten Oberschicht sind mittels konduktometrischer Titration H⁺-Ionen nicht zu bestimmen und der Platingehalt ist verschwindend klein. Er liegt an der Grenze der Nachweisbarkeit mit der Ameisensäure-Molybdänblaumethode (1), also bei $0.1 \gamma \text{ Pt-cm}^3$. Die Leitfähigkeit der Oberschicht, die der des destillierten Wassers an der Luft entspricht, läßt sich, wenigstens ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen — auch durch eine weitere, zum Beispiel bis 15-fache Elektrodekantation — nicht unter diesen Wert drücken. Die Reinigung der Sole mittels Edek wird durch vorheriges Kochen und Ablagern derselben sehr begünstigt.

¹ Die früher angegebenen 220 Volt entsprachen der Netzspannung. Im Hauptkreis war noch ein abstufbarer Widerstand eingeschaltet.

In der folgenden Tabelle sind einige Versuchsbeispiele über den Gang der Leitfähigkeit während der Edek zusammengefaßt.

Tabelle 1.

Leitfähigkeiten der Oberschicht bei wiederholter Edek; Spannung: 4 Volt.

Sol	Edek	$\alpha \cdot 10^5$ r. O.	Sol	Edek	$\alpha \cdot 10^5$ r. O.
II		0'67	VIII	2	0'46
	1	0'70		20cm ³ Edek Sol VI zuge- setzt	
	2	0'49		3	0'60
	3	0'53		4	0'47
4	0'38	5		0'57	
III		0'80		6	0'41
	1	0'80		7	0'41
	2	0'58		8	0'47
	3	0'35		9	0'42
IV		0'70		10	0'46
	1	0'60		11	0'40
	2	0'50		12	0'54
	3	0'47		Sol mit Lfw. verd. ($\alpha=0'89$) gekocht ($\alpha=1'04$)	
	4	0'62		13	0'43
	5	0'33		aufgewirbelt	
VI		0'37	14	0'46	
	1	0'67	15	0'28	
	2	0'58	XII nach der Zerstäubung ge- kocht, 14 Tage gestanden ($\alpha=1'08 \cdot 10^{-5}$ r. O.)		
3	0'29				
VIII					0'40
	—	0'56			
	—	0'35	1		0'25
	1	0'35			

Bemerkenswert erscheint, daß am Anfang durch Anreicherung der anwesenden molekulardispersen Platinsäuren aus der Dispersionsflüssigkeit gelegentlich Anstiege der Leitfähigkeit der Oberschicht auftreten können, bevor sie stetig mit dem fortgesetzten Austausch absinkt.

Ausgefroren wurde in gut ausgedämpften Jena-Eprouvetten in der am Institut erprobten, sich konisch verengenden Form. Die Kältemischung, in die die

Gefäße gestellt wurden, hatte -9°C . Nach einer Viertelstunde ließ sich durch Schütteln die Unterkühlung beseitigen und nach weiteren drei Viertelstunden war das reine Sol restlos und irreversibel koaguliert. Gereinigte Sole koagulierten vollständig nach einmaligem Ausfrieren, ungereinigte nach zweimaligem.

III.

In ausführlichen Versuchen wurden zunächst die *zeitlichen Veränderungen im nichtgereinigten Platinzerstäubungssol* festgestellt. Dazu dienten fortlaufende Bestimmungen von κ , ferner des konduktometrisch mit NaOH und $\text{Ba}(\text{OH})_2$ titrierten H^+ sowie korrespondierende Prüfungen der zugehörigen Gefrierflüssigkeiten und der gewaschenen Koagele.

Wir geben zunächst in den folgenden Tabellen 2 und 3 solche Versuchsreihen an den bei Zimmertemperatur gestandenen Solen α und β wieder. Am 7. Tage wurden Parallelproben der Sole in der angegebenen Weise auf dem Wasserbade erhitzt und die zugehörigen Daten gleichfalls ermittelt. Eine berechnete Leitfähigkeit (κ_{ber}) wurde aus der titrimetrischen H^+ -Normalität (mittels: $u+v=350+50$) abgeleitet. Die Titration mit Natronlauge (h) wurde in der üblichen Weise aus dem auf der Abszisse zugleich dem Kurventiefpunkt entsprechenden Schnittpunkt der verlängerten Kurvenschenkel ausgewertet. h_{max} gibt die gesamte verbrauchte Barytlauge an, welche nach Anlegen einer Tangente an den Tiefpunkt der konduktometrischen Titrationskurve durch deren Schnittpunkt mit dem nach rückwärts verlängerten, ansteigenden Kurvenschenkel graphisch ermittelt wurde (Fig. 1).

Tabelle 2.

Zeitliche Veränderungen im undekantierten Sol α ; 180 mg Pt/L.

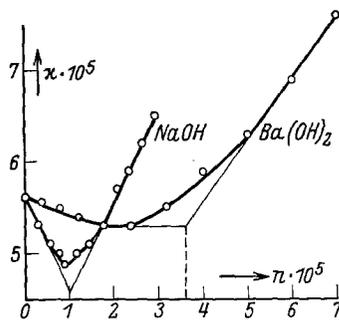
Tag	$\kappa_{\text{gef}} \cdot 10^5$	$\kappa_{\text{ber}} \cdot 10^5$	$\frac{\kappa_{\text{gef}}}{\kappa_{\text{ber}}}$	$h \cdot 10^5$	$h_{\text{max}} \cdot 10^5$
1	1'25	0'24	5'2	0'6	3'9
2	1'50	1'08	1'4	2'7	6'3
3	1'52	1'12	1'4	2'8	12'2
4	1'58	1'40	1'1	3'5	17'2
5	1'38	1'20	1'1	3'0	15'2
6	1'57	1'20	1'3	3'0	14'6
23	1'97	1'88	1'1	4'7	8'6
gekocht am 7. Tag	2'40	1'44	1'7	3'6	7'8

Tabelle 3.

Zeitliche Veränderungen im undekantierten Sol β ; 190 mg Pt/L.

Tag	$\kappa_{\text{gef}} \cdot 10^5$	$\kappa_{\text{ber}} \cdot 10^5$	$\frac{\kappa_{\text{gef}}}{\kappa_{\text{ber}}}$	$h \cdot 10^5$	$h_{\text{max}} \cdot 10^5$
1	0'56	0'32	1'8	0'6	3'8
2	0'56	0'40	1'4	1'0	3'6
3	0'66	0'53	1'3	1'3	2'2
4	0'65	0'47	1'4	1'2	3'2
5	0'69	0'65	1'1	1'6	2'4
6	0'72	0'64	1'1	1'6	3'2
7	0'60	0'47	1'3	1'2	3'6
22	0'82	0'83	1'0	2'1	4'4
gekocht am 7. Tag	1'23	1'12	1'1	2'8	5'6

Von vereinzelt Schwankungen abgesehen, die zum Teil auf gelegentliche Solabscheidungen zurückgehen können, zeigt die Leitfähigkeit einen zeitlichen Anstieg sowie einen konstant bleibenden Maximalwert beim Kochen des Sols. Neben diesem Verhalten ist jedoch sehr bemerkenswert, daß die aus der H^+ -Titration mit Lauge berechneten κ -Werte (κ_{ber}) zumal am Anfang beträchtlich hinter der gefundenen Leitfähigkeit (κ_{gef}) zurückbleiben. Dies ist der Fall, wiewohl die Titration infolge einer etwaigen Mitbeteiligung der an der Teilchenoberfläche befindlichen Oxyde sowie von inaktivem H^+ eher etwas zu große Werte erwarten ließ. Bei der geringen Löslichkeit der Platinoxide muß für die Erklärung dieses Verhaltens ($\kappa_{\text{gef}} > \kappa_{\text{ber}}$) die Möglichkeit einer Salzbildung neben der vorhandenen Platinsäure in Betracht gezogen werden. Dafür können nur Platin-Platinat wie etwa Plato-Platini-Komplexsalze in Frage kommen, welche einem Gleichgewicht zwischen den bei der Zerstäubung gebildeten molekulardispersen Plato- und Platini-Gruppen entstammen.

Fig. 1. Titration von Sol β mit NaOH und $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

Sehr hoch ist der Verbrauch bei konduktometrischer Titration mit Barytlauge (h_{max}), der durch die Reaktion mit Platin-

oxyden zu Bariumplatinaten bedingt erscheint (siehe folgenden Abschnitt). h_{\max} wird so ein Vielfaches des Verbrauches an Natronlauge (h). Der zeitliche Anstieg von h_{\max} ist bei dem Sol α mit der doppelt so hohen Leitfähigkeit weit stärker ausgeprägt als beim Sol β . Das hängt aber vor allem mit dem Anwachsen des H^+ (h) zusammen, denn die Differenz ($h_{\max} - h$), welche den Gehalt an mit Barytlauge reaktionsfähigen Platinoxiden mißt, hat sich hier nur mäßig mit der Zeit erhöht (von 3'3 auf $3'9 \cdot 10^{-5} n$) und geht selbst durch Kochen nur auf 4'2. Im Sol β ist diese Differenz sogar gesunken, von 3'2 auf 2'3 (durch Kochen auf 2'8). Während also die Menge der reaktionsfähigen Oxyde mit der Zeit keine erhebliche Änderung erfahren hat, ist die Leitfähigkeit und das titrierbare H^+ des Sols angestiegen, wobei die entstandenen Säuren die Leitfähigkeit praktisch vollkommen decken ($\alpha_{\text{gef}} \sim \alpha_{\text{ber}}$). Zugleich sind die ursprünglich eine zusätzliche Leitfähigkeit bedingenden Elektrolyte (Plato-Platinisalze) verschwunden. Die Vermutung liegt nahe, daß sie bei der Bildung von komplexen Platinsäuren verbraucht wurden. Die Verhältnisse werden bei den konzentrierten, von molekulardispersen Anteilen befreiten Solen viel eindeutiger.

