Die Widerstandsfähigkeit von Platingefäßen gegen heiße Salpetersäure.

Von

GREGORY PAUL BAXTER und FRED LESLIE GROVER.¹

In einer kürzlich erschienenen Arbeit über das Atomgewicht von Selen haben JANNEK und MEYER² die Korrosion von Platin durch heiße Salpetersäure untersucht und haben dabei die erstaunliche Angabe gemacht, daß 10 ccm einer halogenfreien Salpetersäure nach Destillation durch einen Platinkühler beim Verdampfen in einem Platintiegel 0.00228 g nicht flüchtiges Material liefern. Da die genannten Autoren darauf aufmerksam machen, daß bei einer Untersuchung des einen von uns³ Salpetersäure durch Destillation mit einem Platinkühler gereinigt wurde, und da sie daraus den Schluß ziehen, daß die so hergestellte Säure nicht rein war, und weil ferner Salpetersäure in den chemischen Laboratorien von Harvard viele Jahre in dieser Weise gereinigt worden ist, haben wir uns entschlossen, diesen Gegenstand von neuem zu untersuchen, obgleich die Frage bereits mehrfach erwogen und das Reinigungsverfahren sich als ausreichend erwiesen hat.

Bereits RICHARDS⁴ hat Versuche über diese Reaktion ausgeführt und er gibt an, daß eine durch gut gereinigtes Platin destillierte Salpetersäure beim Verdampfen keinen wägbaren Rückstand hinterläßt. Überdies haben RICHARDS und WILLARD⁵ bei einer Untersuchung über die Atomgewichte von Silber, Lithium und Chlor gefunden, daß eine Platinschale bei längerer Behandlung mit konzentrierter Salpetersäure keinen merklichen Gewichtsverlust erleidet.

Unsere Versuche über diese Frage sollen jetzt beschrieben werden. Etwa 800 ccm käufliche, chemisch reine Salpetersäure wurden in einem Kolben von Jenaer Glas mit eingezogenem Hals gebracht, der mit einem Quarkühler versehen war. Die im allge-

¹ Aus dem Manuskript ins Deutsche übertragen von I. KOPPEL-Berlin.

² *Z. anorg. Chem.* **83** (1913), 51.

³ BAXTER and MOORE, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **34** (1912), 1644; *Z. anorg. Chem.* **80** (1913), 185.

⁴ *Proc. Am. Acad.* **26** (1891), 248.

⁵ *Pub. Carn. Inst.* **125**, 17; *Journ. Amer. Chem. Soc.* **32** (1910), 18; *Z. anorg. Chem.* **66**, 247.

meinen für solche Zwecke in diesem Laboratorium¹ benutzten Kühler bestehen aus einem Rohr von Quarz oder Platin von 1 cm Weite, das etwa 5 cm von seinem Ende im rechten Winkel abgebogen ist. Das kurze Ende wird in den zusammengezogenen Hals des Jenaer Kolbens eingeführt, wobei die entstehende lockere Verbindung noch durch kondensierte Flüssigkeit gedichtet wird, so daß die siedende Flüssigkeit von der Verbindungsstelle zurückfließt. Überdies geht die Flüssigkeit, welche sich am Glase kondensiert, in den Kolben zurück und gelangt nicht in den Kühler. Das längere Ende des Rohres von etwa 30 cm ist von einem Wassermantel umgeben und dient so als Kühler. $\frac{2}{3}$ der Salpetersäure wurden abdestilliert und verworfen, da, wie mehrfach in diesem Laboratorium gezeigt wurde, eine derartige Behandlung notwendig ist, um die letzten Spuren von Salzsäure zu entfernen, selbst wenn die ursprüngliche Säure verhältnismäßig rein war.² Sodann wurde der Kühler 5 Minuten mit der Salpetersäure ausgedämpft und hierauf sammelte man 20 ccm des Destillates in einem gewogenen Quarztiegel. Nach langsamer Verdampfung auf einem elektrischen Ofen verblieb kein sichtbarer und wägbarer Rückstand. Während der Verdampfung berührte der Tiegel nur ein sauberes Dreieck aus Platin und war sorgfältig bedeckt. Ein zweiter Versuch führte zu demselben Ergebnis. Diese Beobachtungen sind in völliger Übereinstimmung mit ähnlichen Versuchen von JANNEK und MEYER.

Die reinste Salpetersäure wurde nun in derselben Weise wie vorher — jedoch durch einen Platinkühler — destilliert, der durch dauernden Gebrauch während mehr als 12 Jahre gut vorbehandelt war und in einer großen mit Säure gereinigten Quarzflasche aufgehoben wurde. Nachdem 300 ccm dieser Säure in einem gewogenen Quarztiegel mit allen oben beschriebenen Vorsichtsmaßregeln verdampft worden waren, blieben nur 0.00003 g eines weißen Materiales zurück. Im Gegensatz zu den Angaben von JANNEK und MEYER zeigt dieser Versuch entscheidend, daß aus gut gereinigtem Platin durch heiße konzentrierte Salpetersäure praktisch nichts ausgezogen wird.

Weitere Versuche wurden ausgeführt mit einem alten Platin-

¹ RICHARDS, *Proc. Am. Acad.* **30** (1894), 380. — RICHARDS, WILLARD, *Pub. Carn. Inst.* **125** (1910), 15; *Journ. Amer. Chem. Soc.* **32**, 16; *Z. anorg. Chem.* **66**, 245.