Anschließend sind in Tabelle 4 die Ergebnisse beim *Ausfrieren* des ungereinigten Zerstäubungssols β in zeitlichen Abständen und schließlich am gekochten Sol zusammengefaßt.

Tabelle 4.

Ausfrierversuche am undekantierten Sol.

Tag	Gefrierflüssigkeit				Koagel		Sol	
	$\alpha_{\text{gef}} \cdot 10^5$	$\alpha_{\text{ber}} \cdot 10^5$	$\frac{\alpha_{\text{gef}}}{\alpha_{\text{ber}}}$	$h \cdot 10^5$	$h_1 \cdot 10^5$	$h_2 \cdot 10^5$	$\alpha_{\text{sol}} \cdot 10^5$	$\frac{\alpha_{\text{sol}}}{\alpha_{\text{Gefrierfl.}}}$
1	0'42	0'24	1'8	0'6	1'3	1'3	0'56	1'3
2	0'47	0'28	1'7	0'7	0'9	1'2	0'56	1'2
3	0'62	0'52	1'2	1'3	1'0	1'4	0'66	1'1
4	0'91	0'40	2'3	1'0	1'3	1'4	0'65	0'7
5	0'53	0'40	1'3	1'0	1'1	1'3	0'69	1'3
6	0'83	0'72	1'2	1'8	1'3	1'3	0'72	0'9
22	0'80	0'72	1'1	1'8	0'7	1'3	0'82	1'0
gekocht am 7. Tag	0'90	0'72	1'3	1'8	1'8	2'4	1'23	1'4

Die Versuche lehren, daß die am ungereinigten Sol gefundenen Beziehungen ($\kappa_{\text{gef}} > \kappa_{\text{ber}}$) auch in dessen vom Koagel abgetrennter *Gefrierflüssigkeit* wiederkehren. Die Relation von Platinsäure zu anderen leitenden Bestandteilen in der Gefrierflüssigkeit wird demnach zum nicht geringen Teil von den bereits im Sol vorhandenen molekulardispersen Anteilen bestimmt. Anfänglich sind die κ -Werte des Sols merklich größer als die der Gefrierflüssigkeit und nähern sich denselben später. Auch das titrierbare H^+ des *gekochten* Sols (Tabelle 3) steigt zu einem eineinhalbmal so hohen Wert ($2.8 \cdot 10^{-5}$ r. O.) an, als das seiner Gefrierflüssigkeit ($1.8 \cdot 10^{-5}$ r. O.). Wir möchten deshalb in Analogie zu den Erfahrungen an den Platin-Halogenosolen (1) annehmen, daß beim Kochen des ungereinigten Sols auch Gruppen von fest mit der Teilchenoberfläche verbundenen Platinoxiden sich unter Anlagerung von Wasser zu aufladenden Platin-Hydroxosäuren ergänzen können. Diese lösen sich in unserem Falle beim Ausfrieren jedoch nur zum Teil ab, wie der Anstieg des Quotienten $\frac{\kappa_{\text{sol}}}{\kappa_{\text{Gefrierfl.}}}$ von 0.9 auf 1.4 anzeigt.

Versetzt man das von der Gefrierflüssigkeit abgetrennte und mit Leitfähigkeitswasser *gewaschene Koagel* (zum ursprünglichen Solvolumen) mit $1 \cdot 10^{-4}n$ Bariumsalz (Nitrat oder Chlorid), so werden, wenn überhaupt, dann zum geringen Teil, durch Reaktion mit Resten von inaktivem H^+ der in das Gel übergegangenen Platinsäure, in der Hauptsache jedoch durch Reaktion mit Platinoxiden im Koagel unter Hydrolyse des Salzes H^+ -Ionen freigesetzt, welche mit Natronlauge konduktometrisch bestimmbar sind. Titriert wurde in der vom Koagel abgetrennten, tyndallfreien Flüssigkeit. In den zwei Kolonnen h_1 und h_2 (s. u.) von Tabelle 4 sind die so gewonnenen Daten für das Gefrierkoagel von Sol β zusammengefaßt. Sie zeigen, daß, entgegen dem Gange von κ und h titriert (mit NaOH), das mittels Bariumsalz freigemachte H^+ des Koagels praktisch konstant bleibt. Dagegen werden durch Kochen des Sols die zu komplexen Säuren reaktionsfähigen oxydischen Gruppen, erkennbar am aus dem Koagel freigesetzten H^+ , stark vermehrt (von $1.3 \cdot 10^{-5}$ auf 1.8 beziehungsweise $2.4 \cdot 10^{-5}$).

Durch Beobachtungen von PAULI und TH. SCHILD (1) an Platin-Halogenosolen ist in hohem Maße wahrscheinlich gemacht worden, daß bei der Zerstäubungselektrolyse vor allem Platoverbindungen auf den Teilchen entstehen, die beim Ausfrieren unter

teilweiser Ablösung und Dismutierung in Platinverbindungen übergehen.

Eine solche Dismutierung könnte durch Kochen begünstigt werden und auch an der Oberfläche der Solteilchen erfolgen. So entstandene Oxyde des vierwertigen Platins würden schon aus elektrostatischen Gründen für die Anlagerung von OH-Gruppen und zur komplexen Säurebildung mit Wasser geeigneter sein als Plautooxyde.

Darauf weist auch die Form der Laugentitrationskurve in der Flüssigkeit des mit Bariumsalz versetzten Koagels hin. Es findet sich nämlich ein sicher erkennbarer Knick im aufsteigenden Schenkel dieser Kurve bei Titration der klaren Flüssigkeit mit NaOH (Fig. 2),

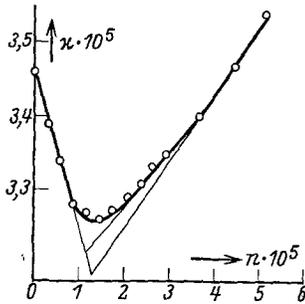


Fig. 2. Titration der Koagelflüssigkeit.

der in den Versuchen an den konzentrierten gereinigten Solen (s. u.) noch stärker hervortritt. Er scheint kaum anders verständlich, als daß nicht nur Wasserstoffionen, korrespondierend der hydrolytisch freigesetzten Salpetersäure des Bariumsalzes, sondern auch merkliche Mengen einer zweibasischen Säure mittitriert werden.

In der Tabelle 4 sind unter h_2 die unter Berücksichtigung des Knickes im aufsteigenden Kurvenast abgeleiteten Werte angeführt. Die Unterschiede im Sinne $h_2 > h_1$ treten oft zurück oder sind gering. Beim Gefrierkoagel des lange abgelagerten sowie des gekochten Sols ist die Differenz jedoch sehr beträchtlich.

IV.

Es wurde nun in der angegebenen Weise aus den gleichmäßig durch Zerstäubung in reinstem Wasser bereiteten Solen mittels Edek eine Reihe von *gereinigten*, hochkonzentrierten Platin-Hydroxosolen hergestellt und diese, ebenso wie ihre Gefrierflüssigkeiten und das zugehörige Koagel, der physikalisch-chemischen Analyse unterzogen. Die folgende Tabelle 5 gibt die an den Solen selbst gewonnenen Daten wieder. Die aktiven Gegenionen (h_x) wurden unter der Annäherung: $f_a/f_x \sim 1$ aus der Leitfähigkeit des Sols entnommen. Der atomare Platiningehalt, durch h_x , dividiert, gibt das Kolloidäquivalent K, die auf eine freie Ladung bezogene Platinmolarität. Die K-Werte bewegen sich zwi-

schen 120 und 400, also in ähnlichem Ausmaße, wie es bei den Platin-Halogenosolen gefunden wurde und auch bei den Goldsolen feststellbar war.

Tabelle 5.

Reinste, konzentrierte Sole.

Sol Nr.	mg/L	K	$\alpha_{\text{gef}} \cdot 10^5$	$\alpha_{\text{ber}} \cdot 10^5$	$\frac{\alpha_{\text{gef}}}{\alpha_{\text{ber}}}$	$h_1 \cdot 10^5$	$h_2 \cdot 10^5$	h_{max}	$\frac{h_{\text{max}} - h_{\text{K}}}{h_{\text{K}}}$
III	800	124	1'30	2'00	0'65	5'0	6'0	23'8	6'2
IV	1870	384	1'02	1'00	1'0	2'4	4'5	22'5	8'0
VI	1900	172	2'22	2'65	0'84	6'6	11'4	35'0	5'3
VII	1225	221	1'15	1'08	1'1	2'7	3'4	24'5	7'5
VIII	1600	274	1'20	1'20	1'0	3'0	3'0	22'1	6'4
X	1000	132	1'56	1'84	0'85	4'6	5'8	8'8	0'9

Zum Unterschied von den ungereinigten Zerstäubungssolen (Tabelle 2) ist die gefundene Leitfähigkeit (α_{gef}) kleiner oder gleich, niemals aber merklich größer als die aus der NaOH-Titration (h) berechnete (α_{ber}). Bei den reinen Solen findet sich somit kein Anhaltspunkt für das Vorliegen eines Plato-Platinisalztes neben der aufladenden Platinsäure. Dasselbe ist, soweit es nicht eine zeitliche Umwandlung erfuhr, aus dem ursprünglichen Zerstäubungssol bei der Edek entfernt worden. Der aufsteigende Schenkel der Titrationskurve mit NaOH verläuft oft nicht steil, sondern geht mit einem Knick in einen steilen Anstieg über, der der freien Natronlauge entspricht. Die unter Rücksicht auf diesen Knick gewonnenen Zahlen h_2 zeigen vor allem zugleich den inaktiven H^+ an. Sie bleiben gegenüber den anschließenden Werten h_{max} sehr stark zurück.

Unter der Rubrik h_{max} ist das gesamte mittels Barytlauge titrierbare H^+ wiedergegeben. Da das Bariumion zugleich von der fertig vorhandenen und von der durch Reaktion von Platin-oxyden mit OH unter Auffüllung des Komplexes zusätzlich gebildeten Platinsäure inaktiviert wird, erfolgt der volle Anstieg der Leitfähigkeitskurve erst nach Ablauf dieser Vorgänge. Zwischen dem absteigenden Ast der Titrationskurve, der die Neutralisation des aktiven H^+ anzeigt, und dem vollen Anstieg derselben liegt ein ausgedehntes Gebiet sehr schwacher Krümmung oder nahezu horizontalen Verlaufes, entsprechend einerseits dem

Verschwinden von OH zum Aufbau der Platinkomplexionen, andererseits der fast vollständigen Inaktivierung des Bariumions. Die graphische Ermittlung der gesamten verbrauchten Barytmenge erfolgte aus dem Schnittpunkt des nach abwärts verlängerten, aufsteigenden Kurvenschenkels und der Tangente an den Tiefpunkt der Titrationskurve. Diese Verhältnisse sind in der folgenden Barytlaugenkurve (Fig. 3) illustriert, welcher zum Vergleich auch die korrespondierende Titrationskurve mit Natronlauge beigegeben ist.

Bereits an Halogeno-Platinolen war der große Unterschied zwischen Natron- und Baryt-Titration hervorgehoben und als annäherndes Maß der unter Komplexbildung reagierenden Oxyde der Teilchenoberfläche betrachtet worden (1). In anderer Weise hat PENNYCUICK diese Relation aus der Verschiedenheit der Barytlaugentitration der Gefrierflüssigkeit gegenüber dem Sol abgeleitet und in dieser Art die durch die Unreinheit und Verdünnung seiner

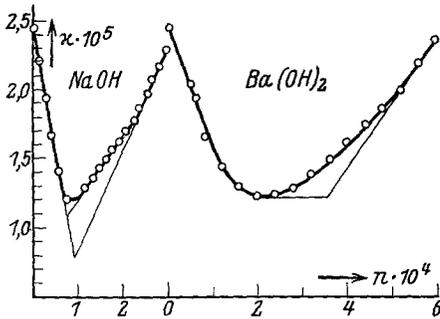


Fig. 3. Titration eines gereinigten Sols mit Natronlauge und Barytlauge.

ner Sole gegebenen Schwierigkeiten zu überwinden gesucht.

Infolge der großen Ausgiebigkeit dieses Effektes konnte selbst unter diesen Umständen zum erstenmal die Trennung der Reaktion der ionogenen, aufladenden Komplexe von der der Oberflächenoxyde wenigstens qualitativ durchgeführt werden. An unseren gereinigten Solen liegen die Verhältnisse für eine direkte Gegenüberstellung des aufladenden und des neutralen, zu sekundären Reaktionen fähigen Anteils der Gruppen auf der Teilchenoberfläche weit günstiger. Schon der Vergleich der unter h (Titration mit Natronlauge) und h_{\max} verzeichneten Werte (Tabelle 5) zeigt, daß ein Vielfaches an reaktionsfähigen oxydischen Gruppen, verglichen mit den ionogenen neutralisierbaren, vorliegt. Sehr deutlich treten diese Beziehungen am Quotienten des leitfähigkeitsaktiven oder, da $f_a \sim f_h$ gesetzt werden kann, des aktiven und des durch die Barytlaugentitration feststellbaren H^+ , hervor, der $\frac{h_{\max} - h_x}{h_x}$ in der Tabelle angeführt wird. Dazu wäre noch zu bemerken, daß die Abweichungen von h (titriert mit NaOH) und h_x im allgemeinen nicht bedeutend sind.

V.

Eine größere Versuchsreihe war der *Gefrierkoagulation der gereinigten Sole* gewidmet. Von diesen wurden sowohl die Gefrierflüssigkeit als auch das abgetrennte, gewaschene Koagel hinsichtlich elektrischer Leitfähigkeit und titrimetrisch in der Art wie oben an den ungereinigten Solen untersucht.

Methodisch wäre noch folgendes zu ergänzen: Beim Ausfrieren bildet sich in der konischen Eprouvette ein völlig klares, farbloses Eis, welches in der Mitte einen Zapfen Platin enthält. Es bewährte sich, bei Zimmertemperatur auftauen und 12 Stunden das Koagel völlig absitzen zu lassen. Weder längeres Gefrieren als eine Stunde, noch wiederholtes Ausfrieren änderte die Ergebnisse. Auch mehrwöchiges Stehen der Gefrierflüssigkeit mit oder ohne Koagel oder Kochen mit oder ohne dasselbe gab keine Unterschiede.

Die Gefrierflüssigkeit war immer ganz klar, *ohne Tyndallkegel*. Nach Abpipettieren der Gefrierflüssigkeit wurde das Koagel mit Leitfähigkeitswasser gewaschen und mit $1 \cdot 10^{-4}$ n Bariumnitratlösung zum ursprünglichen Solvolumen versetzt. Mehrmaliges vorheriges Waschen mit Leitfähigkeitswasser änderte nichts an den Ergebnissen. In dieser Koagelflüssigkeit, die völlig *tyndallfrei* war, ließen sich nur Spuren Platin nachweisen, entsprechend 0,2 γ. (Nach 24 Stunden Blaufärbung des Molybdänsäurereagens.) Diese dürften die Unterlagen für die kleinen Mengen saurer Platinverbindungen bilden, die sich in einem Knick des aufsteigenden Kurvenschenkels bei der Laugentitration der abgetrennten Koagelflüssigkeit ausdrücken.

Die folgende Tabelle 6 bringt zunächst die Angaben für die Gefrierflüssigkeiten einer Anzahl von Solen. Zum Vergleich sind die Leitfähigkeiten der korrespondierenden Sole beigelegt und damit in Relation gesetzt. Gewisse Variationen können sich daraus ergeben, daß auch die reinsten Sole beim Stehen Veränderungen erfahren, die sich gelegentlich für die Zeitspanne zwischen direkter Solprüfung und dem Ausfrierversuch bemerkbar

Tabelle 6.

Ausfrierversuche an gereinigten Solen.

Sol Nr.	Gefrierflüssigkeit				Koagel		Sol	
	$\%_{\text{gef}} \cdot 10^5$	$\%_{\text{ber}} \cdot 10^5$	$h \cdot 10^5$	$\frac{\%_{\text{gef}}}{\%_{\text{ber}}}$	$h_1 \cdot 10^5$	$h_2 \cdot 10^5$	$\%_{\text{sol}} \cdot 10^5$	$\frac{\%_{\text{sol}}}{\%_{\text{Gefrierfl.}}}$
III	1'32	1'32	3'3	1'0	3'3	3'8	1'30	1'0
IV	1'02	1'00	2'5	1'0	4'2	4'2	1'02	1'0
VI	1'68	1'68	4'2	1'0	2'1	4'2	2'22	1'3
VII	0'73	0'72	1'8	1'0	3'0	3'3	1'15	1'6
VIII	1'04	0'92	2'3	1'1	2'3	2'9	1'20	1'2
X	0'79	0'48	1'2	1'6	2'9	3'5	1'56	1'9

machen. Auf die zeitliche Änderung der gereinigten Sole wird noch zurückgekommen werden. Die Gefrierflüssigkeiten wurden stets nach Abtrennung vom Koagel untersucht. Die durch die Behandlung der gewaschenen Koagele mit $1 \cdot 10^{-4}$ n Bariumnitrat gewonnene Flüssigkeit wurde gleichfalls abgetrennt untersucht. Auch diese Daten sind in der Tabelle 6 vereinigt.

Wir dürfen nach diesen Ergebnissen zunächst feststellen, daß in der Regel die gesamte Leitfähigkeit der Gefrierflüssigkeit von Säure stammt, die offenbar durch die Gefrierkoagulation abgelösten, ionogenen Komplexen des Sols entspricht. Denn die aus der konduktometrischen Titration mit Natronlauge (h) abgeleitete Leitfähigkeit der Gefrierflüssigkeit (κ_{ber}) ist in der Überzahl der Fälle praktisch identisch mit der beobachteten (κ_{gef}). Von den angeführten 6 Solen geben 5 den Quotienten $\frac{\kappa_{\text{gef}}}{\kappa_{\text{ber}}} = 1$, zwei zeigen einen höheren Wert desselben, von denen allerdings nur einer die Größe 1'6 erreicht. Auch in 7 anderen Solen, die in dieser Tabelle nicht angeführt sind, geben nur zwei einen von 1 abweichenden, um 20% größeren Quotienten. Danach hat es allerdings den Anschein, daß beim Ausfrieren gelegentlich, wenn auch selten, merkliche Mengen von Oxyden abgelöst werden, wobei es zur Bildung von salzartigen (wohl Plato-Platini-)Verbindungen kommt.