² JANNEK und MEYER geben nicht an, wie die Salzsäure aus ihrer Salpetersäure entfernt wurde.

destillationsapparat vom Gänsehalstypus, der mit einem zweiten Platinkühler versehen war. Das Destillat wurde diesmal jedoch in einer gut vorbehandelten Platinschale von 100 ccm Inhalt und etwa 40 g Gewicht gesammelt, die vorher zweimal durch geschmolzenes Kaliumpyrosulfat und durch Kochen mit Salpetersäure gereinigt worden war. Nachdem 200 ccm des Destillates in dieser Schale trockengedampft waren, blieb ein sehr geringer bräunlicher Rückstand, und die Schale wog 0.00003 g mehr als zuerst. Offenbar ist also keine wesentliche Materialmenge aus dem Kühler aufgenommen worden. Schwache Erhitzung während kurzer Zeit bewirkten, daß Schale und Inhalt einen Gewichtsverlust von 0.00007 g erlitten, d. h. das Gewicht war jetzt 0.00004 g geringer als ursprünglich. Der Rückstand wurde nun durch Erwärmen mit Chlorwasserstoffsäure entfernt, und die Schale gewaschen, getrocknet und schwach geglüht. Durch diese Behandlung entstand ein weiterer Gewichtsverlust von 0.00007 g, so daß der gesamte Gewichtsverlust der Schale 0.00011 g betrug. Ohne Zweifel war ein Teil dieses Verlustes durch Auflösung des Platins in Chlorwasserstoffsäure in Gegenwart von Luft bedingt. Diese Änderungen im Gewicht sind jedoch kaum größer, als der wahrscheinliche Wägungsfehler einer so schweren Schale von dieser Oberfläche ist. Man kann kaum glauben, daß die Salpetersäure eine merkliche Wirkung auf den Destillationsapparat oder die Schale ausgeübt hat.

Der geringe dunkelgefärbte Rückstand, den man bei dem beschriebenen Versuch erhielt, führte uns zu der Vermutung, daß die Schale selbst durch die Salpetersäure angegriffen wäre. Demnach wurden 100 ccm Salpetersäure, die durch einen Quarzkühler destilliert waren, in ihr gesammelt. Derartige Säure ist nachweislich frei von gelösten Verunreinigungen. Man erhielt einen Rückstand, der dem Aussehen nach mit dem früheren übereinstimmte, und die Schale nahm um 0.00003 g zu. Als dieser Rückstand mit sauberem Finger abgerieben und die Schale sorgfältig gewaschen und geglüht wurde, erwies sich ihr Gewicht als 0.00006 g größer als zuerst. Wie bereits hervorgehoben, sind Änderungen des Gewichtes von dieser Größe ohne Bedeutung. Die Tatsache, daß ein ähnlich aussehender Rückstand beim Verdampfen beider Proben der Salpetersäure erhalten wurde, zeigt jedoch, daß die tatsächliche Quelle dieses Rückstandes die Schale und nicht der Kühler war.

Die bei diesen Versuchen verwendete Schale war eine Zeitlang für verschiedene Zwecke benutzt worden, so daß die löslichen Ver-

unreinigungen von der Oberfläche ohne Zweifel sogar vor der Reinigung mit Kaliumpyrosulfat, die wir vor der Ausführung der Versuche anwandten, entfernt waren. Bei Platingefäßen jedoch, die nicht sehr energischen Reinigungsoperationen ausgesetzt werden, ist die Gefahr einer Auflösung von Oberflächenverunreinigungen nicht nur wirklich vorhanden, sondern auch ernsthaft. Z. B. wurden bei einem Versuch 30 ccm Salpetersäure, die durch einen Quarzkühler destilliert waren, in einem neuen Platintiegel verdampft, der lediglich gewaschen und geglüht war. Bei diesem Versuch gewann der Tiegel 0.00030 g. Selbst nachdem er zweimal mit Kaliumpyrosulfat ausgeschmolzen und mit Salpetersäure ausgekocht war, fand man bei drei Wiederholungen des Versuches Zunahmen von 0.00018 g, 0.00002 und 0.00002 g.

In zwei Fällen wurden die Rückstände aus dem Platingeß mit Rhodanid auf Eisen geprüft; doch waren die gefundenen Spuren von Eisen nur so gering, daß sie nicht die kleinen Mengen des Rückstandes erklären konnten.

Es muß darauf hingewiesen werden, daß die Gefahr, die aus Oberflächenverunreinigungen des Platins stammt, bereits seit langem in den Harvard-Laboratorien bekannt ist, und daß neue Platingefäße stets sorgfältig vor dem Gebrauch gereinigt werden, entweder durch Schmelzen mit Pyrosulfat, oder indem man Ammoniumchlorid aus den Gefäßen nach einem Vorschlage von STAS sublimiert, oder indem man beide Verfahren anwendet.

Diese Versuche zeigen zuerst in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von JANNEK und MEYER, daß konzentrierte Salpetersäure, die durch Quarz destilliert ist, keine merkliche Menge einer gelösten Verunreinigung enthält; weiterhin ergibt sich, daß Salpetersäure, die durch gut vorbehandeltes Platin destilliert wurde, denselben Reinheitsgrad besitzt. Die sehr kleinen Rückstände, die man bei den beschriebenen Versuchen beobachtete, stammten ohne Zweifel aus den Platingefäßen, in denen die Verdampfung stattfand, und waren bedingt durch oberflächliche Oxydation basischer Metalle. Die überraschend großen Rückstände, von denen JANNEK und MEYER berichten, sind entweder zurückzuführen auf die Anwendung unreiner Platingefäße oder auf nicht ausreichende Reinigung dieser Gefäße oder schließlich auf Gegenwart von Spuren Chlorwasserstoffsäure in der benutzten Salpetersäure.

Cambridge, Mass., Harvard College, T. Jefferson Coolidge jr. Memorial Laboratory.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. April 1914.