Von besonderem Interesse ist die Möglichkeit, aus dem mit Leitfähigkeitswasser gewaschenen Koagel durch Zusatz von Bariumnitrat Säure zu gewinnen, die in der vom Koagel abgetrennten Flüssigkeit mit Natronlauge konduktometrisch bestimmt wurde. Wie die Kolonne h_1 der Tabelle 5 lehrt, sind es zum Teil beträchtliche Mengen Säure, die aus dem Bariumsalz hydrolytisch freigemacht wurden, indem dasselbe zum Beispiel nach dem Typus:



mit dem Oxyd des Koagels reagiert hat. Schon die erheblichen, so gefundenen Mengen der Säure sprechen für eine weitgehende permutoide Durchreaktion des Gefrierkoagels, wie sie auch von PAULI und TH. SCHILD (l. c.) am Koagel des Halogeno-Platinsols nachgewiesen wurde. Die aus dem gewaschenen Koagel mit Bariumsalz freigesetzte Säure kann gleich oder selbst erheblich größer sein als die in der abgetrennten Gefrierflüssigkeit bestimmbare. Der Verlauf der Titrationskurve läßt ferner über-

raschend oft eine bemerkenswerte Eigentümlichkeit erkennen, indem dieselbe im aufsteigenden Schenkel einen Knick aufweist, der dem Übergang eines sanften Anstieges in einen steileren entspricht. (Die Erscheinung ist hier viel deutlicher als bei den dünneren, ungereinigten Solen.) In Fig. 4 ist ein solches Verhalten einer Koagelflüssigkeit wiedergegeben. Es zeigt an, daß neben dem aktiven H^+ im Überschuß der Natronlauge weiter titrierbarer H^+ zuwächst. Sicher ist, daß es sich bei diesem Zuwachs nicht um hydrolytisch aus dem Bariumnitrat gebildete Salpetersäure handelt.

In der Rubrik h_2 der Tabelle 6 ist die Summe des gesamten, aus dem Knick graphisch abgeleiteten H^+ angeführt. h_1 ent-

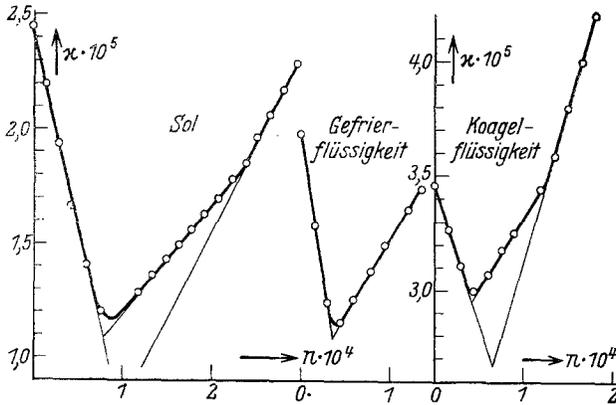


Fig. 4. Titration von Sol, Gefrierflüssigkeit und Koagel (nach Bariumsalzzusatz) mit Natronlauge.

hält die aus dem Tiefpunkt der Kurve gewonnene Titrationsmenge. Die zwei Werte liegen oft nahe oder stimmen ganz überein, aber in der Überzahl ist h_2 etwas größer als h_1 . Immerhin fand sich unter 16 Solen eines, wo h_2 ein Mehrfaches von h_1 war. Ein solches Verhalten wäre zum Beispiel bei Abgabe von Plato-Platinikomplexen aus dem Koagel möglich, die nach Neutralisation des aktiven H^+ unter Bildung von Platinaten mit der überschüssigen Natronlauge reagieren würden. Eine ähnliche Form der Titrationskurve mit NaOH ist auch im Sol selbst häufig zu finden, dagegen haben wir sie in der Gefrierflüssigkeit regelmäßig vermißt. Wir bringen als Beispiel in der vorstehenden Fig. 4 zum Vergleich die Titrationskurven von Sol, Gefrierflüssigkeit und Koagel (nach Bariumsalzzusatz) mit Natronlauge, welche die Knickbildung im aufsteigenden Ast bei Sol und Koagel erkennen lassen.

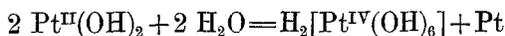
Dazu ist nur zu bemerken, daß der Fall beim Sol nicht ganz so eindeutig liegt wie bei der Koagelflüssigkeit. Denn beim Sol kann auch eine teilweise Reaktion der Lauge mit Oxyden der Teilchenoberfläche nicht ganz ausgeschlossen werden, während es sich beim Koagel um die von diesem abgetrennte, tyndallfreie Lösung handelt. Wir haben deshalb in Tabelle 5 bei den Soltitrationen unter h_2 die Werte im Sol unter Berücksichtigung des Knicks der Natronlaugekurve wohl angeführt, aber für Folgerungen nur die Maximalwerte mit Barytlauge herangezogen.

VI.

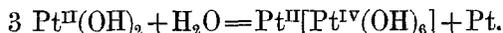
Obwohl die Reinigung an bereits gestandenen, einem Gleichgewicht nahe gekommenen Zerstäubungsolen vorgenommen wurde, wobei die Reinigung und Konzentrierung selbst wieder Zeit in Anspruch nahm, läßt sich an diesen bis zur Leitfähigkeit der Oberschicht von molekulardispersen Anteilen befreiten Solen gleichfalls eine *zeitliche Änderung* nachweisen. Dieses Verhalten erscheint deshalb von größtem Interesse, weil es sich dabei nur um Reaktionen von Oberflächengruppen des Sols mit Wasser (vom Typus der Wasseranlagerung unter Komplexauffüllung, wie etwa:



u. ä.) oder um innermolekulare Wandlungen in diesen Gruppen, wie zum Beispiel Plato-Platini-Dismutierungen handeln kann. Diese lassen sich veranschaulichen etwa durch:



oder:



Ein Hydroxyd $\text{Pt}(\text{OH})_3$, das in den elementaren Verhältnissen mit dem supponierten Plato-Platinat identisch wäre, ist bekannt (5).

Zur Prüfung dieses zeitlichen Verhaltens wurden mehrere reine Sole sowie ihre Gefrierflüssigkeiten und Koagele gleich nach ihrer Herstellung und nach weiterem sechswöchigen Stehen näher untersucht. Die abgelagerten Sole sind gegenüber den sofort untersuchten durch den Index a bei der Solnummer gekennzeichnet (Tabelle 7).

Sämtliche Sole zeigen einen zeitlichen Anstieg der Leitfähigkeit und des mit NaOH titrierbaren H^+ (h). Dabei bleibt im gestandenen Sol die Relation $\frac{\chi_{\text{gef}}}{\chi_{\text{ber}}}$ praktisch unverändert,

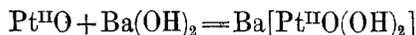
das heißt: der Leitfähigkeitszuwachs beruht auf einem Zuwachs an komplexer Platinsäure. Ein anderer Ausdruck der zunehmenden freien Ladung ist die zeitliche Abnahme der Kolloidäquivalente K . Bei den Solen IVa und XIa ist gleichzeitig h_{\max} ver-

Tabelle 7.

Veränderungen elektrodekantierter Sole nach sechswöchigem Stehen.

Sol Nr.	mg/L	K	$\alpha_{\text{gef}} \cdot 10^5$	$\frac{\alpha_{\text{gef}}}{\alpha_{\text{ber}}}$	$\alpha_{\text{ber}} \cdot 10^5$	$h \cdot 10^5$	$h_2 \cdot 10^5$	$h_{\max} \cdot 10^5$	$\frac{h_{\max} - h_x}{h_x}$
IV	1870	384	1'00	1'0	0'96	2'4	4'5	22'5	8'1
IVa	1870	310	1'23	1'0	1'20	3'0	3'4	19'3	5'2
X	1000	132	1'56	0'85	1'84	4'6	5'8	8'8	1'2
Xa	1000	84	2'45	0'79	3'12	7'8	9'8	35'8	4'8
XI	1300	148	1'80	0'94	1'92	4'8	8'9	32'9	6'3
XIa	1300	119	2'25	0'91	2'48	6'2	8'3	28'8	4'1

kleinert. In diesem Höchstwert bei Titration mit Barytlauge ist, wie erwähnt, jene Neutralisation enthalten, die durch Anlagerung an Oberflächenoxyde im Sinne etwa von:



erfolgt. Die Verringerung von h_{\max} würde zugleich besagen, daß die unter Komplexauffüllung zu Platoaten oder Platiniaten reaktionsfähigen Oxyde eine zeitliche Abnahme erfahren haben.

Als Maß für die Menge dieser Oxyde ist das Verhältnis $\frac{h_{\max} - h_x}{h_x}$

in der letzten Kolonne angeführt, also die Zahl der auf einen leitfähigkeitsaktiven, ionogenen Komplex entfallenden, zum Platinkomplexsalz mittels Barytlauge ergänzbaren Oxyde. Auch an diesen Werten zeigt sich deutlich die Verkleinerung beim Stehen der Sole. Danach darf man für die gestandenen Sole als Regel annehmen, daß hier der zeitliche Zuwachs der Leitfähigkeit und der proportionale des titrierbaren H^+ auf dem Weg einer Neubildung von ionogenen Komplexen auf Kosten der vorhandenen Platinoxide an der Teilchenoberfläche erfolgt. Nur beim Sol Xa liegen die Verhältnisse insofern anders, als hier gleichzeitig mit einem starken, zeitlichen Wachstum der Leitfähigkeit und von

h auch eine bedeutende Vermehrung der reaktionsfähigen Oxyde, erkennbar an h_{\max} und der Relation $\frac{h_{\max}-h_{\kappa}}{h_{\kappa}}$ einhergeht. Das ursprüngliche Sol X fällt wohl durch einen abnormal niedrigen Wert von h_{\max} auf, doch möchten wir die hier gefundene zeitliche Vermehrung der reaktionsfähigen Oxydgruppen, welche zum Beispiel durch eine Umwandlung in Platinikkomplexe denkbar wäre, schon deshalb für real halten, weil auch einige anschließende Beobachtungen an gekochten Solen in diesem Sinn sprechen.

In der folgenden Tabelle 8 ist eine Versuchsreihe an nach der Edek durch sechs Wochen abgelagerten sowie dann *gekochten* Solen wiedergegeben.

Tabelle 8.
Kochversuche an abgelagerten Solen.

Sol Nr.	mg/L	K	$\alpha_{\text{gef}} \cdot 10^5$	$\alpha_{\text{ber}} \cdot 10^5$	$\frac{\alpha_{\text{gef}}}{\alpha_{\text{ber}}}$	$h \cdot 10^5$	$h_2 \cdot 10^5$	$h_{\max} \cdot 10^5$	$\frac{h_{\max}-h_{\kappa}}{h_{\kappa}}$
X a	1000	84	2'45	3'12	0'79	7'8	9'8	35'8	4'8
gekocht	1000	80	2'56	3'20	0'80	8'0	12'4	30'8	3'8
XI a	1300	119	2'25	2'48	0'91	6'2	8'3	28'8	6'3
gekocht	1300	108	2'47	2'60	0'95	6'5	12'8	34'0	7'1
XII a	1700	206	1'67	1'88	0'89	4'7	5'6	23'2	4'5
gekocht	1700	190	1'84	2'12	0'87	5'3	3'6	28'0	5'1

Die Zahlen lassen erkennen, daß bei diesen abgelagerten Solen durch das Kochen nur mehr eine *sehr kleine Zunahme* von α und h , also *der ionogenen Komplexe*, und eine entsprechend geringe Abnahme des Kolloidäquivalents erfolgt. Hingegen zeigten zwei Sole an ihren gestiegenen Titrationswerten mit Barytlauge (h_{\max}), daß hier zugleich eine merkliche *Vermehrung der reaktionsfähigen Oberflächenoxyde* stattgefunden hat. Von den zwei dafür in Betracht kommenden Möglichkeiten: einer Vergrößerung der Teilchenoberfläche oder einer direkten Veränderung in den Oberflächengruppen, scheint uns die letztere plausibler. Denn eine etwaige Aufspaltung von Sekundärteilchen durch das Kochen wäre einerseits mit der verschwindend kleinen Ladungserhöhung nicht in Einklang zu bringen. Andererseits könnte sie die reaktions-

zugänglichen Gruppen bei der Barytlaugentitration kaum vermehren, da selbst das Koagel praktisch vollständig durchreagiert, was umso mehr von den Sekundärteilchen erwartet werden kann.

Einen besonderen Fall stellt Sol Xa dar, bei dem der geringen Vermehrung von α und h durch das Kochen eine merkliche Abnahme der mit Barytlauge titrierbaren H^+ -Ionen, also eine Verminderung an reagierenden oxydischen Gruppen der Teilchenoberfläche entspricht. Hier ließe sich die Abnahme dieser Gruppen nur zu einem sehr kleinen Teil aus ihrem Verbrauch zur Bildung ionogener Komplexe erklären.

Es ist in diesem Zusammenhang bemerkenswert, daß dieses Sol unter den untersuchten als einziges eine sehr starke Zunahme der reaktionsfähigen, oxydischen Gruppen (Tabelle 7, letzte Kolonne) bei mehrwöchigem Stehen aufwies. Für das Verständnis solcher scheinbarer Anomalien scheint uns der folgende Umstand von Wichtigkeit. Die Vorgänge beim Kochen sind durchaus nicht nur einsinnige Reaktionen. Wohl zeigen sämtliche Sole bei der von uns gewählten Erhitzungsmethode eine Zunahme der freien Aufladung und somit der Stabilisierung durch die erwähnten Umbildungs- und Wasseranlagerungsreaktionen, allein sobald das Kochen längere Zeit fortgesetzt wird, flocken sämtliche Sole, wie schon bemerkt, quantitativ aus. Mit den die Solstabilität erhöhenden konkurrieren also gegensinnig wirkende Reaktionen. Wahrscheinlich handelt es sich bei den letzteren in Analogie zu den nicht nur an unedlen Metalloxydsolen, sondern auch an Goldsolen gemachten Erfahrungen um die Überführung von Hydroxokomplexen bzw. Hydroxyden in energieärmere Oxyhydrate oder Anhydroformen, welche zur Bildung ionogener, aufladender Komplexe nicht mehr fähig sind.

Sehr deutlich ist eine Knickbildung im aufsteigenden Kurvenast der NaOH-Titrationskurve, in welchem ein inaktiver $H^{+\sim}$ Anteil der ionogenen Komplexe (h_2) zum Ausdruck kommen dürfte, wie er bei der aufladenden, zweibasischen Platinsäure jedenfalls zu erwarten ist.

Auch von der Untersuchung der *Gefrierflüssigkeit und des Koagels* waren gewisse Aufschlüsse über die zeitlichen Veränderungen im Aufbau der reinsten Platin-Hydroxosole zu erwarten. Die folgende Tabelle 9 gibt zwei Versuchsreihen der ausgefrorenen X, Xa und zwei weitere an den gestandenen Solen XIa und XIIa wieder.

Wir sehen beim Solpaar X, Xa, daß mit der Zunahme von h und α im Sol auch eine Steigerung dieser Werte in der abge-

trennten Gefrierflüssigkeit verbunden ist. Der Zuwachs an h und κ der Gefrierflüssigkeit erfolgt auf mehr als das Doppelte, während die zeitliche Zunahme derselben Werte im Sol selbst nur das 1'6fache betrug.

Tabelle 9.

Ausfrierversuche an abgelagerten Solen.

Sol Nr.	Gefrierflüssigkeit				Koagel		Sol	
	$\kappa_{\text{gef}} \cdot 10^5$	$\kappa_{\text{ber}} \cdot 10^5$	$h \cdot 10^5$	$\frac{\kappa_{\text{gef}}}{\kappa_{\text{ber}}}$	$h_1 \cdot 10^5$	$h_2 \cdot 10^5$	$\kappa_{\text{sol}} \cdot 10^5$	$\frac{\kappa_{\text{sol}}}{\kappa_{\text{Gefrierfl.}}}$
X	0'79	0'48	1'2	1'7	2'9	3'5	1'56	1'9
X a	1'88	1'56	3'9	1'2	2'7	3'6	2'45	1'3
XI a	1'80	1'80	4'5	1'0	2'1	2'7	2'25	1'3
XII a	1'20	1'20	3'0	1'0	2'4	3'6	1'67	1'4

Die beim Stehen des Sols zugewachsenen komplexen Platinsäuren waren somit durch Ausfrieren leichter abzulösen als die des ursprünglichen Sols. Dementsprechend war mit dem Stehen eine starke Annäherung der in der Gefrierflüssigkeit gefundenen an die berechnete Leitfähigkeit erfolgt. Von Interesse erscheint, daß die Leitfähigkeit in der Gefrierflüssigkeit des Sols X anfangs auch offenbar durch Plato-Platinisalze bedingt war, worauf der hohe Wert des Quotienten $\kappa_{\text{gef}}/\kappa_{\text{ber}}=1'7$ hinweist. Dies war in der Gefrierflüssigkeit des gestandenen Sols Xa nur in geringem Maße der Fall. An den abgelagerten Solen XIa und XIIa fand sich in Übereinstimmung damit eine praktische Gleichheit von κ_{gef} und κ_{ber} der Gefrierflüssigkeiten, das heißt, die Leitfähigkeit war lediglich von komplexen Platinsäuren bestimmt. Eine Ablösung von Plato-Platinisalzen hatte hier beim Ausfrieren nicht stattgefunden. Die aus dem Koagel mittels Bariumsalz freigesetzten H^+ -Mengen haben sich durch das Stehen kaum geändert.

VII.

Wir haben gelegentlich die Beobachtung gemacht, daß Zusatz eines vollkommen gereinigten Sols (VI) in kleiner Menge (20 cm^3 zu 100 cm^3) zu einem zweiten nach zwei Edek, erkennbar an der Leitfähigkeit der oberen Schichte, schon der Reinheit

recht nahen Sol (VIII) (vgl. Tabelle 1) einen Anstieg in der Leitfähigkeit der oberen Schicht bewirkt, der während der Edek immer wieder eintritt. Es bedurfte nun 15 Edek, um zu einem konstanten niedrigen Wert von κ der Oberschicht κ zu kommen. Hier hatte anscheinend die Herstellung eines *Mischsols* eine langdauernde Störung des Gleichgewichts der Gruppen an der Teilchenoberfläche bewirkt und es lag nahe, dieser Erscheinung durch Prüfung des Verhaltens von Mischsolen nachzugehen, die aus mehr oder weniger ins Gleichgewicht gekommenen reinen Solen hergestellt waren.

Tabelle 10.

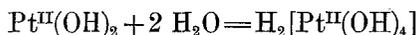
Leitfähigkeiten und Titrationsen in den Mischsolen.

Sol Nr.	K	$\kappa_{\text{gef}} \cdot 10^5$	$\kappa_{\text{ber}} \cdot 10^5$	$\frac{\kappa_{\text{gef}}}{\kappa_{\text{ber}}}$	$h \cdot 10^5$	$h_2 \cdot 10^5$	$h_{\text{max}} \cdot 10^5$	$\frac{h_{\text{max}} - h_x}{h_x}$
VII	218	1'15	1'08	1'1	2'7	3'3	24'5	7'5
VIII	274	1'20	1'12	1'1	2'8	2'8	22'1	6'4
Mittel	246	1'18	1'10	1'1	2'8	3'0	23'3	7'0
IX*	54	5'05	4'89	1'0	12'1	19'0	62'5	3'8
Xa	84	2'45	3'12	0'78	7'8	9'8	35'8	4'9
XIa	148	2'25	2'48	0'91	6'2	8'3	28'8	4'2
Mittel	116	2'35	2'80	0'85	7'0	9'0	32'3	4'6
XIII*	98	3'06	3'31	0'95	8'3	10'6	36'0	3'7
XIa	148	2'25	2'48	0'91	6'2	8'3	28'8	4'2
XIIa	206	1'67	1'88	0'89	4'7	5'6	23'2	4'5
Mittel	177	2'01	2'18	0'90	5'5	7'0	26'0	4'4
XIV*	140	2'20	2'72	0'81	6'8	6'8	24'0	3'4
Xa	84	2'45	3'12	0'78	7'8	9'8	35'8	4'9
XIIa	206	1'67	1'88	0'89	4'7	5'6	23'2	4'5
Mittel	145	2'06	2'50	0'84	6'2	7'7	29'5	4'7
XV*	120	2'30	3'20	0'72	8'0	8'0	26'8	3'8

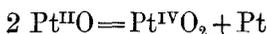
Die voranstehende Tabelle 10 bringt die Werte für die Leitfähigkeiten (κ) und konduktometrischen Titrationsen mit Natron (h) und Barytlauge (h_{\max}) in Mischsolen. Angeführt sind die Daten für die reinen Ausgangssole, welche zu gleichen Teilen gemischt wurden, ferner die daraus *berechneten* mittleren und die tatsächlich in der Mischung *gefundenen* Werte. Die Mischsole sind durch Sternchen (*) gekennzeichnet.

Wir können zunächst feststellen, daß durch das Mischen der gereinigten Sole ein Leitfähigkeitsanstieg und eine proportionale Erhöhung der mit Natronlauge titrierbaren H^+ (h)² erfolgt ist. Dieser Anstieg ist bei den ersten, aus zwei *nicht* abgelagerten Solen gewonnenen Mischsolen am größten. Hier wird der errechnete Mittelwert von κ und h um mehr als das Vierfache überschritten. Wohl steigt auch die H^+ -Titration mit Barytlauge mächtig an (h_{\max}), aber die Relation der dabei zuge wachsenen reaktionsfähigen Gruppen zu den durch die Natronlauge angezeigten bzw. zum leitfähigkeitsaktiven H^+ hat sich in sämtlichen Fällen gegenüber dem Mittelwert verkleinert (letzte Kolonnen Tabelle 10). Das würde bedeuten, daß der Zuwachs an mit Barytlauge reaktionsfähigen Oxyden an der Teilchenoberfläche hinter dem Zuwachs an aufladenden, komplexen Platinsäuren merklich zurückbleibt. Der zunehmenden Aufladung entsprechend wird das Kolloidäquivalent K wesentlich kleiner als das berechnete Mittel.

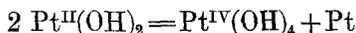
Die Vermehrung an ionogenen Gruppen (Anstieg von κ und h) besagt, daß durch Vereinigung zweier gereinigten Platinsole die Reaktion von Platinoxiden mit Wasser etwa vom Typus:



beschleunigt bzw. verstärkt wird. Auch die Bildung von reaktionsfähigen Oxyden an der Teilchenoberfläche, die zum Beispiel auf der Entstehung von Hydroxo- aus Oxoformen, entsprechend etwa: $PtO + H_2O = Pt(OH)_2$ oder auf Dismutierung von Platin- zu Platinioxyden, zum Beispiel:



bzw.



² Kleine Erhöhungen der aus h berechneten gegenüber der gefundenen Leitfähigkeit beruhen wohl darauf, daß bei Titration mit Natronlauge geringe Mengen von inaktivem H^+ mit angezeigt werden.

beruhen könnte, wird, wie die Werte h_{\max} anzeigen, durch die Mischung von zwei Platinsolen vermehrt. Man darf wohl diese Erscheinung als eine *wechselseitige Katalyse* der Reaktionen an der Teilchenoberfläche mit dem Wasser sowie der Gruppen untereinander (direkt oder indirekt über das Wasser) auffassen. Daß es sich dabei um eine Steigerung jener Vorgänge handelt, welche, wie schon ausgeführt, in den einzelnen reinen Solen selbst stattfinden, geht auch daraus hervor, daß der Effekt in dem ersten, aus frisch gereinigten Solen hergestellten Mischsol am allerstärksten ausgebildet ist und bei den sechs Wochen abgelagerten Solen (mit dem Index „a“), wenn er auch deutlich bleibt, doch weniger ausgiebig wird.

In besonderen Versuchen wurde festgestellt, daß durch *Kochen* der aus abgelagerten Solen bereiteten Mischsole noch eine merkliche, weitere Zunahme von Leitfähigkeit, h und h_{\max} (sowie entsprechende Abnahme des Kolloidäquivalentes K), also eine weitere Steigerung der eben besprochenen Änderungen der oxydischen und der ionogenen Gruppen der Teilchenoberfläche bewirkt werden kann. Darüber belehrt die folgende Tabelle 11, welche ähnliche Verhältnisse aufzeigt wie die abgelagerten einfachen Sole nach dem Kochen. Bei den Kochversuchen wurde wie stets die Konstanthaltung des Endvolumens berücksichtigt.

Tabelle 11.

Kochversuche an Mischsolen.

Sol Nr.	K	$\%_{\text{gef}} \cdot 10^5$	$\%_{\text{ber}} \cdot 10^5$	$\frac{\%_{\text{gef}}}{\%_{\text{ber}}}$	$h \cdot 10^5$	$h_2 \cdot 10^5$	$\%_{\text{max}} \cdot 10^5$	$\frac{h_{\max} - h_x}{h_x}$
XIII*	98	3'06	3'31	0'92	8'2	10'6	36'0	3'7
gekocht	65	3'65	3'84	0'95	9'6	12'7	40'2	3'4
XIV*	140	2'20	2'72	0'81	6'8	6'8	24'0	3'4
gekocht	112	2'73	3'28	0'83	8'2	8'2	42'0	5'2
XV*	120	2'30	3'20	0'72	8'0	8'0	26'8	3'8
gekocht	67	4'12	4'21	0'98	10'5	17'2	54'0	4'2

Auch mittels Untersuchungen der *Gefrierflüssigkeit* und der Behandlung der Koagele mit $1 \cdot 10^{-4}$ n Ba-Salz wurden die Misch-

sole geprüft. Darüber gibt die folgende Tabelle 12 Auskunft. Es folgen einander die Daten für die Ausgangssole, die berechneten mittleren und die am Mischsol gefundenen Werte.

Tabelle 12.
Ausfrierversuche an Mischsolen.

Sol Nr.	Gefrierflüssigkeit				Koagel		Sol	
	$x_{\text{gef}} \cdot 10^5$	$x_{\text{ber}} \cdot 10^5$	$\frac{x_{\text{gef}}}{x_{\text{ber}}}$	$h \cdot 10^5$	$h_1 \cdot 10^5$	$h_2 \cdot 10^5$	$x_{\text{sol}} \cdot 10^5$	$\frac{x_{\text{sol}}}{x_{\text{Gefrierfl.}}}$
VII	0'73	0'73	1'0	1'8	3'0	3'3	1'15	1'6
VIII	1'04	0'92	1'1	2'3	2'3	2'9	1'20	1'2
Mittel	0'88	0'82	1'1	2'1	2'7	3'1	1'18	1'4
IX*	2'94	2'40	1'2	6'0	5'8	6'9	5'25	1'8
X a	1'88	1'56	1'2	3'9	2'7	3'1	2'45	1'3
XI a	1'80	1'80	1'0	4'5	2'1	2'7	2'25	1'2
Mittel	1'84	1'68	1'1	4'2	2'4	2'9	2'35	1'3
XIII*	2'26	1'92	1'2	4'8	3'0	3'0	3'06	1'3
XI a	1'80	1'80	1'0	4'5	2'1	2'7	2'25	1'2
XII a	1'20	1'20	1'0	3'0	3'4	3'6	1'67	1'4
Mittel	1'50	1'50	1'0	3'8	2'3	3'2	2'01	1'3
XIV*	1'74	1'68	1'0	4'2	3'6	3'6	2'20	1'3
X a	1'88	1'56	1'2	3'9	2'7	3'1	2'45	1'3
XII a	1'20	1'20	1'0	3'0	2'4	3'6	1'67	1'4
Mittel	1'58	1'38	1'1	3'4	2'6	3'4	2'06	1'3
XV*	1'36	1'32	1'0	3'3	3'0	4'2	2'30	1'7

Die Beobachtungen zeigen, daß auch in sämtlichen Mischsolen nur ein Teil der leitenden Gruppen des Sols in die Gefrierflüssigkeit übergeht. Das Verhältnis von $\frac{x_{\text{sol}}}{x_{\text{Gefrierfl.}}}$ ist stets erheblich größer als 1. Ferner fand sich, daß in der

Regel³ in die Gefrierflüssigkeit des Mischsols, erkennbar an den α -Werten, mehr Elektrolyte übergehen, als dem Mittel der Gefrierflüssigkeiten der Ausgangssole entspricht. Dasselbe gilt für die mit Natronlauge titrierte Menge $H^+(h)$. Allerdings war bei den Mischsolen IX* und XIII* das gefundene α größer als das aus h berechnete. In diesen Fällen waren somit auch Nichtsäuren, vermutlich Plato-Platinisalze, in die Gefrierflüssigkeit übergegangen, während bei den Mischsolen XIV* und XV* die Leitfähigkeit der Gefrierflüssigkeiten lediglich auf Säuren zurückzuführen war, da sich $\alpha_{\text{gef}} \sim \alpha_{\text{ber}}$ verhielt.

Aus dem Gefrierkoagel ließen sich bei sämtlichen Mischsolen durch Ba-Salz etwas mehr H^+ -Ionen freisetzen, als den Mittelwerten aus den Ausgangssolen entsprach. Im ganzen zeigten also Gefrierflüssigkeit und Koagel, wenn auch in abgeschwächtem Maße, die Veränderungen der Mischsole an, nämlich eine Zunahme der ionogenen, aufladenden und der reaktionsfähigen, oxydischen Gruppen als Folge der Wechselwirkung der reinen Sole miteinander.

Sehr aufklärend für den Mechanismus dieser Wechselwirkung erscheinen die folgenden Versuche, in denen sechs Wochen abgelagerte, durch Edek gereinigte und konzentrierte Sole noch *vor dem Mischen gekocht* wurden. Die entsprechenden Daten sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben.

Die Versuche sind mit den korrespondierenden der Tabelle 10 zu vergleichen, welche die Daten für die Mischsole aus abgelagerten, ungekochten Ausgangssolen enthält. Sie zeigen, daß trotz der oft sehr geringen Verschiebung, die das Kochen in den abgelagerten Ausgangssolen bewirkt, die Mischungen dieser Sole deutliche oder selbst beträchtliche Anstiege von α und h gegenüber den aus den gleichen ungekochten Solen hergestellten aufweisen. Dieses Verhalten spiegelt sich auch in einer Abnahme der Kolloidäquivalente wieder. Zugleich zeigen sich die insbesondere am h_{max} erkennbaren, zu Bariumplatinaten reaktionsfähigen Platinoxyde der Soloberfläche durch das Kochen außerordentlich, selbst auf mehr als das Doppelte, vermehrt. Diese Vermehrung geht proportional mit dem Zuwachs an aktiven, ionogenen Gruppen oder kann etwas hinter denselben zurück-

³ Eine Ausnahme bildete Sol XV*, das beim Ausfrieren die dem Mittel der h -Werte entsprechenden Titrationszahlen gab und dessen Leitfähigkeit der Gefrierflüssigkeit etwas unter dem berechneten Mittel lag.

bleiben, wie die letzte Kolonne Tabelle 13 am Quotienten der titrierbaren oxydischen zu den ionogenen Gruppen erkennen läßt.

Tabelle 13.
Mischungen von gekochten Solen.

Sol Nr.	K	$\%_{\text{gef}} \cdot 10^5$	$\%_{\text{ber}} \cdot 10^5$	$\frac{\%_{\text{gef}}}{\%_{\text{ber}}}$	$h \cdot 15^5$	$h_2 \cdot 10^5$	$h_{\text{max}} \cdot 10^5$	$\frac{h_{\text{max}} - h_2}{h_2}$
X a	64	2'48	3'20	0'78	8'0	12'4	30'8	4'0
XI a	102	2'48	2'60	0'96	6'5	12'8	34'0	4'5
Mittel	83	2'48	2'90	0'86	7'3	12'6	32'4	4'3
XIII*	62	3'70	3'80	0'97	9'5	12'7	40'2	3'3
XI a	102	2'48	2'60	0'96	6'5	12'8	34'0	4'5
XII a	164	1'65	2'12	0'78	5'3	5'3	28'0	5'8
Mittel	133	2'07	2'36	0'86	5'7	9'0	31'0	5'2
XIV*	93	2'70	3'42	0'79	8'3	8'3	42'0	5'2
X a	64	2'48	3'20	0'78	8'0	12'4	30'8	4'0
XII a	164	1'65	2'12	0'78	5'3	5'3	28'0	5'8
Mittel	114	2'07	2'66	0'78	6'7	8'9	29'4	4'9
XV*	68	4'17	4'16	1'00	10'4	17'2	54'0	4'2

Nach diesen Ergebnissen kann kein Zweifel bestehen, daß die Wechselwirkung der beiden reinen Sole miteinander, auch wenn dieselben einzeln zum Gleichgewicht gekommen sind, noch eine mächtige Verschiebung im Sinne der Bildung von ionogenen Gruppen und von reaktionsfähigen Oxyden an der Teilchenoberfläche bewirkt. Einer weitergehenden Auslegung könnte diese zusätzliche Beschleunigung der Reaktionen in den Oberflächengruppen untereinander und mit dem Medium unter Ausbildung einer neuen Gleichgewichtslage als eine *wechselseitige Katalyse zwischen zwei, trotz des gleichen allgemeinen Bautypus, hinsichtlich der Relationen der Oberflächengruppen verschiedenen Platinsolen* erscheinen.

VIII.

In weiteren Versuchen wurde an einer großen Anzahl unserer hochgereinigten Sole, anschließend an die Edek, sowie an ebensolchen durch sechs Wochen abgelagerten die *Stabilität bei Reduktion mit H_2* geprüft.

Die völlige Befreiung des angewandten, selbsterzeugten Elektrolytwasserstoffs von Verunreinigungen erfolgte nach mannigfachen Versuchen derart, daß er über mit Schwefelsäure befeuchtete Glaswolle, dann durch einen Natronkalkturm und durch drei Waschflaschen mit Leitfähigkeitswasser unter ständiger Kontrolle geleitet wurde.

Nach Einleiten des Wasserstoffs durch 45 Minuten *flockten sämtliche Sole quantitativ aus*. Beim Stehen setzten sie dann vollständig ab. Das auf diese Weise abgeschiedene Gel hatte eine merklich andere Beschaffenheit als das Gefrierkoagel. Es erscheint mehr klumpig und klebt an der Gefäßwand fest, während die Gefrierkoagele unter gewissen Beleuchtungen glitzernde Punkte zeigen können und nie an der Gefäßwand haften. Verschiedenheiten in Aufbau und Beschaffenheit der Koagele bei verschiedenen Arten der Koagulation ohne Zusätze sind zum Beispiel beim reinen Eisenoxydsol (4) beschrieben worden.

Auf der Faradaytagung über Kolloidelektrolyte 1934 hat A. FRUMKIN (6) über Versuche von N. BACH und BALASHEWA berichtet, welche in mit Wasserstoff gesättigtem Wasser Platin zerstäubten und nach der Zerstäubung eine Zeit lang H_2 durchleiteten. FRUMKIN nimmt an, daß unter diesen Umständen die Platinoxyde reduziert sein müssen und die negativ geladenen Sole eine Hydridoberfläche aufweisen. Leider fehlen Angaben über den Platingehalt dieser Sole, welche praktisch die Leitfähigkeit des verwendeten Wassers besaßen ($0,5 \cdot 10^{-6}$ r. O.). Dazu wäre nur zu bemerken, daß bei einem Platingehalt von 20 bis 50 mg/L eine zugehörige H^+ -Ionisation unter Zugrundelegen der von uns ermittelten Kolloidäquivalente sich nicht merkbar in der Leitfähigkeit ausdrücken würde. Die mitgeteilten Angaben lassen nicht einmal mit Sicherheit Reste von oxydischen Verbindungen an der Teilchenoberfläche ausschließen. Daß auch in reinster N-Atmosphäre bei völligem Schutz vor gasförmigem Sauerstoff die oxydischen Sole entstehen, hat PENNYCICK (l. c.) gezeigt und mit dem Hinweis auf den elektrolitischen Ursprung der ionogenen Komplexe im Sinne von PAULIS Lehre begründet. Durch die neueren Untersuchungen von E. PRETSCH und Mitarbeitern (7) ist überdies die Anlagerung von anionischem H, also Auftreten von salzartigen Hydriden bei der Bildung von Metallhydriden durch atomaren Wasserstoff als sehr verbreitet dargetan worden. Von einer völligen Einsicht in diese verwickelten Gleichgewichte sind wir noch weit entfernt, aber die Verwandtschaft zwischen Ursprung der negativen Aufladung einer Platinelektrode in der Wasserstoffatmosphäre und den ionogenen Komplexen auf den Solteilchen könnte eine nähere sein, als es den Anschein hat.

Jedenfalls war es in unseren Versuchen nicht möglich, bei Reduktion der Platin-Hydroxosole mit Wasserstoff auch nur den kleinsten Rest eines stabilen Sols zu gewinnen.

Anschließend möge nur kurz auf gewisse *Unterschiede der Halogeno- und der Hydroxosole des Pt* hingewiesen werden. Es waren schon oben Beobachtungen erwähnt worden, nach denen die Hydroxosole des Platins die stabilere Form darstellen, in welche die Chlorosole mit der Zeit übergehen. Wir haben nun besondere Versuche der Frage der Umwandlung von Hydroxosolen des Platins in Halogenosole gewidmet. Bei diesen wurden HCl und HBr in verschiedenen Konzentrationen zu unseren konzentrierten, reinen Solen zugesetzt. Mittels sorgfältiger konduktometrischer Titrations mit Ag-Salzen wurden jeweils nach einer Stunde, nach 7 und nach 14 Tagen Halogenbestimmungen durchgeführt. Dabei war jedoch nicht die geringste Abnahme der Halogenionen festzustellen. Wie in früheren Untersuchungen (3) gezeigt worden war, verhält sich das Goldsol ganz entgegengesetzt, indem dessen Hydroxosole unter Änderung gewisser typischer Eigenschaften in Halogenosole umgewandelt werden können. Eine Flockung mit Kohlendioxyd, welche bei vielen Hydroxosolen, wie zum Beispiel jenen des Goldes erfolgt, bleibt bei unserem Platinsol aus. In diesen Abweichungen offenbart sich der charakteristische chemische Unterschied der oxydischen Verbindungen der beiden Edelmetalle sowie die verschiedene Wertigkeit der Zentralatome ihrer Komplexionen, Umstände, die in dem bedeutend stärkeren, sauren Charakter der korrespondierenden Verbindungen beim Platin zum Ausdruck kommen.

IX.

Im folgenden versuchen wir abschließend einen allerdings nur vorläufigen *Überblick der chemischen Wandlungen* in unseren Platinsolen zu geben, wie er sich auf Grund der mitgeteilten Beobachtungen annehmen läßt.

Die Platinsole erweisen sich auch in reinem Zustande in fortschreitender Veränderung begriffen, erkennbar an einer Zunahme der Werte, von α , h_{titriert} und der mit Barytlauge reaktionsfähigen Oberflächenoxyde. Mit der Zeit kommen die Werte einem Gleichgewicht nahe, dessen Eintreten durch Kochen beschleunigt werden kann. Diese Veränderungen im Sol betreffen zweierlei Prozesse: 1. Bildung komplexer Platinsäuren aus Oxyden der Teilchenoberfläche unter Anlagerung von Wasser. 2. Ver-

schiebungen im Verhältnis der oxydischen Gruppen auf der Teilchenoberfläche. Wir müssen annehmen, daß primär, wie sich schon aus molekularstatistischen Beziehungen ergibt, vor allem Plautoxyde bei dem Zusammenwirken von elektrischer Zerstäubung mit der gleichzeitigen Elektrolyse gebildet werden. Die Möglichkeit, daß diese, mindestens so lange sie am Platin der Solteilchen haften, als Hydroxyde $\text{Pt}(\text{OH})_2$ bzw. unter Anlagerung von H_2O als $[\text{Pt}(\text{OH})_4]\text{H}_2$ zum Teil beständig sind, wird durch die Erfahrungen an den Platin-Halogenosolen wie auch am Goldsol, das durch eine Aurosäure aufgeladen wird, entschieden nahegelegt. Die fortschreitenden, stabilisierenden Änderungen mit der Zeit oder durch mäßiges Erhitzen weisen gleichfalls auf das primäre Vorhandensein reichlicher Platoverbindungen, welche, ähnlich wie beim Gold, in Platin- und Platinverbindungen dismutieren können. Die Platinioxyde werden einer Wasseranlagerung unter Bildung von komplexer Platinsäure besonders leicht unterliegen und andererseits leichter, etwa durch Ausfrieren vom Platin, ablösbar sein als die demselben in der elektronischen Struktur nächststehenden Platoverbindungen. Daraus würden sich die Ergebnisse in der Gefrierflüssigkeit, die oft nur einen Teil der aufladenden Komplexe des Sols enthält, verstehen lassen. Im Sinne eines vorliegenden Plato-Platin Gleichgewichts scheinen uns eindeutig auch Befunde zu sprechen, nach denen in frisch zerstäubten Solen, aber auch gelegentlich in der Gefrierflüssigkeit von abgelagerten, gereinigten Solen die gefundene Leitfähigkeit erheblich größer ist als die aus dem titrierbaren H^+ berechnete. Die so angezeigte zusätzliche Leitfähigkeit kann in einem Platin-Hydroxosol nur von Platin-Platinaten herrühren.

Die Erfahrung, daß bei genügend langem Kochen an die Stelle des Stabilisierungseffektes durch Bildung aufladender ionogener Komplexe einer Platinsäure eine quantitative Flockung des Sols tritt, spricht für die schließliche irreversible Umwandlung dieser Hydroxosäuren in Oxyhydrate oder noch wasserärmere Oxyde.

Aus dem verwickelten Bild der Prozesse in unseren Platinsolen lassen sich also drei Gruppen von Vorgängen herauschälen:

1. Bildung von Platin-Hydroxogruppen, die unter Anlagerung von H_2O zur Entstehung aufladender Platinsäuren führen.

2. Eine Plato-Platinidismutierung, mit welcher die zeitliche Änderung reaktionsfähiger Gruppen an der Teilchenoberfläche und die Ablösbarkeit derselben zusammenhängen dürfte.

3. Irreversible Umwandlung von Hydroxo- in Oxoformen, welche energische dehydratisierende Einwirkungen begleitet und die Solstabilität vernichtet.

Die OH-Anlagerungs- und Dismutierungsprozesse zeigen die Verschiebbarkeit ihrer Gleichgewichte sehr deutlich bei der Bildung von Mischsolen aus hochgereinigten, für sich allein weitgehend ins Gleichgewicht gekommenen Solen.

Das weitere Studium dieser Verhältnisse wurde mit Rücksicht auf deren Bedeutung für die Katalyse am Institut in Angriff genommen.

Zusammenfassung.

1. Es werden mittels Bestimmungen von α , der konduktometrischen H^+ -Titration mit Natron- und Barytlaug und analogen Messungen in der Gefrierflüssigkeit und am gewaschenen, mit Bariumsalz versetzten Koagel die zeitlichen sowie die durch Kochen bewirkten Veränderungen in frischen, durch Zerstäubung in reinstem Wasser hergestellten, azidoiden Platin-Hydroxosolen studiert und die Beobachtungen von S. W. PENNYQUICK ergänzt. Aus der Diskrepanz von beobachteten und den aus H^+ berechneten Leitfähigkeiten wird in den frischen Solen das Vorhandensein von Platin-Platinaten neben Platinsäuren erschlossen. Mit der Zeit werden die ersteren unter Aufbrauch zu Platinsäuren vollständig verbraucht.

2. Mittels Elektrodekantierung werden zum ersten Male aus den abgelagerten oder gekochten Zerstäubungssolen hochgereinigte, konzentrierte, azidoide Platin-Hydroxosole hergestellt und hinsichtlich ihrer Aufladung, ihrer Kolloidäquivalente und der nicht ionogenen Gruppen an der Teilchenoberfläche analog den Platin-Halogenosolen und den ungereinigten Hydroxosolen charakterisiert.

3. An den gereinigten Platin-Hydroxosolen werden mittels ihrer elektrochemischen Analyse und der ihrer Gefrierflüssigkeiten und Koagele die zeitlichen und die durch Kochen bewirkten Änderungen im Aufbau näher studiert.

4. Es läßt sich zeigen, daß Mischsole aus zwei abgelagerten oder gekochten, reinen, ins Gleichgewicht gekommenen Hydroxo-

solen starke Änderungen in den Gruppen der Teilchenoberfläche durch eine gegenseitige Beeinflussung der verschiedenen Solteilchen erfahren.

5. Durch Reduktion der reinen Platin-Hydroxosole mit H_2 werden dieselben vollständig geflockt.

6. Im Gegensatz zu den Gold-Hydroxosolen lassen sich die Platin-Hydroxosole weder durch Kohlendioxyd flocken, noch durch Halogenwasserstoffsäuren in Halogenosole überführen. Bei längerem Kochen flocken sie vollständig aus.

7. Es werden die für den Aufbau und die Änderungen in den Platin-Hydroxosolen in Betracht kommenden Ergebnisse vom chemischen Gesichtspunkte kurz erörtert und auf ihre Bedeutung für das Verständnis der Platinkatalyse hingewiesen.

Literatur:

1. W. PAULI u. Th. SCHILD, Kolloid-Z. **72** (1935) 165.
2. S. W. PENNYCUICK, J. chem. Soc. London **1928**, 2108; **1929**, 623; Kolloid-Z. **49** (1929) 407; Z. physik. Chem. **148** (1930) 413.
3. PAULI, Naturwiss. **20** (1932) 551 (daselbst ältere Literatur). — PAULI u. ED. RUSSEK, Kolloid-Z. **58** (1932) 22. — PAULI, RUSSEK u. E. BRUNNER, Kolloid-Z. **72** (1935).
4. H. NEURATH u. PAULI, Z. physik. Chem. (A) **163** (1933) 351.
5. EPHRAIM, Anorg. Chem. Dresden (1929) 383.
6. H. FRUMKIN, Trans. Faraday Soc. **31** (1935) 69.
7. E. PIETSCH u. H. LEHL, Kolloid-Z. **68** (1934) 226 (daselbst Literatur).